"Materiales a base de grafenos como foto-(electro)catalizadores para la generación de hidrógeno".

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Alejandra Rendón Patiño

Dirigida por:

Prof. Hermenegildo García Gómez

Dra. Ana Primo Arnau

Valencia, junio 2021

D. HERMENEGILDO GARCÍA GÓMEZ, Profesor catedrático de la Universitat Politècnica de València y Dña. ANA PRIMO ARNAU, científica titular en el Instituto de Tecnología Química (UPV-CSIC). CERTIFICAN, que la presente tesis doctoral, titulada: **"Materiales a base de grafenos como foto-(electro)catalizadores para la generación de hidrógeno"**, ha sido desarrollada por ALEJANDRA RENDÓN PATIÑO, en el marco del programa de doctorado de Química Sostenible, bajo su dirección, en el Instituto Universitario Mixto de Tecnología Química (UPV-CSIC) de la Universitat Politècnica de València.

Prof. Hermenegildo García Gómez Dra. Ana Primo Arnau

“Ser un buen científico no es cuestión de género”.

Margarita Salas

Agradecimientos

Aún recuerdo cuando Herme me llamó para informarme de la posibilidad de formar parte de su grupo de investigación y desde entonces, ya han pasado más de cuatro años. En esta etapa de mi vida, que se puede resumir en una gran montaña rusa de emociones, éxitos y fracasos, quería agradecer a todas las personas que han formado parte de ella y que por suerte muchas han entrado para quedarse.

En primer lugar, quería agradecerles a mis dos directores de tesis, Hermenegildo García y Ana Primo. A Herme principalmente agradecerle su tiempo y dedicación. Siempre que he necesitado su ayuda me ha resuelto las dudas e incluso ha sido capaz de planificar mi trabajo de investigación para meses e incluso años en poco más de cinco minutos. También porque siempre nos ha predicado con el ejemplo, demostrando en todo momento su pasión por la investigación. Ha sido realmente un placer poder trabajar con una mente tan brillante.

A Ana Primo, principalmente por ser una pieza clave y complementaria en la dirección de mi tesis. Igualmente agradecerle su capacidad de organizar el trabajo, logrando así maximizar los resultados. También porque siempre ha ejercido como jefa frente a cualquier problema que hayamos podido tener en los laboratorios, garantizando así nuestra seguridad o agilizando nuestro trabajo. Y, por último, porque gracias a su experiencia como científica siempre me ha ayudado a conseguir otros puntos importantes en el doctorado como son la divulgación, la docencia y la estancia internacional, que finalmente gracias a ella pude conseguir.

Por otra parte, quería agradecerle a Antonio Doménech, por permitirme trabajar es sus laboratorios. Es increíble ver como una persona que ha llegado tan alto en el mundo de la ciencia sigue poniendo reacciones electroquímicas y dedica parte de su tiempo a enseñarte todos sus conocimientos en esta área. También agradecerle a Josep Albero, por su gran humor y porque siempre que he necesitado su ayuda en el laboratorio ha estado disponible y dispuesto a explicarme cualquier concepto foto-(electro)químico de forma sencilla. Asimismo, me gustaría agradecer a Jorge Gascon por permitirme realizar la estancia en su centro de investigación (KAUST, Thuwal) a pesar de las limitaciones de la situación actual.

Continuando con los agradecimientos, quiero destacar a mis compañeras de laboratorio Amparo y Esther, que son un pilar fundamental en el grupo. A Amparo porque admiro su versatilidad y su capacidad de resolver problemas de síntesis o catálisis. También por ser tan amable y siempre estar dispuesta ayudarme tanto en el ámbito químico como personal. A Esther porque admiro su optimismo frente a cualquier adversidad. También por ser una persona tan alegre y paciente (tu super poder) incluso cuando digo el yo delante. Siempre seréis para mí una fuente fiable de conocimiento y espero continuar manteniendo esta amistad con vosotras e incluso hacer alguna que otra compra.

Agradecer a mi pareja de la guardia civil (Ana), porque sin ti hubiera sido muy difícil mantener los ánimos. Hemos vivido muchos momentos juntas como el viaje a Marruecos, Bélgica o alguna que otra ruta por la Comunidad Valenciana, pero lo que nunca podré olvidar son las risas y anécdotas que hemos vivido en el laboratorio. Ha sido un

placer colaborar contigo y nunca olvides que eres una persona muy persistente y eficiente.

También agradecer a todos mis compañeros de grupo tanto del laboratorio G3 como el A4 estos cuatro años de convivencia (Abde, Aicha, Sonia, Ferran, Iván, Paula, María, Manu, Alberto, Rubén, Andrés, Lu, Yong, Niu, Jimbao, Horatiu, Rocío, Elena y Pedro). Igualmente, agradecer a mis compañeros del departamento (Cris, Arianna, Herme Jr., Sergio, Belén, Mercedes, Juan Carlos y Andrea).

De las personas de ITQ, quiero agradecerle a Pili por su gran amistad más allá de la química. Por ser mi 2018, por la nochevieja en Copenhague, por los viajes a Murcia, las cenas y rutas con el grupo SUSHI TEAM (Cate, Cris y Carlos) …Hemos compartido tantos buenos momentos que espero y deseo hacernos viejitas juntas. Siempre admiraré tu carisma y lo luchadora que eres. También agradecer a otros compañeros del ITQ con los que me he encontrado al largo de esta etapa (Ferrán, María Tejeda, Andrés, Sebas Javi Ceuta, Mauri, Xisco, Pepemi). Y por último y no menos importante a los gonzaleros (Marcos, Eva, Elena e Iván) que, aunque los conocí más tarde, les he cogido aprecio rápidamente.

Es necesario también dedicar un párrafo al servicio de microscopía donde he pasado casi la mitad del tiempo de mi tesis. En especial quiero destacar el trabajo de Alicia, Ximo y por supuesto de José Luis, que con sus temas de conversación me hacía mucho más amenas las tardes. Además, quiero agradecer el trabajo y el servicio prestado del equipo de taller (Rafa, Oscar, Álvaro, David, Paquito, Javier, Pérez) y caracterización (Miguel, Marta Puche, Dolo, Amparo, Maribel, María

Jesús, Fani, Estrella y Rosa). Particularmente, quiero agradecer a Adelina por su eficiencia y enseñarme a manejar el equipo de Raman.

He de dar también las gracias a mis amigas del pueblo "*Les tombaes*" (Ana, Angela, Carmen, Cinta, Debo, Eva, Helen, Isa, Mireya, Sandra, Vic, Soraya, Lara, Lau, María) por proporcionarme desde el instituto una amistad perenne en el tiempo y llena de buenos recuerdos. En especial, quiero mencionar a Ana y Soraya, por demostrarme que nuestra amistad resiste al tiempo, la distancia y el silencio. Está muy bien vivir en la ciudad, pero la pandemia ha subrayado de nuevo que es todo un privilegio tener tan cerca el lugar que siempre consideraré mi hogar (Almenara), no solo por su paisaje sino también por su gente.

A Paula porque siempre está disponible para escucharme y desde la facultad se ha convertido en una amiga imprescindible. Siempre admiraré tu personalidad y tus ganas de comerte el mundo.

A mi familia, porque a pesar de la distancia me han mostrado su apoyo y siempre han creído en mi capacidad de conseguir todo lo que me proponga.

Finalmente, a Diego porque parte de este logro es gracias a ti. Lo que empezó con una bonita amistad se ha convertido en un nosotros y desde entonces siempre he tenido tu apoyo incondicional incluso a distancia. No será un mundo ideal, pero será un gran comienzo juntos lo que nos espera.

En definitiva, ¡muchos gracias a todos!

Índice

Capítulo 1. Introducción..... 1

1.1. El grafeno..... 3
1.2. Defectos del grafeno..... 5
1.3. Propiedades del grafeno..... 10
1.4. Defectos y catálisis..... 12
1.5. Técnicas de preparación de grafeno y materiales relacionados..... 18
1.5.1. Técnicas de abajo a arriba..... 18
1.5.2. Técnicas de arriba a abajo..... 21
1.6. Heterouniones de grafeno..... 31
1.7. Técnicas de caracterización de grafeno y nanomateriales 2D..... 36
1.8. Referencias..... 43

Capítulo 2. Objetivos..... 59

Capítulo 3. Películas y esponjas 3D de grafeno utilizando poliestireno como precursor..... 65

3.1. Introducción..... 67
3.2. Resultados y discusión..... 70
3.2.1. Películas de grafeno..... 70
3.2.2. Esponjas de grafeno..... 82
3.3. Conclusiones..... 84
3.4. Referencias..... 85

Capítulo 4. Heterouniones de grafeno y nitruro de boro en configuración de superestructura como películas de gran área (cm x cm) o como polvos (gramos)..... 91

4.1. Introducción..... 93
4.2. Resultados y discusión..... 96
4.3. Actividad electrocatalítica..... 110
4.4. Conclusiones..... 113
4.5. Referencias..... 114

Capítulo 5. Mejora en la actividad electrocatalítica de heterouniones de grafeno y sulfuro de molibdeno como consecuencia de la configuración en superestructura..... 121

5.1. Introducción..... 123
5.2. Resultados y discusión..... 125
5.3. Actividad electrocatalítica..... 134
5.4. Conclusiones..... 138
5.5. Referencias..... 139

Capítulo 6. Síntesis sin agente plantilla de carbones grafíticos 3D ultramicroporosos y su uso como catalizadores de oxidación..... 145

6.1. Introducción..... 147
6.2. Resultados y discusión..... 150
6.3. Actividad catalítica..... 160
6.4. Cálculos teóricos..... 167

6.5. Conclusiones..... 172
6.6. Referencias..... 174

Capítulo 7. Actividad fotocatalítica en la ruptura de la molécula de agua de carbones grafíticos microporosos dopados con nitrógeno..... 179

7.1. Introducción..... 181
7.2. Resultados y discusión..... 183
7.3. Actividad catalítica..... 189
7.4. Conclusiones..... 202
7.5. Referencias..... 203

Capítulo 8. Sección experimental..... 207

8.1. Síntesis de materiales..... 209
8.1.1. Preparación de películas de grafeno a partir de poliestireno..... 209
8.1.2. Preparación de esferas de sílice..... 209
8.1.3. Preparación de esponjas de grafeno..... 210
8.1.4. Exfoliación de nitruro de boro..... 210
8.1.5. Preparación de películas de la heterounión grafeno y nitruro de boro..... 211
8.1.6. Exfoliación de sulfuro de molibdeno..... 211
8.1.7. Preparación de películas de la heterounión grafeno y sulfuro de molibdeno en configuración de superestructura y aleatoria..... 212

8.1.8. Preparación de carbono grafítico 3D ultramicroporoso..... 212
8.1.9. Preparación de carbono grafítico 3D ultramicroporoso dopado con nitrógeno..... 212
8.2. Medidas de actividad foto-(electro)catalíticas..... 213
8.2.1. Medidas electroquímicas para las láminas de grafeno de poliestireno y las heterouniones de G-BN en configuración de superestructura..... 213
8.2.2. Medidas electroquímicas para las heterouniones G-MoS_2 en configuración de superestructura..... 214
8.2.3. Oxidación aeróbica de alcoholes empleando G_{CD} como catalizador..... 215
8.2.4. Procedimiento general para la reacción de ruptura fotocatalítica del agua utilizando (N)$G_{\alpha CD}$ como catalizador..... 215
8.3. Técnicas de caracterización..... 216
8.3.1. Microscopía de fuerza atómica y efecto túnel..... 217
8.3.2. Espectroscopía Raman..... 217
8.3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X..... 217
8.3.4. Espectroscopía UV-Visible..... 218
8.3.5. Difracción de Rayos X..... 219
8.3.6. Análisis termogravimétrico..... 219
8.3.7. Análisis elemental por combustión..... 220
8.3.8. Isotermas de adsorción de gases..... 220
8.3.9. Microscopía electrónica de transmisión..... 220
8.3.10. Microscopía electrónica de barrido..... 221
8.4. Otros procedimientos..... 221
8.4.1. Métodos computacionales para G_{CD}..... 221

8.4.2. Fotodeposición de Pt..... 222
8.4.3. Cálculo de la banda de valencia..... 223
8.5. Referencias..... 223

Capítulo 9. Conclusiones..... 225

Resúmenes de la tesis..... 231

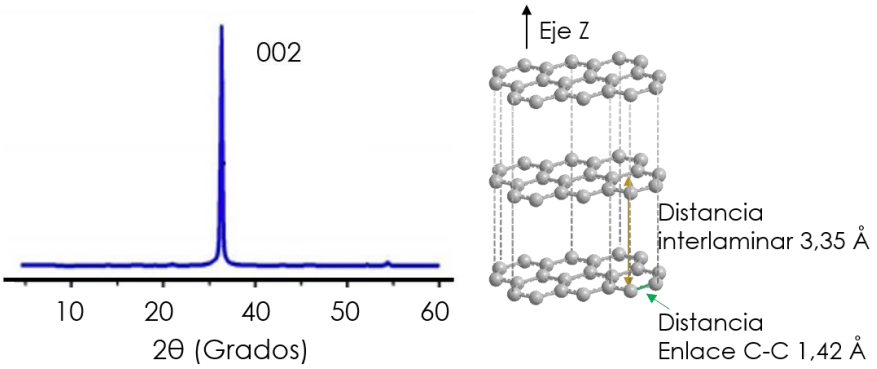
Lista de publicaciones..... 239

CAPÍTULO 1

1. Introducción

1.1. EL GRAFENO

Desde principios del siglo XX, con el desarrollo de técnicas de difracción de rayos X por Von Laue y William Henry Bragg, se sabe que el grafito posee una estructura constituida por láminas de carbono ordenadas y apiladas perfectamente.[1,2] El Esquema 1.1 muestra un difractograma de rayos X de grafito y el modelo de estructura correspondiente, donde se observan las láminas de grafeno apiladas una sobre otra. De hecho, cabe mencionar que el grafito pirolítico obtenido a altas temperaturas es considerado como uno de los patrones en rayos X para calibrar los sistemas de detección.



Esquema 1.1. Difractograma de rayos X del grafito altamente cristalino y modelo de la estructura del grafito.

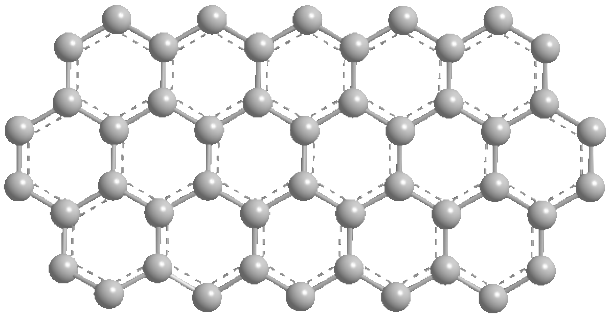
Estas láminas constitutivas de grafito fueron denominadas grafeno, indicando que forman parte del grafito y que posee una estructura análoga a la de compuestos aromáticos condensados.[3] A pesar de que el grafeno era por tanto conocido desde 1905 no fue hasta un siglo después cuando se aisló y se estudiaron sus propiedades de transporte electrónico como monoláminas. Estos experimentos publicados en el

2004 por Andre Geim y su doctorando Konstantin Novoselov,[4–6] valieron en el 2010 para la obtención del premio Nobel de Física por "*haber contribuido al descubrimiento del vasto territorio de materiales 2D y al estudio de sus propiedades*", según indica la academia sueca de ciencias en el anuncio de la concesión de este galardón (ver Figura 1.1).

Figura 1.1. Fotografías de Andre Geim y Konstatin Novoselov, galardonados en el año 2010 con el premio Nobel de Física.

Así el grafeno se define como una lámina de un átomo de espesor de carbono constituida por un número indefinido de átomos de carbono con hibridación sp^2 y geometría hexagonal. El espesor de una monolámina de grafeno es por tanto la dimensión de un átomo de carbono sp^2 (0,34 nm) y corresponde con el límite físico para el espesor de cualquier material, debido a que las dimensiones laterales del mismo pueden ser infinitas. Es por ello, que el grafeno es considerado

el modelo físico más adecuado para una superficie matemática ideal y a este tipo de materiales se les denomina 2D, indicando que solo tienen dos dimensiones, ancho y largo, puesto que la tercera dimensión correspondiente con la altura es cero. [5]



Esquema 1.2. Estructura ideal del grafeno hexagonal monolámina.

1.2. DEFECTOS DEL GRAFENO

Frente a esta estructura del grafeno ideal existen multitud de materiales de carbono que, de una manera o de otra, se apartan de la estructura ideal y que en general se denominan grafenos con defectos.[7–9]

Un tipo de defectos puede ser la ausencia de un átomo de carbono en una posición determinada. A dicho defecto se le denomina vacante monoatómica y los modelos teóricos indican que los anillos de seis miembros alrededor del defecto se reorganizan dando lugar a anillos con un número de carbonos diferente a seis.[10,11] Este defecto ha sido observado mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, de sus siglas en inglés *"Transmission Electron Microscopy"*). Además de la vacante de un único átomo de carbono puede ocurrir la vacante de dos átomos contiguos dando lugar a otro tipo de defectos que pueden incorporar una molécula de hidrógeno a su través (Figura 1.2).[12–14]

También son posibles los defectos por la reordenación de dos anillos de seis miembros contiguos para dar lugar a anillos de cinco y siete átomos de carbono. Este tipo de defecto denominado de Stone-Wale puede imaginarse como proveniente del giro de dos átomos de carbono alrededor de un eje.[15–17]

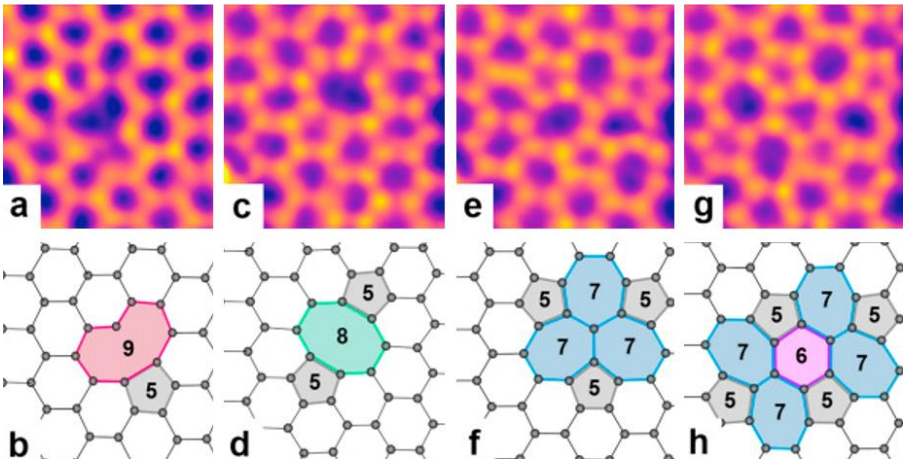
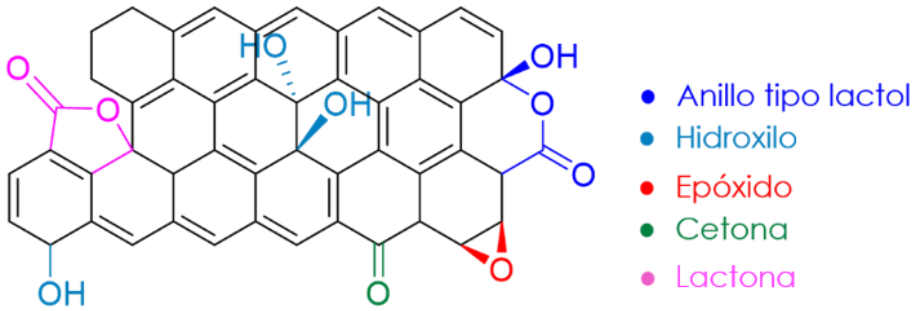


Figura 1.2. (a, c, e y g) Imágenes de diferentes configuraciones de vacantes de grafeno tomadas con un microscopio de electrones de transmisión con corrector de aberración (TEAM de sus siglas en inglés "*Transmission Electron Aberration- Corrected Microscope*"). (b, d, f y h) Modelos correspondientes a las imágenes superiores calculadas mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT, de sus siglas en inglés *"Density Functional Theory"*).

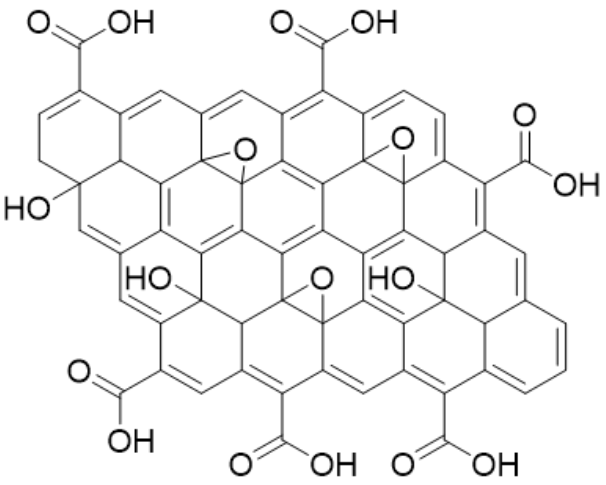
Otros defectos posibles derivan de la presencia de elementos diferentes al carbono. Cuando el porcentaje de estos elementos es bajo, típicamente menor del 10 %, este defecto se denota como "dopaje" indicando que se ha reemplazado en la red átomos de carbono por otro elemento.[18–20] Es de especial interés en la presente tesis doctoral la presencia de oxígeno y nitrógeno como elementos dopantes y codopantes.

Estos heteroátomos unidos a la lámina de grafeno pueden presentar diferente coordinación y por lo tanto es posible distinguir para cada situación diferentes tipos de defectos. Así por ejemplo el oxígeno puede estar unido a dos carbonos (función éter y epóxido), a un carbono y un hidrógeno (función hidroxilo) o dos oxígenos pueden estar unidos sobre el mismo carbono (función ácido carboxílico).[21] El Esquema 1.3 muestra algunos de los posibles grupos oxigenados que pueden presentarse sobre estructuras de grafeno con defectos.



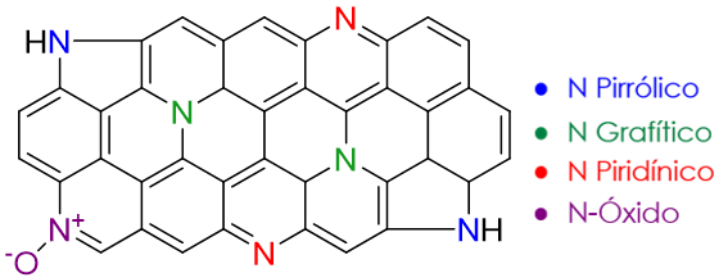
Esquema 1.3. Modelo de un grafeno con defectos conteniendo distintos grupos funcionales oxigenados.

Un caso límite de material 2D constituido por carbono y oxígeno es el óxido de grafeno donde el contenido de oxígeno es tan elevado que puede estar presente en un porcentaje igual o incluso superior al del carbono. El Esquema 1.4 muestra la estructura de óxido de grafeno conocida como el modelo Lerf-Klinowski y que está de acuerdo con los datos espectroscópicos y analíticos para este material.[22] Comentaremos más adelante la forma de preparación y el interés del óxido de grafeno cuando resumamos las formas de preparación de los diferentes materiales grafénicos.



Esquema 1.4. Modelo Lerf-Klinowski para la estructura del óxido de grafeno.

El nitrógeno puede también ser un elemento dopante y puede presentar esferas de coordinación análogas a la piridina, el pirrol o puede sustituir isomórficamente a un carbono en el grafeno (nitrógeno grafítico). Tanto el nitrógeno piridínico como pirrólico se encuentran en posiciones terminales diferenciándose ambos en que el nitrógeno se encuentra en un anillo de seis contribuyendo a la nube π con un electrón, caso del nitrógeno piridínico, o en un anillo de cinco miembros contribuyendo a la nube π con dos electrones, caso del nitrógeno pirrólico. En el nitrógeno grafítico, debido a la tetravalencia del carbono con hibridación sp^2, el nitrógeno presenta una carga positiva que disminuye la densidad electrónica de los carbonos vecinos. Además, cuando existen simultáneamente nitrógeno y oxígeno como agentes codopantes se puede dar un cuarto tipo de coordinación para nitrógeno donde este elemento se haya unido al oxígeno formando una estructura similar a la de N-óxido de piridina.[23] El Esquema 1.5 muestra los cuatro tipos de nitrógeno dopante.



Esquema 1.5. Modelo de un grafeno defectuoso conteniendo los cuatro grupos funcionales nitrogenados.

Otros elementos dopantes que también han sido descritos en el grafeno son el boro, el azufre, el fósforo y los halógenos.[24–26] En el caso del boro, fósforo y azufre la oxofilicidad de estos elementos motiva que generalmente presenten también oxígeno como agente codopante, generalmente coordinado al heteroátomo.

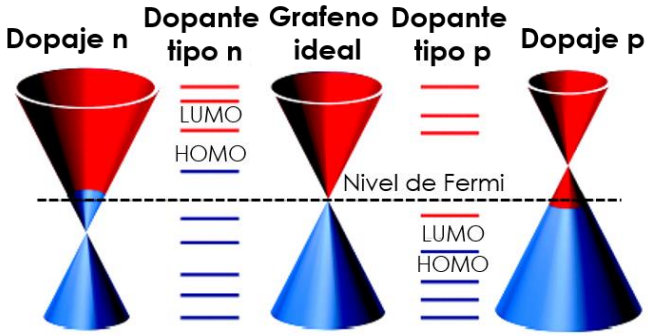
Como se ha descrito anteriormente, el grafeno es una monolámina de átomos de carbono mientras que el grafito es un material constituido por el apilamiento de un número indefinido de estas láminas. El apilamiento de dos láminas de grafeno es también considerado como un defecto posible en el grafeno.[27] Debido a la densidad electrónica en la cara superior e inferior del grafeno, dos láminas de este material interaccionan fuertemente por interacciones π-π, por lo que existe una tendencia del grafeno a sufrir apilamiento y es el responsable de la deformación de la estructura de grafito. La terminología habitual distingue entre grafeno de una única lamina y grafeno con apilamiento de varias láminas hasta materiales grafíticos. La transición entre grafeno multilámina y materiales grafíticos tiene lugar cuando ya no es posible contar el número de láminas de los materiales de grafeno.

1.3. PROPIEDADES DEL GRAFENO

El grafeno ideal presenta propiedades únicas, en especial por lo que se refiere la movilidad electrónica, conductividad eléctrica y transparencia óptica. Estas propiedades son sumamente sensibles a la presencia de defectos e incluso a la naturaleza del medio en el que se encuentra la lámina de grafeno.[28] Así en los estudios iniciales, Geim y Novoselov describieron que la lámina de grafeno obtenida por exfoliación manual del grafito es el material que presenta mayor mayor velocidad de transporte electrónico. Se han descrito valores de 10000 $cm^2/V{\cdot}s$, lo que viene a significar que al aplicar una diferencia de potencial de un voltio sobre una lámina de grafeno un electrón se podría mover sobre una superficie de 10000 cm^2 en un segundo.[6] Esta movilidad electrónica tiene implicaciones en el proceso de alta frecuencia relacionado con la transmisión de datos, así el grafeno sería un material 2D donde los electrones podrían modificar su dirección en la frecuencia de los GHz, es decir, que en un segundo podrían alterar la dirección de su movimiento 10^{12} veces. Esto permitiría transmitir datos e información a esta velocidad, posibilitando el desarrollo de sistemas con una velocidad y rapidez un millón de veces superior a los sistemas actuales. Otra propiedad relacionada es la conductividad eléctrica del grafeno, que supera a muchos metales como por ejemplo el cobre. Además, el grafeno es totalmente transparente en la región completa del Ultravioleta-Visible (UV-Vis) por lo que no es perceptible al ojo humano.[29]

Como se ha indicado anteriormente, estas propiedades del grafeno ideal se deterioran sensiblemente cuando existen defectos en la estructura. La presencia de defectos disminuye considerablemente la movilidad electrónica, la conductividad y la respuesta del material a

altas frecuencias. Esto implica que, si se persigue conseguir materiales grafénicos para aplicaciones relacionadas con estas propiedades, se deben emplear muestras de grafeno de alta calidad. Sin embargo, existen otros mucho tipos de propiedades tales como propiedades mecánicas relacionadas con la resistencia y la elasticidad que también son compartidas por otros materiales grafénicos, incluso los grafenos con una notable densidad de defectos.[30] Así el grafeno presenta una alta tenacidad, resistencia a la ruptura y elevada elasticidad siendo posible tencionar las láminas sin que se produzca ruptura al aplicar fuerzas y recuperando las dimensiones originales cuando estas cesan.[31]



Esquema 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.

Una propiedad física de relevancia en la presente tesis doctoral, que se produce en presencia de defectos en la estructura de grafeno ideal, es la semiconductividad.[32,33] Se ha descrito que el grafeno ideal es un semiconductor con un ancho de banda igual a cero por lo que presenta conductividad metálica. El Esquema 1.6 ilustra esta situación para el grafeno ideal, donde el punto de máxima energía para la banda de valencia corresponde con el punto de mínima energía para la banda de conducción. La presencia de defectos en el grafeno ideal determina que

se genera una separación entre las bandas de conducción y de valencia que dejan de tocarse en un punto. Esta separación aumenta a medida que la densidad de defectos sobre la lámina de grafeno aumenta.

Como se ha comentado anteriormente, un tipo de material límite de la estructura de grafeno con defectos sería el óxido de grafeno. Así, mientras que el grafeno ideal sería un conductor eléctrico, el óxido de grafeno tiene un comportamiento semiconductor y las medidas de conductividad eléctrica en este material en condiciones normales muestran una elevada resistencia.[34] Esta semiconductividad permite que existan saltos electrónicos desde la banda de valencia a la banda de conducción. Estos saltos electrónicos se promueven por absorción de fotones con energía igual o superior a la energía del ancho de banda y esta transición electrónica se refleja en los espectros de absorción de UV-Vis. Así, mientras que el grafeno ideal es prácticamente transparente en toda la región UV-Vis, la presencia de defectos se traduce en la aparición de una banda de absorción en el espectro óptico cuya posición depende del ancho de banda.[35] En el caso comentado del óxido de grafeno y dada su altísima densidad de defectos, el máximo de absorción en la banda correspondiente al salto electrónico entre los niveles de conducción y valencia aparece a 310 nm. En la presente tesis doctoral se va a describir en el Capítulo 7 la preparación de carbonos microporosos con defectos que poseen un ancho de banda de 2,9 eV que también se refleja en el espectro de absorción UV-vis.

1.4. DEFECTOS Y CATÁLISIS

Mientras que el grafeno ideal no presenta actividad catalítica conocida, la introducción de defectos sobre la lámina del grafeno permite la creación de centros activos. Estos centros pueden presentar

actividad catalítica al interaccionar con sustratos y reactivos, disminuyendo la energía de activación para la reacción entre ellos.[36] En este campo, un trabajo publicó en el año 2010 por Christopher W. Bielawski y colaboradores, escribió que el óxido de grafeno era un catalizador capaz de promover la oxidación aeróbica de alcoholes. [37] Este trabajo se considera como el inicio de una línea de investigación denominada *"carbocatálisis"*, dentro de una área más amplia de la catálisis heterogénea denominada catalizadores no metálicos.

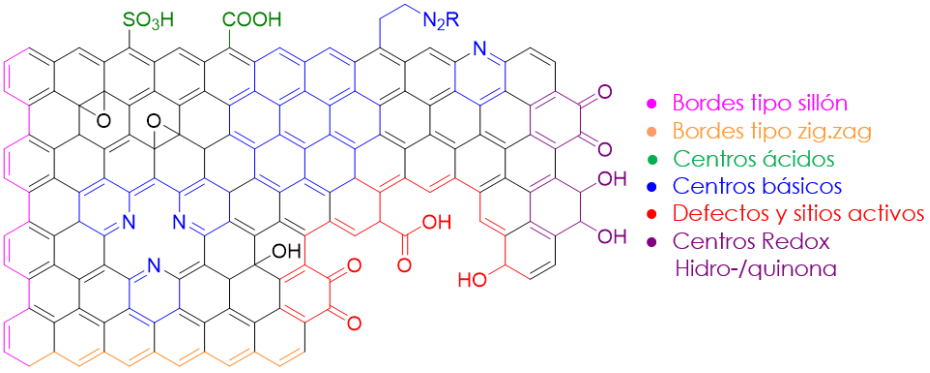
La catálisis heterogénea está dominada por el empleo de metales de transición, muchos de los cuales son metales preciosos de elevado costo tales como Rh, Pt, Ir y Pd, o de los cuales existen escasos recursos y que se incluyen dentro de los materiales críticos tales como el Co, Ta, Re, Ru entre otros.[38,39] Así por ejemplo el coltán es un mineral que se extrae casi exclusivamente en minas de la República del Congo y del cual se extrae el tántalo necesario para la fabricación de dispositivos electrónicos.[40] Igualmente, el renio procede casi exclusivamente de minas en Sudáfrica y se emplea en el diseño de turbinas y motores para naves aeroespaciales.[41]

Con el aumento de la sobrepoblación y la escasez de recursos, todas las actividades económicas se han dirigido hacia una mayor sostenibilidad y benignidad con el medio ambiente. También la química inició en 1990, con los principios de la química verde enunciados por Paul Anastás y Mary. M. Kirchhoff, un camino hacia la sostenibilidad y protección del medio ambiente.[42]

La catálisis es una disciplina clave en la sostenibilidad puesto que aumenta la conversión de sustratos y disminuye la formación de subproductos, mejorando la eficiencia de los procesos químicos. Sin

embargo, los catalizadores pueden contener metales críticos o preciosos. Por ello, una conclusión lógica sería el desarrollar catalizadores que o bien utilicen mejor y más eficientemente los metales que contienen o incluso que no contengan metales en su composición.[20,43]

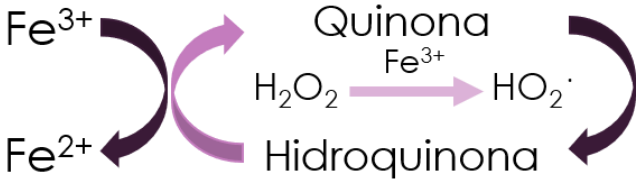
En este contexto, el estudio de Christopher W. Bielawski utilizando óxido de grafeno constituyó un hito, puesto que hasta ese momento los catalizadores de oxidación eran metales de transición.[37] Siguiendo estas líneas de investigación nuestro grupo fue de los primeros en demostrar que carbocatalizadores derivados de grafeno pueden contener centros activos capaces de promover la reacción de Fenton típica de metales tales como Co, Cu y Fe y reacciones de hidrogenación. [44] El Esquema 1.7 ilustra los centro que pueden estar presentes en materiales grafénicos y que pueden exhibir actividad catalítica semejante a los metales.



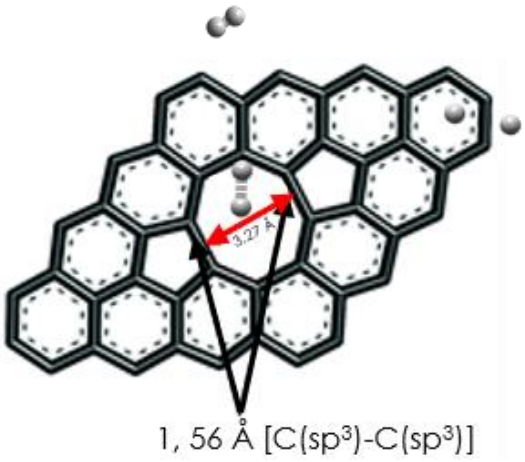
Esquema 1.7. Tipos de defectos que se pueden encontrar en el grafeno que pueden presentar actividad semejante a los metales.

Así como puede verse en el Esquema 1.7, carbonilos conjugados con dobles enlaces con estructura análoga a las quinonas o semiquinonas pueden promover la reacción de Fenton. Para ello, el potencial redox

del centro del tipo quinona en el grafeno debe ser intermedio al de los pares O_2/H_2O_2 (0,682 V) y O_2/H_2O (1,77 V). De esta manera sufriendo de forma reversible la transformación de quinona a hidroquinona el centro de grafeno promueve la generación de radicales hidroxilo característicos de la reacción de Fenton y posteriormente se recuperan mediante reducción por H_2O_2.[46] El Esquema 1.8 ilustra el mecanismo catalítico de la reacción de Fenton promovida por subunidades con estructura del tipo quinona/hidroquinona.



Esquema 1.8. Esquema simplificado de la reacción Fenton promovida por grupos quinona/hidroquinona.



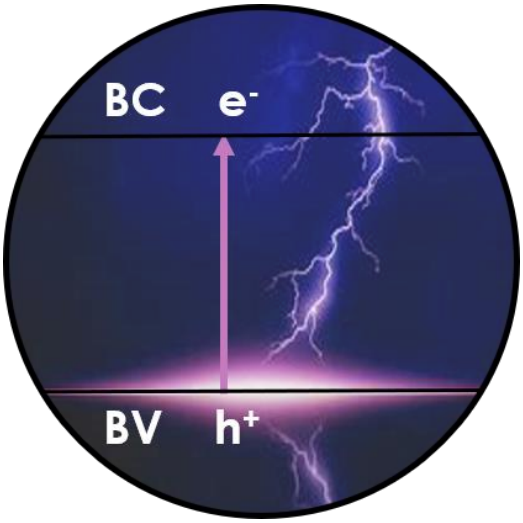
Esquema 1.9. Modelo resultante para el grafeno divacante optimizado en el nivel de teoría PBE0/6-31G y la activación de la molécula de H_2.

De forma análoga cálculos teóricos de nuestro grupo han mostrado que las vacantes de dos átomos de carbono pueden activar a la molécula de hidrógeno.[45] A media que se aproxima esta molécula hacia la vacante sufre una debilitación del enlace H–H que de acuerdo con los cálculos es máxima cuando uno de los átomos ha atravesado la lámina con lo que se podría producir la ruptura del enlace H–H. El Esquema 1.9 ilustra la activación de H_2 por vacantes atómicas en la lámina de grafeno.

Asimismo, la presencia de heteroátomos con propiedades catalíticas en electroquímica tales como nitrógeno, fósforo y azufre favorecen reacciones de evolución de hidrógeno (HER de su siglas en inglés "*Hidrogen Revolution Reaction"*) y evolución de oxígeno (OER de sus siglas en inglés "*Oxygen Evolution Reaction"*), así como las reacciones de reducción de oxígeno (ORR de sus siglas en inglés "*Oxygen Reduction Reaction"*), entre otras.[47–49] Estas reacciones son de suma importancia en el contexto de las nuevas energías renovables y la posibilidad de disponer de energía eléctrica a partir de aerogeneradores y de paneles fotovoltaicos. Además, estas reacciones juegan un papel clave en las pilas de combustible donde la oxidación de compuestos químicos como hidrógeno, metanol e hidrocarburos genera energía eléctrica con una mayor eficiencia en la conversión que la obtenida con energía térmica basándose en el ciclo de Carnot, que es aproximadamente del 30 %.[50–52]

Además de la catálisis térmica y la electrocatálisis, los materiales derivados del grafeno también presentan actividad fotocatalítica donde la energía de los fotones es absorbida por el material, produciéndose un estado se separación de cargas electrón-hueco.[53–55] Así, este estado de separación de cargas puede ocasionar reacciones de reducción u

oxidación. El Esquema 1.10 ilustra el proceso fotoquímico de separación de cargas en un semiconductor.



Esquema 1.10. Proceso fotoquímico de separación de carga en un semiconductor. Un salto de un electrón desde la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) promovido por la absorción de un fotón.

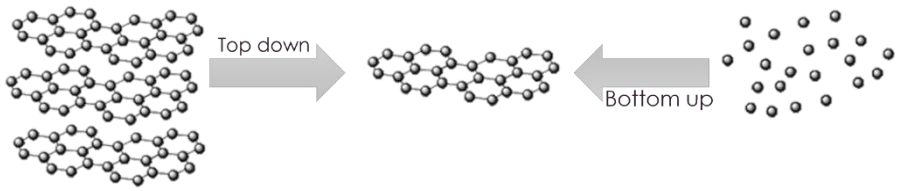
En la presente tesis doctoral se describirán reacciones electrocatalíticas OER-ORR mediante el empleo de materiales basados en grafeno (G Capítulo 3), grafeno y nitruro de boro (G-BN; Capítulo 4) y grafeno y sulfuro de molibdeno (G-MoS_2; Capítulo 5). Además, se describirá otros materiales grafíticos, cuyas paredes están constituidas por unas pocas láminas de grafeno y que promueven reacciones de oxidación aeróbica del alcohol bencílico, proporcionando cálculos teóricos que avalan la influencia de la porosidad en esta activación del oxígeno molecular (Capítulo 6). Por otra parte, se describirá la actividad fotocatalítica de la ruptura de la molécula de agua empleando estos mismos materiales grafíticos porosos dopados con nitrógeno (Capítulo 7). Por consiguiente, los trabajos de la presente tesis doctoral

se pueden enmarcar dentro del estudio y aplicación de materiales grafénicos con defectos en catálisis libres de metales.

Para ello, la siguiente tesis doctoral parte de la capacidad del grupo de preparar una amplia diversidad de materiales grafénicos mediante un método original desarrollado en este grupo.[55–57] En la sección siguiente se describirán brevemente formas de preparación de grafenos y cómo estos procedimientos se reflejan en los defectos que resultan en el material grafénico obtenido.

1.5. TÉCNICAS DE PREPARACIÓN DE GRAFENO Y MATERIALES RELACIONADOS.

Los métodos de preparación de grafenos se pueden clasificar en dos grupos, bien de abajo a arriba (*bottom up*) o de arriba a abajo (*top down*). El Esquema 1.11 resume las principales formas de obtención de grafenos y derivados.

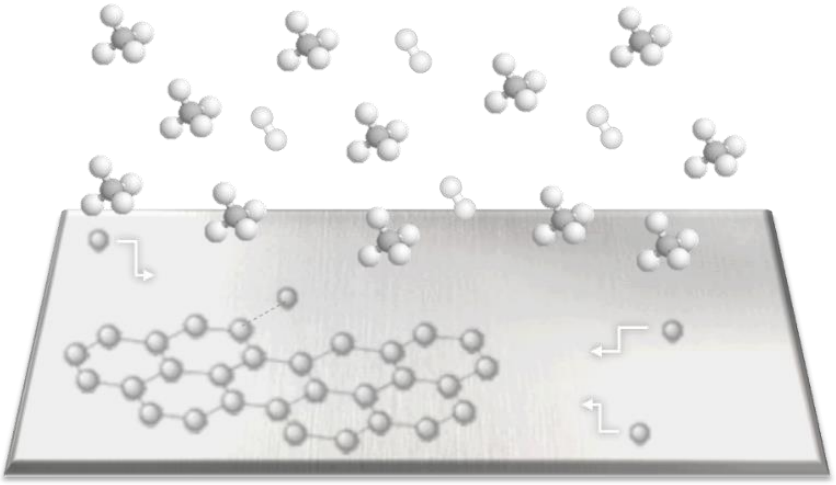


Esquema 1.11. Esquema de las dos estrategias generales, top-down y bottom-up, para la preparación de grafenos y derivados.

1.5.1. Técnicas de abajo a arriba

Entre las formas de abajo a arriba más habituales destaca la deposición química al vapor (CVD de sus siglas en inglés "*Chemical Vapor Deposition*").[58–60] Esta técnica se basa en la actividad catalítica deshidrogenante de ciertos metales, especialmente cobre y níquel. Así el proceso de CVD comienza con el tratamiento de las superficies de los

metales a temperatura elevada con hidrógeno, lo que origina la desaparición de cualquier posible resto de óxido original y la exposición de las caras metálicas libres de defectos. Tras la limpieza de los óxidos superficiales, estos se someten en la cámara a una temperatura en torno a 1500 ºC, con un presión reducida y una fuente de carbono, siendo metano una de las más habituales. Las moléculas de metano en contacto con la superficie del níquel o cobre a temperaturas superiores a los 1500 ºC sufren descomposición en H_2 y carbono como residuo. Si este proceso es lo suficientemente lento, debido a la presión parcial del metano, se van depositando sobre el metal átomos de carbono aislados, los cuales pueden ir uniéndose con los vecinos a medida que la reacción avanza. El Esquema 1.12 muestra el mecanismo de formación de grafeno en las condiciones de CVD.

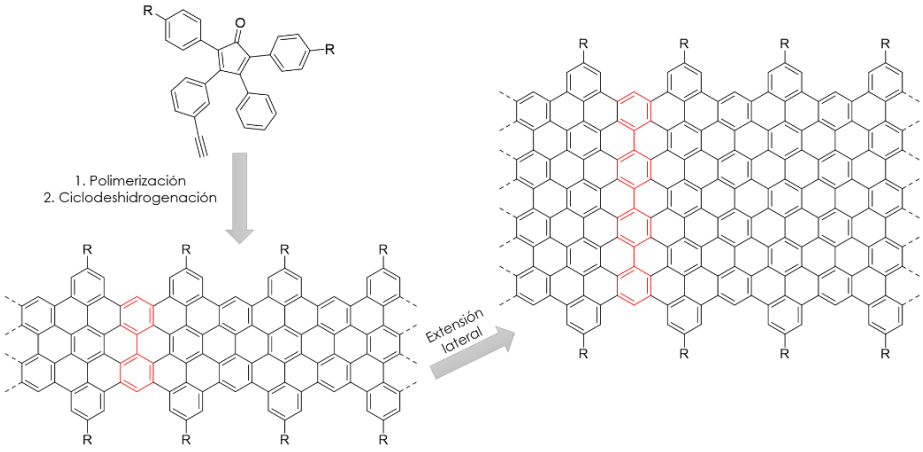


Esquema 1.12. Procedimiento de formación de grafeno por la técnica de CVD.

Los tamaños atómicos del Ni y Cu, vecinos en el sistema periódico, permiten que cada átomo metálico superficial se rodee hasta de seis átomos de carbono formando una disposición hexagonal que acaba dando la lámina de grafeno. Las caras 111 del cobre y níquel son las

termodinámicamente más estables y son las que coinciden con la estructura hexagonal del grafeno. La disposición monocapa de grafeno se consigue de forma espontánea debido a que los átomos metálicos actúan como catalizadores y cuando estos se encuentran cubiertos por la primera capa de carbono pierden esta actividad. Por tanto, la selección del cobre y el níquel como los más adecuados entre todos los metales se debe a su actividad catalítica deshidrogenante, su tamaño de red que coincide con el grafeno, su falta de reactividad con el carbono, ya que no forman carburos metálicos, y la baja solubilidad del carbono que no penetra en la estructura metálica.

Otras metodologías de abajo a arriba, son las desarrolladas por Müllen y colaboradores,[61,62] donde compuestos aromáticos policíclicos sufren condensación formando ciclos de mayor tamaño tendiendo hacia láminas de grafeno. El Esquema 1.13 ilustra esa aproximación de abajo a arriba.

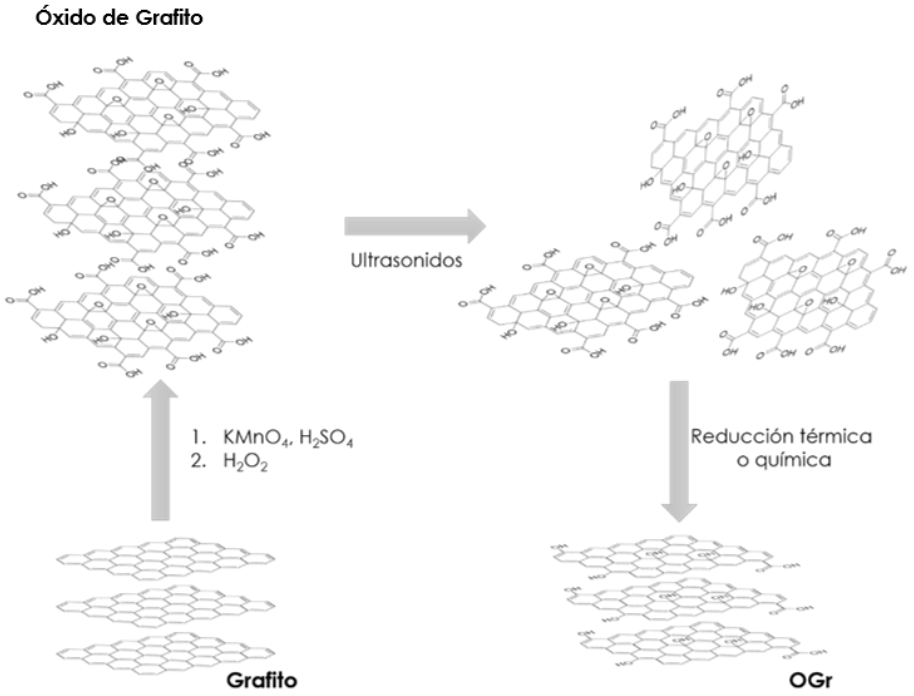


Esquema 1.13. Ejemplo de la técnica de formación de estructuras grafénicas por condensación de compuestos orgánicos aromáticos.

1.5.2. Técnicas de arriba a abajo

Como se ha indicado anteriormente al principio de esta introducción, Geim y Novoselov partieron de grafito y procedieron a su deslaminación manual utilizando una cinta adhesiva.[6] El material preparado de esta manera es de gran calidad, pero el procedimiento de obtención es sumamente tedioso y solo permite disponer de cantidades ínfimas de grafeno. Además, la exfoliación directa mediante métodos físicos del grafito es sumamente difícil debido a la elevada energía de *Van der Waals* entre las láminas.[63–65] Así la exfoliación de grafito con diferentes disolventes viscosos no produce casi rendimiento, incluso utilizando tratamientos con ultrasonidos en presencia de surfactantes y agentes dispersantes en los que se produce una deslaminación con una eficiencia inferior al 0,1 % en peso. Asimismo, los surfactantes y agentes exfoliantes interaccionan fuertemente con el grafeno lo que influye en las posibles propiedades de estos materiales.

Una alternativa que es ampliamente utilizada y que es capaz de producir gramos de materiales grafénicos se basa en la transformación de grafito en óxido de grafito, la posterior deslaminación del óxido de grafito a óxido de grafeno y su posterior reducción química. El proceso se ilustra en el Esquema 1.14. En 1958, William S. Hummers y Richard E. Offeman describieron un tratamiento de oxidación química del grafito mediante el empleo de permanganato en medio fuertemente ácido conteniendo sulfúrico y nítrico.[66] Esta oxidación química debe efectuarse a 0 ºC puesto que de otra manera se puede producir una explosión. Cabe recordar que la pólvora se basa en la explosión de carbono mediante oxidación con nitratos y azufre.



Esquema 1.14. Procedimiento empleado para la exfoliación de grafito para obtener Óxido de grafeno.

La oxidación del grafito da lugar a un material también laminar con un contenido en oxígeno próximo al 50 % en peso y que se denomina óxido de grafito. En este material las láminas de grafeno han sufrido una oxidación profunda y se han convertido en óxido de grafeno. La falta de aromaticidad del óxido de grafeno y su mayor espesor determina que la interacción entre las láminas de óxido de grafeno sea mucho menor que la interacción de las láminas de grafeno. Así el rayos X indica que la distancia interplanar de 0,35 nm característica del grafito sufre una expansión a 0,69 nm en el óxido de grafito. Conviene recordar que las fuerzas intermoleculares disminuyen con el cuadrado de la distancia y por tanto sufren una debilitación muy notable al pasar el grafito a óxido de grafito. Además, mientras que la interacción del

grafeno es debida al solapamiento π (interacción π-π), la nube π desaparece cuando el grafeno se oxida a óxido de grafeno. Asimismo, las láminas de óxido de grafeno poseen en agua a pH neutro una cierta repulsión que desfavorece su agregación como consecuencia de la presencia de grupos carboxilatos que poseen carga negativa. Por consiguiente, estos tres factores (mayor distancia interplanar, ausencia de nube π y repulsión culómbica) determinan que el tratamiento por ultrasonidos del óxido de grafito produzca la exfoliación casi completa del mismo en agua para dar lugar a una dispersión indefinidamente persistente de láminas de óxido de grafeno. Estas láminas de óxido de grafeno se pueden recuperar mediante centrifugación a velocidades superiores a las 1500 rpm o por filtración con filtro de nylon de poro inferior a 0,2 μm o por evaporación del agua por liofilización.

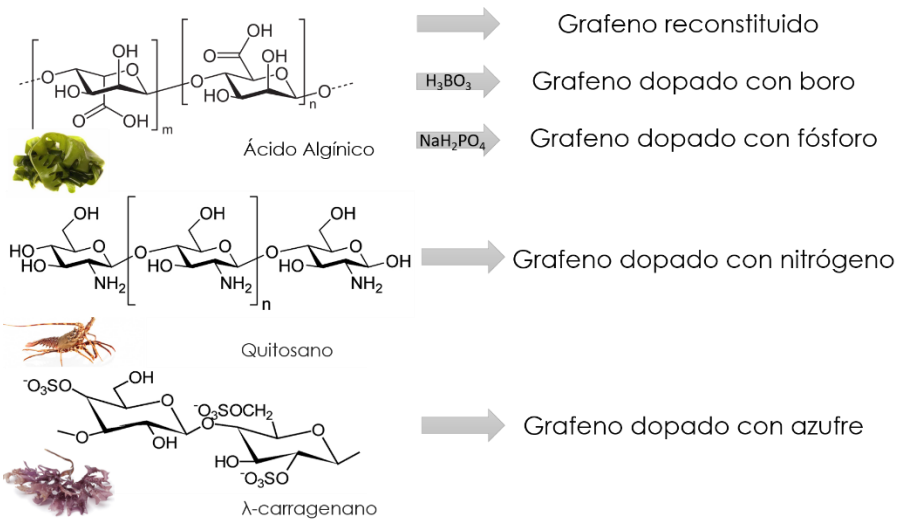
Finalmente, el óxido de grafeno puede reducirse parcialmente a un material que se conoce habitualmente como óxido de grafeno reducido (OGr) para diferenciarlo del grafeno. En este óxido de grafeno reducido el porcentaje de oxígeno se encuentra en un rango entre 10 y 15 %. Por tanto, aunque este valor es muy inferior al porcentaje de oxígeno presente en el óxido de grafeno, es todavía muy superior al de un grafeno ideal preparado en ausencia del oxígeno.

Como se ha comentado anteriormente, la presencia de oxígeno en el grafeno con grupos tales como quinonas o hidroquinonas es el origen de centros activos en reacciones de oxidación.[20,67] Además, grupos carboxílicos residuales pueden también catalizar reacciones de condensación e hidrólisis. Por otra parte, la eliminación del oxígeno en el óxido de grafeno puede causar la generación de vacantes en la red del grafeno, lo que también podría promover reacciones de hidrogenación y/u oxidación. Por consiguiente, el comportamiento

catalítico del óxido de grafeno reducido es muy diferente al del grafeno ideal, como también lo es su conductividad eléctrica que es muy inferior a la del grafeno ideal.

De igual manera, más recientemente nuestro grupo ha demostrado que mientras se lleva a cabo la reducción de óxido de grafeno a óxido de grafeno reducido, se pueden introducir grupos funcionales derivados de la unión del agente reductor al plano basal del óxido de grafeno reducido.[68,69] Así, se pueden introducir grupos adicionales nitrogenados si la reducción se lleva a cabo con hidracina que es un agente reductor empleado en la bibliografía.[70] Nuestro grupo ha demostrado también que, si la reducción se lleva a cabo con hidroquinona, se introducen grupos funcionales que promueven reacciones de oxidación.

Otro método de obtención de grafenos con defectos consiste en la pirólisis de polisacáridos de origen natural.[38,71,72] Era conocido desde el inicio de la química de los productos naturales que existen un tipo de compuestos que al ser sometidos a deshidratación o calentamiento generan un residuo de carbono. Este tipo de compuestos naturales reciben el nombre de carbohidratos para resaltar que su composición química es similar a un carbono hidratado y que los procedimientos de deshidratación liberan este carbono. La naturaleza del carbono que resulta depende de las condiciones de deshidratación y varía desde carbono amorfo a residuos denominados carbones grafíticos turboestráticos. El término grafítico y turboestrático (Prefijo "*turbo*" de origen griego), indica que la estructura de estos carbonos esta constituidas por estratos, es decir, láminas empaquetadas pero que se encuentran desordenadas.



Esquema 1.15. Algunos de los grafenos descritos por nuestro grupo a partir de polisacáridos.

Partiendo de estos conocimientos bien establecidos en la química de los materiales, la contribución de nuestro grupo ha sido triple. Por un lado, demostramos que era posible obtener películas de grafeno sobre soporte, por otro que los residuos grafíticos turboestráticos sufren exfoliación de forma eficiente dando lugar a dispersiones de grafeno y en tercer lugar que estos carbohidratos pueden servir para preparar una gran diversidad de materiales 2D y sus heterouniones.[73,74] El Esquema 1.15 muestra la diversidad de materiales grafénicos que ha descrito nuestro grupo a partir de polisacáridos.

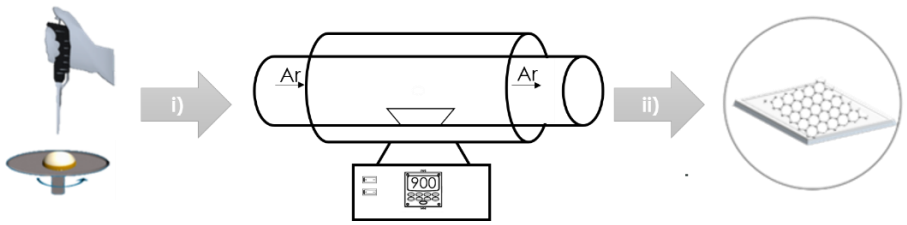
Existen dos tipos de polisacáridos, los que forman cristales y poseen ordenamiento estructural como por ejemplo el almidón o la celulosa y otros lineales cuya estructura está constituida *"por fibrilas"*.[75,76] Un ejemplo de este tipo de polisacáridos fibrilares es el quitosano que se obtiene a partir de exoesqueletos de moluscos y crustáceos, así como de insectos. La quitina, el principal residuo de la industria pesquera, es

el derivado poliacetilado del quitosano y la hidrólisis alcalina de la quitina da lugar al quitosano. El quitosano es el polisacárido de la glucosilamina y dependiendo del número de unidades puede ser soluble en agua a pH neutro o soluble en disoluciones acuosas ácidas con valores de pH inferiores a 5 unidades.[77] En estas condiciones de pH los grupos amino de las unidades de glucosamina se encuentran protonados, por lo que aumenta considerablemente su solubilidad en agua al romperse los enlaces por puentes de hidrógeno entre las "*fibrilas"* y que además se repelen debido a la carga culómbica positiva de las mismas. Este quitosano soluble a pH ácido precipita cuando el valor de pH es superior a 6 unidades, lo que resulta de utilidad cuando se quiere purificar el quitosano y luego recuperarlo del medio acuoso.

Una de las propiedades del quitosano es la de formar películas muy uniformes sin defectos de espesores nanométricos. Posiblemente, esta capacidad filmogénica del quitosano está en la base de la selección natural que ha llegado a elegir entre todas las biomoléculas posibles de quitosano y su derivado la quitina para formar la piel de millones de especies de insectos, así como de otras especies animales.

Las películas de quitosano se pueden obtener recubriendo de varias formas posibles como por ejemplo mediante la técnica de recubrimiento por giro a alta velocidad, superficies lisas de sustratos tales como cuarzo, vidrio, cerámicas, metales, etc. Las películas que se obtienen recubren toda la superficie y reproducen fielmente los detalles presentes, incluso a dimensiones nanométricas. Además, las películas pueden ser sumamente delgadas con espesores de 10 nm o incluso inferiores sin que aparezcan defectos como grietas, agujeros y con una rugosidad, definida como la diferencia de altura promedio entre picos y valles en un área subnanométrica.

Nuestro grupo demostró que películas sumamente delgadas de quitosano dan lugar a películas de grafeno con apilamiento de varias capas o incluso de una única capa.[56,78,79] La transformación de quitosano en grafeno se puede llevar a cabo por pirólisis a temperaturas entre 850 ºC hasta 1200 ºC. Temperaturas inferiores no dan lugar a la grafitización completa de todos los carbonos del quitosano que deben transformarse desde carbonos con hibridación sp^3 a carbonos con hibridación atómica sp^2 y geometría hexagonal. Temperaturas superiores dan lugar a la volatilización completa del quitosano sin que permanezca sobre el sustrato residuo carbonoso alguno. El Esquema 1.16 ilustra el proceso obtención de películas de grafeno a partir de la pirólisis de quitosano.



Esquema 1.16. Procedimiento de preparación de películas G: (i) recubrimiento por giro de un sustrato de cuarzo con una disolución acuosa de quitosano; (ii) pirólisis bajo atmósfera de argón.

Un procedimiento análogo partiendo de otras biomoléculas y polisacáridos filmogénicos da lugar igualmente a películas y recubrimientos de grafeno. Así, además de quitosano es posible emplear alginato y derivados, los cuales forman igualmente películas de una altísima calidad.[57] Otros precursores pueden ser de naturaleza proteica tales como gelatinas.

Dependiendo de la composición del precursor filmogénico se obtiene un material grafénico donde pueden estar presentes diferentes

heteroátomos y donde la densidad de defectos puede ser más o menos elevada.[80] Así el quitosano que contiene en torno a un 7 % en peso de nitrógeno, da lugar a un grafeno que contiene nitrógeno como agente dopante. El porcentaje de nitrógeno y el tipo de nitrógeno en la red depende de las condiciones de la pirólisis. La naturaleza del tipo de nitrógeno predominante varia del piridínico, cuando el contenido de nitrógeno es elevado, a grafítico, cuando la pirólisis se lleva a temperaturas más elevadas y el contenido de nitrógeno es bajo.

Si el precursor es alginato las películas tienden a ser más delgadas debido a que el espesor del alginato es sensiblemente menor que disoluciones análogas de quitosano. Durante el proceso de pirólisis el espesor de la película del precursor sufre una contracción generalmente con un factor de cinco, incluso superior, durante su transformación a material grafénico. Así películas de polisacáridos de 20 nm se reducen durante la pirólisis a películas de grafeno de espesores entre 2 y 5 nm. Esta disminución de espesor se explica considerando que durante la pirólisis se elimina el agua de hidratación y se produce además la transformación química a un material 2D que puede apilarse por interacciones π-π fuertes con distancias interlaminares muy inferiores a las de las "*fibrilas*".

Además de como películas es posible pirolizar polvos de polisacáridos tales como quitosano, alginato, carragenano, etc. En estos casos los cristales de polisacáridos se transforman en carbonos grafíticos turboestráticos lo cual ya era conocido.[81–83] La Figura 1.3 muestra imágenes de microscopía de barrido electrónico (SEM, de sus siglas en inglés "*Scanning Electron Microscopy*") mostrando detalles de estos carbones grafíticos.

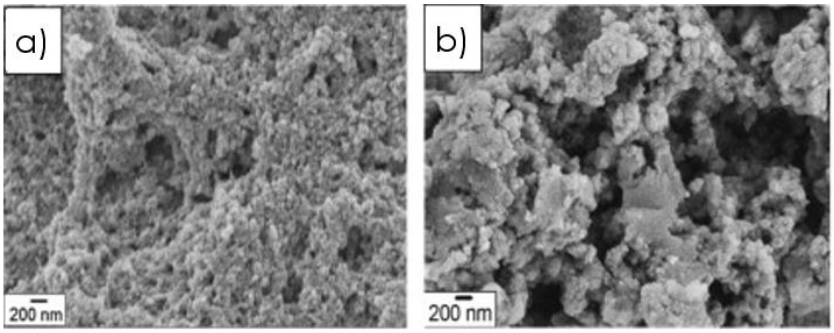


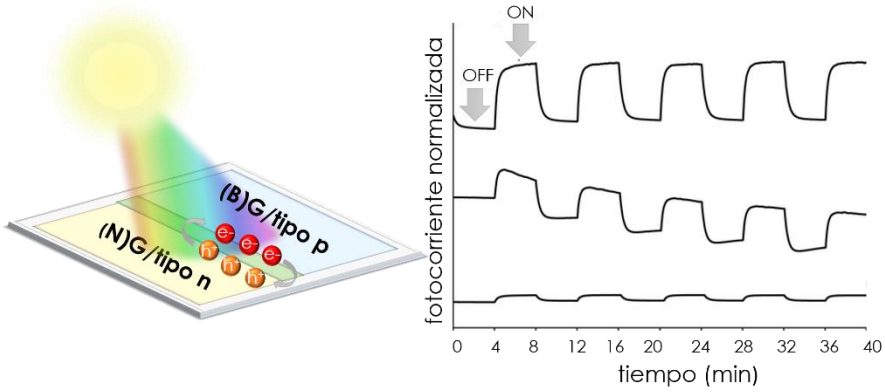
Figura 1.3. Imágenes de SEM de los carbonos grafíticos dopados con nitrógeno.

La contribución de nuestro grupo fue demostrar que si estos carbones turboestráticos se someten a tratamiento con ultrasonidos sufren una desestructuración casi completa con rendimientos superiores al 90 % y da lugar a tintas y suspensiones donde se encuentran las láminas de grafeno. En otras palabras, mientras que el grafito no sufre exfoliación en las mismas condiciones debido a la alta cristalinidad del material y al apilamiento perfecto de las láminas del grafeno, los carbones grafíticos turboestráticos en los que no se da esta cristalinidad se exfolian completamente dando lugar a láminas de grafeno de dimensiones laterales entre 1 y 3 μm. Las láminas de grafeno de mayor tamaño sedimentan debido a la acción de la gravedad y no pueden formar dispersiones estables en agua u otros disolventes.

Los carbohidratos poseen una gran reactividad química y el estudio de su modificación y funcionalización, constituyó un área de la química de productos naturales sumamente activa en los años 50 y anteriores.[84–87] Así se sabe, que los grupos hidroxilo pueden ser derivatizados formando ésteres con ácidos inorgánicos. La derivatización del alginato y quitosano con ácido bórico, ácido fosfórico o ácido nítrico, hacen posible la obtención de grafenos dopados o co-dopados con boro, fósforo y nitrógeno, respectivamente. Así, además de la pirólisis de

polisacáridos de origen natural se pueden someter a pirólisis derivados de los mismos, aumentando considerablemente la posibilidad de introducir agentes dopantes. La introducción de agentes dopantes sirve tanto para la preparación de suspensiones de grafenos dopados como para películas continuas de elevada área de estos mismos grafenos.

Asimismo, la introducción de heteroátomos determina que las propiedades electrónicas del grafeno como semiconductor sean del tipo "p" si posee menos electrones en su capa de valencia, caso de boro, o del tipo "n" si posee más electrones, caso del nitrógeno o fosforo. La naturaleza p y n por tanto determina que la banda de conducción tenga deficiencia de electrones (caso del boro) o que haya un exceso de electrones π en la banda de conducción (caso de nitrógeno o fósforo).[88] Nuestro grupo demostró que además es posible formar heterouniones de grafenos p y n partiendo de los polisacáridos modificados correspondientes y sometiendo las películas multicapas de estos polisacáridos a pirólisis.[89] El Esquema 1.17 ilustra estas heterouniones p y n y la respuesta fotoelectrónica de estas películas cuando son irradiadas con luz UV-Vis.

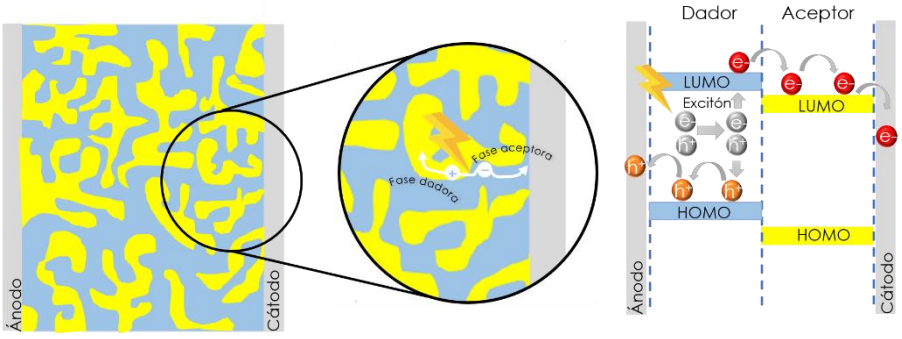


Esquema 1.17. Representación de la heterounión de grafeno tipo p y n y gráfico de la fotorrespuesta de estas películas cuando son irradiadas con luz UV-Vis.

1.6. HETEROUNIONES DE GRAFENO

En el párrafo anterior acabamos de describir la formación de heterouniones entre dos grafenos con diferente naturaleza de dopaje y, por consiguiente, diferente población de electrones en las capas de valencia y de conducción. Se entiende por heterounión el contacto interfacial entre dos materiales con propiedades electrónicas diferentes.

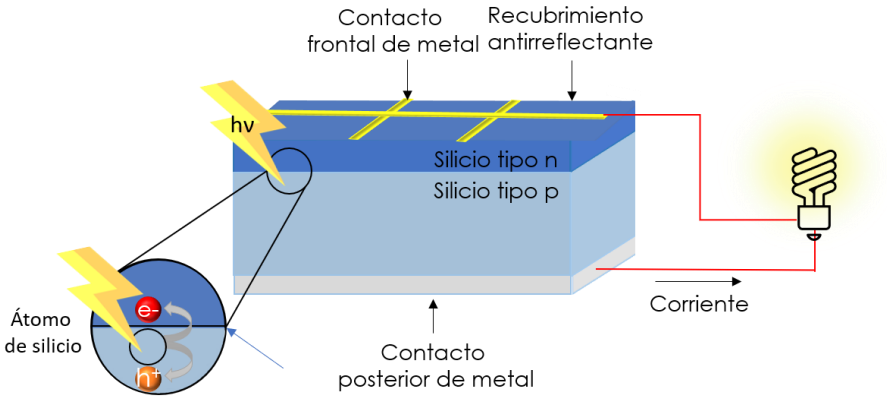
El concepto de heterounión va íntimamente ligado al de una elevada área de contacto entre dos materiales. Pero no solo es importante el área en contacto sino también cómo las redes de los dos materiales en contacto están distribuidas. Un contacto interfacial adecuado se produce cuando existe una coincidencia en la distribución electrónica de los dos materiales en la interfase que los une. Este contacto puede implicar incluso que exista un solapamiento de orbitales entre ambos materiales de la interfase, lo que favorece la migración de electrones de un material al otro de la heterounión. El Esquema 1.18 ilustra el comportamiento ideal de una heterounión eficiente.



Esquema 1.18. Diagrama del comportamiento ideal de una heterounión eficiente.

EL concepto de heterounión y su importancia deriva en gran medida del estudio del comportamiento de semiconductores, siendo las celdas

fotovoltaicas de silicio un ejemplo de las aplicaciones posibles de las heterouniones.[90,91] El silicio es un elemento de naturaleza semimetálica con propiedades semiconductoras y de ancho de banda pequeño. El dopaje de silicio con boro determina que el material dopado de esta manera se comporta como un semiconductor p de banda estrecha y por tanto es capaz de absorber gran parte del espectro solar. El dopaje de silicio con nitrógeno por el contrario determina un semiconductor de tipo n. Si se establece una heterounión íntima entre los dos silicios cristalinos con dopaje complementario, los electrones de silicio dopado con boro pueden cruzar la interfase y llegar al silicio dopado con nitrógeno cuando esta heterounión sufre excitación bien por estímulo fotoquímico (absorción de un fotón) o bien mediante estímulo electroquímico (diferencia de potencial). El Esquema 1.19 ilustra el funcionamiento de las celdas fotovoltaicas formadas por la heterounión de silicio dopado n y silicio dopado p.[92]



Esquema 1.19. Diagrama de una celda fotovoltaica formada por la heterounión de silicio tipo n y p.

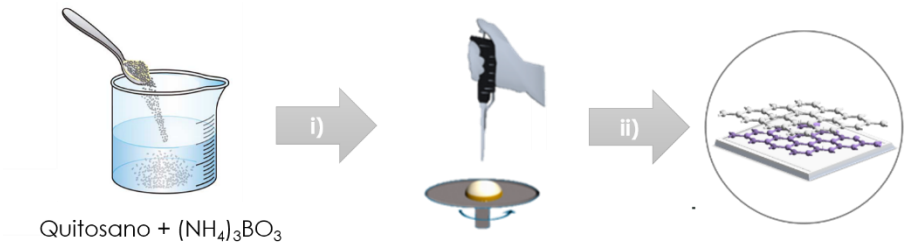
Dada la naturaleza del grafeno como material 2D, las películas de grafeno son sumamente adecuadas para establecer heterouniones en

contraste con otros materiales.[93, 94] En el caso del grafeno todos los átomos de carbono podrían estar participando en la heterounión por lo que la eficiencia de la heterounión en este caso sería la máxima posible.

Entre estos materiales 2D análogos en estructura al grafeno se encuentra el nitruro de boro y los dicalcogenuros metálicos, ambos de importancia en la presente tesis doctoral. El nitruro de boro (BN) es un material análogo en estructura al grafeno donde se sustituye en alternancia los átomos de carbono por átomos de boro y de nitrógeno formando ciclos hexagonales de boracina. Aunque la estructura hexagonal y las dimensiones de redes del BN son casi prácticamente coincidentes con el grafeno, las propiedades electrónicas son completamente diferentes. Así el BN es prácticamente un aislante eléctrico casi perfecto. La heterounión entre BN y grafeno sirve para medir las conductividades electrónicas sobre el grafeno más elevadas hasta ahora descritas.

Nuestro grupo ha desarrollado un procedimiento de preparación de BN también basado en la pirólisis de polisacáridos filmogénicos.[73] El alginato y el quitosano entre otras propiedades tienen la de absorber un porcentaje muy elevado de sales en agua. La absorción de las sales presente en disolución por alginato y quitosano sirve como un proceso de purificación y tratamiento de aguas para reducir su contenido en sales y eliminar metales no deseados. [95,96] Así es posible preparar una película de gran calidad de alginato y quitosano que contenga un porcentaje de borato amónico superior al 20 % en peso. La pirólisis posterior de esta película a 900 ºC da lugar a la formación de grafeno, pero en el proceso se segrega una fase diferente donde se concentra el boro y el nitrógeno que acaban generando nitruro de boro debido a las

condiciones de temperatura elevada del proceso. El Esquema 1.20 ilustra el procedimiento de obtención de esta heterounión.



Esquema 1.20. Procedimiento de preparación de las películas (N)G/h-BN: (i) recubrimiento por giro de un soporte de cuarzo y (ii) pirólisis a 900 ºC bajo atmósfera de Ar.

Más recientemente y derivado de modelos teóricos, los premios Nobel Geim y Novoselov describieron propiedades de transporte electrónico únicas para heterouniones G-BN cuando los dos materiales se encuentran en coincidencia de estructuras. En otras palabras, cuando los hexágonos del grafeno se superponen con los hexágonos del BN es posible modular el transporte electrónico del grafeno de manera que exista una pequeña barrera de energía cuando el electrón sale de un hexágono para entrar en otro, debido a la barrera de potencial que genera el hexágono de BN que se encuentra en una de la caras.[94] Esta disposición de la heterounión de G-BN con coincidencia de redes y superposición de hexágonos fue denominada superestructuras (*Superlattice*). Se ha llegado incluso a proponer que, puesto que las propiedades de la heterounión son diferentes a las de los dos componentes, se trata en realidad de un material único que debería ser diferenciado del G o del BN.

Algunas de las propiedades de la superestructuras basadas en heterouniones de grafeno son conocidas y existen estudios teóricos

sobre el comportamiento especial de las superestructuras. Pero el avance en este campo está muy limitado por la dificultad de preparar de forma reproducible y confiable grandes superficies con heterounión G-material 2D en configuración de "superestructura". Así, en la mayoría de los estudios descritos hasta el momento de la realización de la presente tesis doctoral, la formación de la superestructura se basa en la deposición manual en monoláminas de grafeno sobre nitruro de boro consiguiendo la configuración de superestructura para áreas de dimensiones submilimétricas.[98–100] Por ello, resulta de gran importancia para el avance del campo, el desarrollo de métodos de preparación de heterouniones de grafeno con configuración de superestructura sobre superficies de sustratos arbitrarios y de mayores dimensiones.

Además de la superestructura G-BN, sería viable ampliar el rango de heterouniones de grafeno a otros materiales 2D, especialmente a calcogenuros metálicos. En este sentido, considerando que la proyección de las tres láminas que constituye el MoS_2 da lugar a un hexágono alternando azufres de la capa superior e inferior, es posible dada la coincidencia en las dimensiones de estos hexágonos proyectados con las del grafeno proponer heterouniones con configuración de superestructura para la unión de grafeno con MoS_2.[101] Los Capítulos 4 y 5 de la presente tesis doctoral describen la preparación de heterouniones de G-BN (Capítulo 4) y G-MoS_2 (Capítulo 5) con configuración de superestructura, lo que va a permitir establecer el comportamiento único de estas heterouniones con superestructura en las reacciones electroquímicas de evolución de oxígeno e hidrógeno.

1.7. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE GRAFENO Y NANOMATERIALES 2D

La caracterización de los grafenos y sus heterouniones requiere la combinación de al menos cuatro técnicas de espectroscopía y de obtención de imágenes por microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM; de sus siglas en inglés "*High-resolution transmission electron microscopy"*).

Entre las diferentes técnicas, destaca la espectroscopía vibracional Raman, la cual es capaz de detectar una monocapa de grafeno y además proporciona información sobre la existencia de apilamiento, la presencia de defectos y la formación de heterouniones.[29,102–104]

En general el grafeno presenta en espectroscopía Raman tres tipos de bandas características. La primera de ellas aparece en torno 1590 cm^{-1} y corresponde a la vibración en el plano de los anillos hexagonales que contienen enlaces C–C con hibridación sp^2, esta banda se denota como banda G y se encuentra presente con gran intensidad en el grafito pirolítico de alta cristalinidad y pureza.

Además de la banda G, otro pico frecuentemente observado se registra alrededor de 1350 cm^{-1} y corresponde con la presencia de carbonos con hibridación sp^3 y que, por lo tanto, están asociados a la presencia de defectos en la estructura de grafeno. Esta banda se denomina banda D y corresponde al acrónimo de la palabra defecto.

En grafeno donde existen una gran diversidad de defectos, las bandas G y D tienden a ensancharse, llegando incluso a solaparse. Así, la anchura de banda junto con la presencia de la banda D son considerado indicador cualitativo sobre la calidad del grafeno. Cuando el número

de láminas de grafeno aumenta aparecen en la región entre 2900 y 2600 cm^{-1} una serie de bandas anchas no resueltas. Estas bandas corresponden con el armónico de la banda D (2D), como la combinación de la banda D con la G (G+D). Cuando el número de capas disminuye esta banda ancha de armónicos tiende a estrecharse y a mostrar máximos bien resueltos.

Estudios por Ferrari y colaboradores, demostraron la utilidad de la microscopía Raman en el estudio de muestras de grafeno.[102] Estos trabajos mostraron que las monoláminas de grafeno pueden presentar un pico muy agudo a 2900 cm^{-1} en la banda G+D para grafenos monocapas. Si el grafeno es bicapa o tricapa la posición exacta en la banda G+D se desplaza hacia valores de menor frecuencia, a la vez que la banda sufre un ensanchamiento. En general, las muestras de grafeno de varias capas y con defectos muestran una banda ancha sin máximos resueltos entre 2900 y 2600 cm^{-1}. Para grafito o muestras de grafeno con mucho apilamiento esta banda de armónicos pierde intensidad y eventualmente puede desaparecer.

Para el caso de heterouniones, junto al espectro del grafeno se superpone el espectro Raman del otro componente. Así el BN presenta una única señal de microscopía Raman, generalmente muy aguda que aparece sobre 1390 cm^{-1} y por tanto se superpone con la banda G de grafenos con defectos.[106] Por otra parte, el MoS_2 presenta dos bandas en la zona de baja frecuencia en torno a 900 cm^{-1} cuya distancia y diferencia de número de onda varía si es monocapa (diferencia entre bandas 25 cm^{-1}) o si se trata de multicapa.[107] A modo de ejemplo la Figura 1.4 ilustra el espectro de Raman descritos en la literatura para muestras de G-NB.[108]

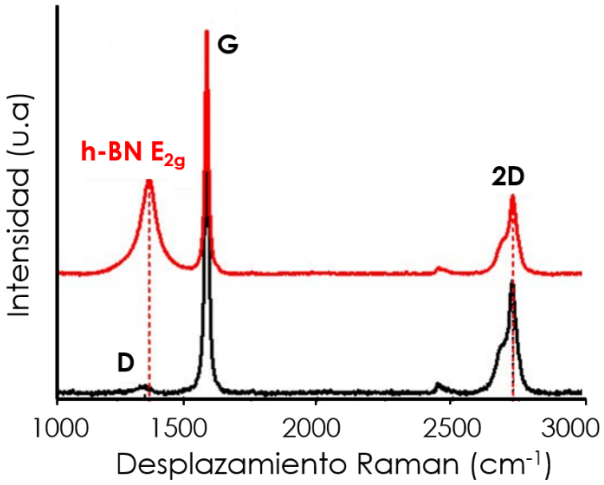


Figura 1.4. Espectro Raman de grafeno (negro) y de la heterounión G-BN (rojo).

Otra técnica de gran importancia para el estudio de muestras de grafeno es la microscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, de sus siglas en inglés "*X-ray Photoelectron Spectroscopy*"). En esta técnica se emplean rayos X con energías que no penetran dentro del material y que proporciona información de la superficie con un espesor de unos pocos nanómetros. Por tanto, la técnica de XPS se considera la técnica específica y de gran utilidad para el análisis de superficies. Cuando los rayos X interaccionan con los átomos de la superficie, los electrones de las capas profundas de los átomos superficiales son emitidos al medio y pueden ser detectados. Además, es posible medir la energía de estos electrones, la cual es función del núcleo del que provienen. Por tanto, la técnica de XPS y el análisis de detección de los electrones permite establecer de qué elemento provienen y en qué nivel se encontraban.[109]

Puesto que la técnica de XPS analiza superficies y tal y como hemos comentado el grafeno corresponde al límite físico de una superficie, se deduce que la técnica de XPS es adecuada para el análisis de muestras de grafeno. Respecto a la información que proporciona la técnica de

XPS es doble, por un lado, sirve para analizar qué elementos posee el grafeno además de carbono y permite calcular el porcentaje de estos elementos mediante la medida de la intensidad de los picos. Así es posible conocer si el grafeno contiene oxígeno, nitrógeno u otro elemento dopante y establecer cuáles son sus porcentajes. Esta información es especialmente útil en el caso del oxígeno, puesto que el análisis elemental de combustión solo proporciona información indirecta de la proporción de oxígeno.[110]

La segunda información de XPS se obtiene analizando la forma de la señal del tipo de electrón, ajustándola a gaussianas de anchura pequeña y realizando un ajuste de la señal experimental a una suma de gaussianas de diferente proporción. Este proceso se denomina deconvolución y permite establecer los entornos y enlaces atómicos presentes en la señal de XPS en base a los componentes individuales. Así el grafeno ideal debería presentar en XPS una única señal a 284,5 eV correspondiente a átomos de carbono con hibridación sp^2 que emite un electrón del nivel 1s, el único nivel no de valencia del átomo de carbono. Si el grafeno contiene defectos, en función de la naturaleza de estos la forma de la señal cambia y ésta se ensancha. Ello se debe a que además de carbonos sp^2 existirán otros tipos de carbono asociados a los defectos. Así átomos de carbono enlazados con oxígeno mediante enlaces simples o dobles introducen una componente en la señal de XPS a una energía de enlace de 286,0 eV. Si los carbonos corresponden a grupos carboxilo, en general aparece una energía de 289,0 eV. La Figura 1.5 ilustra un espectro de XPS para el C 1s de un grafeno reducido dopado con nitrógeno con la correspondiente deconvolución para la determinación de los componentes que contribuye a la señal experimental.

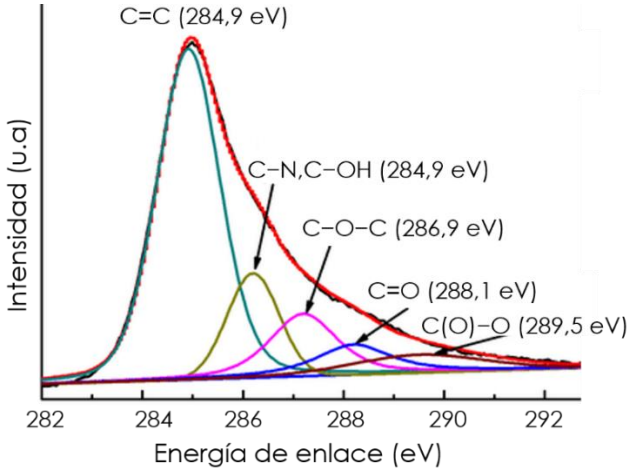


Figura 1.5. Espectro de XPS del C 1s de un grafeno reducido dopado con nitrógeno.

En el caso de heterouniones además de registrarse las señales debidas al grafeno, aparecerán también las señales correspondientes al segundo componente. En este caso es posible determinar cuál es el componente inferior de la heterounión variando el ángulo de incidencia de los rayos X y determinando cómo varía la proporción de los picos correspondientes a un componente frente al otro.[111] Así para irradiaciones casi paralelas a la superficie la señal correspondería preferentemente al componente superior, mientras que para irradiaciones perpendiculares a la superficie se deberían ver las señales de los componentes superior e inferior en la heterounión.

La tercera técnica de gran importancia para el estudio de grafeno es la microscopía de fuerza atómica (AFM, de sus siglas en inglés "*Atomic Force Microscope*"). En esta técnica se utiliza como base materiales con una superficie atómicamente plana, tales como cristales de silicio o láminas de mica. Sobre estas superficies se dispone una microgota de la suspensión del grafeno con el material 2D, dejándose a continuación evaporar el disolvente. La microscopía AFM se basa en hacer pasar una

punta de dimensiones submicrométricas sobre la superficie y utilizar un láser que reflecta sobre un espejo acoplado con la punta para establecer la altura y la posición de la punta.[112]

La técnica de AFM posee una resolución vertical nanométrica y una resolución lateral que depende de la anchura de la punta. Así midiendo la diferencia de altura de la punta sobre la superficie basal y la punta sobre la partícula de grafeno, es posible determinar la altura de la partícula de grafeno.

Para partículas de grafeno monoláminas esa diferencia de altura es de 0,34 nm, mientras que si existe apilamiento de capas se miden espesores múltiplos de este valor. Además, la técnica de AFM presenta una vista frontal de la superficie indicando la altura en cada punto de la muestra. A modo de ejemplo la Figura 1.6 muestra imágenes obtenidas por AFM para una lámina de grafeno junto con los perfiles a través de una línea que indica la altura de la partícula.[113]

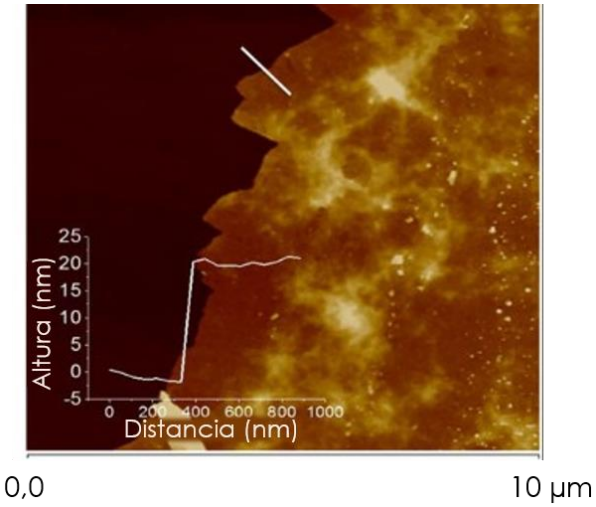


Figura 1.6. Vista frontal de AFM y gráfica del grosor de la película de grafeno a través de la línea blanca.

La cuarta técnica de gran importancia en el estudio de grafeno es la microscopía electrónica de transmisión.[114] Si las imágenes de TEM son de suficiente resolución en el rango de los nanómetros es posible visualizar el ordenamiento regular hexagonal de los átomos.

La técnica de TEM además se puede combinar con un detector de difracción de electrones que permite obtener el modelo de difracción de electrones en un área de dimensiones nanométricas. Esta técnica de difracción de electrones de área determinada (SAED, de sus siglas en inglés *"Selected Area Electron Diffraction"*) muestra la cristalinidad y el ordenamiento hexagonal para un área localizada que corresponde con el área del haz de electrones.

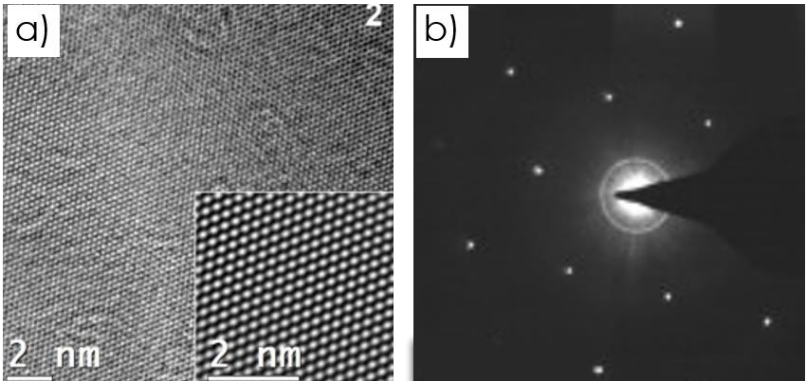


Figura 1.7. (a) Imágenes de TEM y (b) modelo de SAED para la heterounión G-BN en configuración de superestructura.

Así para el grafeno se obtiene un modelo de difracción SAED con seis puntos formando un hexágono que corresponde con la difracción a través de la red de grafeno. Esta técnica SAED es de vital importancia en la presente tesis doctoral para establecer la configuración de superestructura, ya que en el caso de una heterounión de nanomateriales 2D deberían verse los dos modelos de difracción en coincidencia. La limitación de la técnica SAED es que solo informa de

la heterounión en un punto localizado, siendo por tanto necesario registrar multitud de difracciones SAED en diferentes partes de la película. La Figura 1.7 muestra un ejemplo de imagen de TEM de la heterounión G-BN y su modelo de difracción de electrones.[108]

A la vista de estos antecedentes, la presente tesis doctoral va encaminada a describir el empleo de poliestireno como precursor de grafenos (Capítulo 3), así como su uso para desarrollar un método general de exfoliación y formación de heterouniones (Capítulo 4, G-BN y Capítulo 5, G-MoS_2). Los dos últimos Capítulos de la tesis describen la formación de carbonos grafíticos microporos constituidos por paredes de pocas capas de grafeno proveniente de las ciclodextrinas. Se presentará que estos carbonos grafíticos microporosos exhiben actividad catalítica en reacciones de oxidación aeróbica (Capítulo 6) y en la ruptura fotocatalítica del agua con luz solar (Capítulo 7). Los resultados obtenidos en la presente tesis doctoral suponen un avance sustancial en el campo ya que aporta un nuevo procedimiento general de formación de heterouniones con superestructura y un nuevo tipo de materiales nanoparticulados grafíticos con microporosidad definida.

1.8. REFERENCIAS

1. Bragg, W.H.; Bragg, W.L. The reflection of X-rays by crystals. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **1913**, *88*, 428.

2. Liljas, A. Background to the Nobel Prize to the Braggs. *Acta Crystallogr. Sect. A* **2013**, *69*, 10.

3. Wallace, P.R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **1947**, *71*, 622.

4. Novoselov, K.S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T.J.; Khotkevich, V. V; Morozov, S. V; Geim, A.K. Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, *102*, 10451.

5. 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*, 197.

6. 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*, 666.

7. Loh, K.P.; Bao, Q.; Ang, P.K.; Yang, J. The chemistry of graphene. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 2277.

8. Liu, H.; Liu, Y.; Zhu, D. Chemical doping of graphene. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 3335.

9. 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. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 6156.

10. Liu, L.; Qing, M.; Wang, Y.; Chen, S. Defects in Graphene: Generation, Healing, and Their Effects on the Properties of Graphene: A Review. *J. Mater. Sci. Technol.* **2015**, *31*, 599.

11. Jing, N.; Xue, Q.; Ling, C.; Shan, M.; Zhang, T.; Zhou, X.; Jiao, Z. Effect of defects on Young{'}s modulus of graphene sheets: a molecular dynamics simulation. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 9124.

12. Susi, T.; Hofer, C.; Argentero, G.; Leuthner, G.T.; Pennycook, T.J.; Mangler, C.; Meyer, J.C.; Kotakoski, J. Isotope analysis in the transmission electron microscope. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13040.

13. Tripathi, M.; Mittelberger, A.; Pike, N.A.; Mangler, C.; Meyer, J.C.; Verstraete, M.J.; Kotakoski, J.; Susi, T. Electron-Beam Manipulation of Silicon Dopants in Graphene. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 5319.

14. Nordlund, K.; Zinkle, S.J.; Sand, A.E.; Granberg, F.; Averback, R.S.; Stoller, R.E.; Suzudo, T.; Malerba, L.; Banhart, F.; Weber, W.J.; et al. Primary radiation damage: A review of current understanding and models. *J. Nucl. Mater.* **2018**, *512*, 450.

15. Openov, L.A.; Podlivaev, A.I. Interaction of the Stone-Wales defects in graphene. *Phys. Solid State* **2015**, *57*, 1477.

16. Lee, S.-M.; Kim, J.-H.; Ahn, J.-H. Graphene as a flexible electronic material: mechanical limitations by defect formation and efforts to overcome. *Mater. Today* **2015**, *18*, 336.

17. Stone, A.J.; Wales, D.J. Theoretical studies of icosahedral C60 and some related species. *Chem. Phys. Lett.* **1986**, *128*, 501.

18. Mali, K.S.; Greenwood, J.; Adisoejoso, J.; Phillipson, R.; De Feyter, S. Nanostructuring graphene for controlled and reproducible functionalization. *Nanoscale* **2015**, *7*, 1566.

19. Wang, X.; Sun, G.; Routh, P.; Kim, D.-H.; Huang, W.; Chen, P. Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7067.

20. Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Garcia, H. Carbocatalysis by Graphene-Based Materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 6179.

21. Gao, W.; Alemany, L.B.; Ci, L.; Ajayan, P.M. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 403.

22. He, H.; Klinowski, J.; Forster, M.; Lerf, A. A new structural model for graphite oxide. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *287*, 53.

23. Xu, H.; Ma, L.; Jin, Z. Nitrogen-doped graphene: Synthesis, characterizations and energy applications. *J. Energy Chem.* **2018**, *27*, 146.

24. Feng, L.; Qin, Z.; Huang, Y.; Peng, K.; Wang, F.; Yan, Y.; Chen, Y. Boron-, sulfur-, and phosphorus-doped graphene for environmental applications. *Sci. Total Environ.* **2020**, *698*, 134239.

25. Agnoli, S.; Favaro, M. Doping graphene with boron: a review of synthesis methods, physicochemical characterization, and emerging applications. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 5002–5025.

26. Poh, H.L.; Šimek, P.; Sofer, Z.; Pumera, M. Halogenation of Graphene with Chlorine, Bromine, or Iodine by Exfoliation in a Halogen Atmosphere. *Chem. – A Eur. J.* **2013**, *19*, 2655.

27. Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. V Structural Defects in Graphene. *ACS Nano* **2011**, *5*, 26.

28. Cooper, D.R.; D'Anjou, B.; Ghattamaneni, N.; Harack, B.; Hilke, M.; Horth, A.; Majlis, N.; Massicotte, M.; Vandsburger, L.;

Whiteway, E.; et al. Experimental Review of Graphene. *ISRN Condens. Matter Phys.* **2012**, *2012*, 501686.

29. Casiraghi, C.; Pisana, S.; Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Ferrari, A.C. Raman fingerprint of charged impurities in graphene. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 233108.

30. Zandiatashbar, A.; Lee, G.-H.; An, S.J.; Lee, S.; Mathew, N.; Terrones, M.; Hayashi, T.; Picu, C.R.; Hone, J.; Koratkar, N. Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3186.

31. Lee, C.; Wei, X.; Kysar, J.W.; Hone, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. *Science (80-.).* **2008**, *321*, 385.

32. Castro Neto, A.H.; Guinea, F.; Peres, N.M.R.; Novoselov, K.S.; Geim, A.K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 109.

33. 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. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 201401.

34. Ray, S.C. Chapter 2 - Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide. In *Micro and Nano Technologies*; Ray, S.C.B.T.-A. of G. and G.-O.B.N., Ed.; William Andrew Publishing: Oxford, **2015**, 39.

35. Smith, A.T.; LaChance, A.M.; Zeng, S.; Liu, B.; Sun, L. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. *Nano Mater. Sci.* **2019**, *1*, 31.

36. Fan, X.; Zhang, G.; Zhang, F. Multiple roles of graphene in heterogeneous catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3023.

37. Dreyer, D.R.; Jia, H.-P.; Bielawski, C.W. Inside Cover: Graphene Oxide: A Convenient Carbocatalyst for Facilitating Oxidation and Hydration Reactions (Angew. Chem. Int. Ed. 38/2010). *Angew. Chemie Int. Ed.* **2010**, *49*, 6686.

38. Titirici, M.-M.; Antonietti, M. Chemistry and materials options of sustainable carbon materials made by hydrothermal carbonization. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 103.

39. Schaetz, A.; Zeltner, M.; Stark, W.J. Carbon Modifications and Surfaces for Catalytic Organic Transformations. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1267.

40. Usanov, A.; Ridder, M.; Auping, W.; Lingemann, S. *Coltan, Congo and Conflict*; **2013**.

41. Zhi-yong, B. Production Application and Market of Rhenium.; **2005**.

42. Anastas, P.T.; Kirchhoff, M.M. Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686.

43. Zhou, Y.; Chen, G.; Zhang, J. A review of advanced metal-free carbon catalysts for oxygen reduction reactions towards the selective generation of hydrogen peroxide. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 20849.

44. Espinosa, J.C.; Navalón, S.; Primo, A.; Moral, M.; Sanz, J.F.; Álvaro, M.; García, H. Graphenes as Efficient Metal-Free Fenton

Catalysts. *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 11966.

45. Litter, M.I.; Slodowicz, M. An overview on heterogeneous Fenton and photoFenton reactions using zerovalent iron materials. *J. Adv. Oxid. Technol.* **2017**, *20*, 20160164.

46. Primo, A.; Franconetti, A.; Magureanu, M.; Mandache, N.B.; Bucur, C.; Rizescu, C.; Cojocaru, B.; Parvulescu, V.I.; Garcia, H. Engineering active sites on reduced graphene oxide by hydrogen plasma irradiation: mimicking bifunctional metal/supported catalysts in hydrogenation reactions. *Green Chem.* **2018**, *20*, 2611.

47. Zhang, X.; Gao, J.; Xiao, Y.; Wang, J.; Sun, G.; Zhao, Y.; Qu, L. Regulation of 2D Graphene Materials for Electrocatalysis. *Chem. – An Asian J.* **2020**, *15*, 2271.

48. Sun, T.; Zhang, G.; Xu, D.; Lian, X.; Li, H.; Chen, W.; Su, C. Defect chemistry in 2D materials for electrocatalysis. *Mater. Today Energy* **2019**, *12*, 215.

49. Saidi, W.A. Oxygen Reduction Electrocatalysis Using N-Doped Graphene Quantum-Dots. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 4160.

50. Dumont, O.; Frate, G.F.; Pillai, A.; Lecompte, S.; De paepe, M.; Lemort, V. Carnot battery technology: A state-of-the-art review. *J. Energy Storage* **2020**, *32*, 101756.

51. Ambrosi, A.; Chua, C.K.; Bonanni, A.; Pumera, M. Electrochemistry of Graphene and Related Materials. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7150.

52. Li, W.; Tan, C.; Lowe, M.A.; Abruña, H.D.; Ralph, D.C.

Electrochemistry of Individual Monolayer Graphene Sheets. *ACS Nano* **2011**, *5*, 2264.

53. Xiang, Q.; Yu, J.; Jaroniec, M. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 782.

54. Li, X.; Yu, J.; Wageh, S.; Al-Ghamdi, A.A.; Xie, J. Graphene in Photocatalysis: A Review. *Small* **2016**, *12*, 6640.

55. Latorre-Sánchez, M.; Lavorato, C.; Puche, M.; Fornés, V.; Molinari, R.; Garcia, H. Visible-Light Photocatalytic Hydrogen Generation by Using Dye-Sensitized Graphene Oxide as a Photocatalyst. *Chem. – A Eur. J.* **2012**, *18*, 16774.

56. José María Delgado Sanchez;Emilio Sánchez Cortezon; Pedro Atienzar Corvillo; Ana Maria Primo Arnau; Hermenegildo García Gómez Method for the preparation of graphene or graphenic materials films on non-metal substrates **2012.**

57. Primo, A.; Forneli, A.; Corma, A.; García, H. From Biomass Wastes to Highly Efficient CO2 Adsorbents: Graphitisation of Chitosan and Alginate Biopolymers. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 2207.

58. 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 (80-.).* **2009**, *324*, 1312.

59. Son, in hyuk; Song, H.; Kwon, S.; Bachmatiuk, A.; Lee, S.; Banayad, A.; Park, J.H.; Choi, J.; Chang, H.; Rümmeli, M. CO2 Enhanced Chemical Vapor Deposition Growth of Few-Layer Graphene over NiOx. *ACS Nano* **2014**, *8, 9,* 9224.

60. 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 Commun.* **2011**, *151*, 509.

61. Chen, L.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. From Nanographene and Graphene Nanoribbons to Graphene Sheets: Chemical Synthesis. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640.

62. Narita, A.; Wang, X.-Y.; Feng, X.; Müllen, K. New advances in nanographene chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 6616.

63. Chung, D.D.L. A review of exfoliated graphite. *J. Mater. Sci.* **2016**, *51*, 554.

64. Ferreira, E.S.; da Silva, D.S.; Burgo, T.A.L.; Batista, B.C.; Galembeck, F. Graphite exfoliation in cellulose solutions. *Nanoscale* **2017**, *9*, 10219.

65. Cai, M.; Thorpe, D.; Adamson, D.H.; Schniepp, H.C. Methods of graphite exfoliation. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 24992.

66. Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1898**, *31*, 1481.

67. Navalón, S.; Herance, J.R.; Álvaro, M.; García, H. General aspects in the use of graphenes in catalysis. *Mater. Horiz.* **2018**, *5*, 363.

68. Espinosa, J.C.; Álvaro, M.; Dhakshinamoorthy, A.; Navalón, S.; García, H. Engineering Active Sites in Reduced Graphene Oxide: Tuning the Catalytic Activity for Aerobic Oxidation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 15948.

69. Vallés-García, C.; Montero-Lanzuela, E.; Navalon, S.; Álvaro, M.; Dhakshinamoorthy, A.; Garcia, H. Tuning the active sites in reduced graphene oxide by hydroquinone functionalization for the aerobic oxidations of thiophenol and indane. *Mol. Catal.* **2020**, *493*, 111093.

70. Park, S.; An, J.; Potts, J.R.; Velamakanni, A.; Murali, S.; Ruoff, R.S. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 3019.

71. Ryoo, R.; Joo, S.H.; Jun, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7743.

72. Ruiz-Hitzky, E.; Darder, M.; Fernandes, F.M.; Zatile, E.; Palomares, F.J.; Aranda, P. Supported Graphene from Natural Resources: Easy Preparation and Applications. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5250.

73. Esteve-Adell, I.; He, J.; Ramiro, F.; Atienzar, P.; Primo, A.; García, H. Catalyst-free one step synthesis of large area vertically stacked N-doped graphene-boron nitride heterostructures from biomass source. *Nanoscale* **2018**, *10*, 4391.

74. Latorre-Sánchez, M.; Esteve-Adell, I.; Primo, A.; García, H. Innovative preparation of MoS2–graphene heterostructures based on alginate containing (NH4)2MoS4 and their photocatalytic activity for H2 generation. *Carbon N. Y.* **2015**, *81*, 587.

75. Gupta, S. Sen; Sreeprasad, T.S.; Maliyekkal, S.M.; Das, S.K.;

Pradeep, T. Graphene from Sugar and its Application in Water Purification. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4*, 4156.

76. Raghavan, N.; Thangavel, S.; Venugopal, G. A short review on preparation of graphene from waste and bioprecursors. *Appl. Mater. Today* **2017**, *7*, 246.

77. Lu, S.; Song, X.; Cao, D.; Chen, Y.; Yao, K. Preparation of water-soluble chitosan. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 3497.

78. Primo, A.; Atienzar, P.; Sanchez, E.; Delgado, J.M.; García, 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*, 9254.

79. Primo, A.; Sánchez, E.; Delgado, J.M.; García, H. High-yield production of N-doped graphitic platelets by aqueous exfoliation of pyrolyzed chitosan. *Carbon N. Y.* **2014**, *68*, 777.

80. Albero, J.; Garcia, H. Graphenes in Heterogeneous Catalysis. *Adv. Catal. Mater.* **2015**, 69.

81. 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 N. Y.* **2010**, *48*, 3778.

82. Bridgwater, A. V Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy* **2012**, *38*, 68.

83. Bridgwater, A. V; Meier, D.; Radlein, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Org. Geochem.* **1999**, *30*, 1479.

84. Paulsen, H. Carbohydrates Containing Nitrogen or Sulfur in the

"Hemiacetal" Ring. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1966**, *5*, 495.

85. Dimakos, V.; Taylor, M.S. Site-Selective Functionalization of Hydroxyl Groups in Carbohydrate Derivatives. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 11457.

86. Bedini, E.; Laezza, A.; Iadonisi, A. Chemical Derivatization of Sulfated Glycosaminoglycans. *European J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3018.

87. Harvey, D.J. Derivatization of carbohydrates for analysis by chromatography; electrophoresis and mass spectrometry. *J. Chromatogr. B* **2011**, *879*, 1196.

88. Albero, J.; Mateo, D.; García, H. Graphene-Based Materials as Efficient Photocatalysts for Water Splitting. *Molecules* **2019**, *24*, *5*, 906.

89. 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*, 970.

90. De Wolf, S.; Descoeudres, A.; Holman, Z.C.; Ballif, C. High-efficiency Silicon Heterojunction Solar Cells: A Review. *Green 2*, 7.

91. Abdullah, M.F.; Hashim, A.M. Review and assessment of photovoltaic performance of graphene/Si heterojunction solar cells. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54*, 911.

92. Sainthiya, H.; Beniwal, N. *Different types of cooling systems used in photovoltaic module solar system: A review*; **2017**.

93. Wang, H.; Liu, F.; Fu, W.; Fang, Z.; Zhou, W.; Liu, Z. Two-dimensional heterostructures: fabrication, characterization, and application. *Nanoscale* **2014**, *6*, 12250.

94. 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. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4726.

95. Al-Manhel, A.J.; Al-Hilphy, A.R.S.; Niamah, A.K. Extraction of chitosan, characterisation and its use for water purification. *J. Saudi Soc. Agric. Sci.* **2018**, *17*, 186.

96. Qin, Y.; Shi, B.; Liu, J. Application of chitosan and alginate in treating waste water containing heavy metal ions. *Indian J. Chem. Technol.* **2006**, *13,* 464.

97. Geim, A.K.; Novoselov, K.S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.

98. Gannett, W.; Regan, W.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Crommie, M.F.; Zettl, A. Boron nitride substrates for high mobility chemical vapor deposited graphene. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 242105.

99. Decker, R.; Wang, Y.; Brar, V.W.; Regan, W.; Tsai, H.-Z.; Wu, Q.; Gannett, W.; Zettl, A.; Crommie, M.F. Local Electronic Properties of Graphene on a BN Substrate via Scanning Tunneling Microscopy. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2291.

100. Zomer, P.J.; Dash, S.P.; Tombros, N.; van Wees, B.J. A transfer technique for high mobility graphene devices on commercially available hexagonal boron nitride. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*,

232104.

101. Li, X.D.; Yu, S.; Wu, S.Q.; Wen, Y.H.; Zhou, S.; Zhu, Z.Z. Structural and Electronic Properties of Superlattice Composed of Graphene and Monolayer MoS2. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15347.

102. Malard, L.M.; Pimenta, M.A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **2009**, *473*, 87.

103. Roscher, S.; Hoffmann, R.; Ambacher, O. Determination of the graphene–graphite ratio of graphene powder by Raman 2D band symmetry analysis. *Anal. Methods* **2019**, *11*, 1224.

104. Wall, M. The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness.; **2011**.

105. 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. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.

106. Reich, S.; Ferrari, A.C.; Arenal, R.; Loiseau, A.; Bello, I.; Robertson, J. Resonant Raman scattering in cubic and hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 205201.

107. Li, H.; Zhang, Q.; Yap, C.C.R.; Tay, B.K.; Edwin, T.H.T.; Olivier, A.; Baillargeat, D. From Bulk to Monolayer MoS2: Evolution of Raman Scattering. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22*, 1385.

108. Song, Y.; Zhang, C.; Li, B.; Ding, G.; Jiang, D.; Wang, H.; Xie, X. Van der Waals epitaxy and characterization of hexagonal boron

nitride nanosheets on graphene. *Nanoscale Res. Lett.* **2014**, *9*, 367.

109. John F. Watts; John Wolstenholme Electron Spectroscopy. *An Introd. to Surf. Anal. by XPS AES* **2019**, 1.

110. Wang, R.; Wang, Y.; Xu, C.; Sun, J.; Gao, L. Facile one-step hydrazine-assisted solvothermal synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide: reduction effect and mechanisms. *RSC Adv.* **2013**, *3*, 1194.

111. Paynter, R.W. Angle-resolved x-ray photoelectron spectroscopy studies of the evolution of plasma-treated surfaces with time. *Surf. Interface Anal.* **1999**, *27*, 103.

112. Zhang, H.; Huang, J.; Wang, Y.; Liu, R.; Huai, X.; Jiang, J.; Anfuso, C. Atomic force microscopy for two-dimensional materials: A tutorial review. *Opt. Commun.* **2018**, *406*, 3.

113. 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. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2016**, *55*, 607.

114. Bonnamy, S.; Oberlin, A. Chapter 4 - Transmission Electron Microscopy. In; Inagaki, M., Kang, F.B.T.-M.S. and E. of C., Eds.; Butterworth-Heinemann, **2016**, 45.

CAPÍTULO 2

2. Objetivos

Tal y como se acaba de comentar en la introducción, el objetivo general de la presente tesis doctoral en avanzar en el campo de la preparación de grafenos y nanomateriales relacionados obtenidos mediante la pirólisis de precursores poliméricos. Así, en la búsqueda de grafenos que no contengan grupos oxigenados se procederá a estudiar la pirólisis de poliestireno (PS). Disoluciones de PS se emplearán en los Capítulos 4 y 5 para llevar a cabo la exfoliación de cristales de nitruro de boro y sulfuro de molibdeno. Una vez conseguida la exfoliación, se pretende que la pirólisis de esos materiales exfoliados en disoluciones con poliestireno dé lugar a heterouniones, siendo el objetivo del estudio la configuración de superestructura en estas heterouniones.

Por otro lado, además de emplear el poliestireno como el precursor de grafeno y de sus heterouniones, se pretende en la presente tesis doctoral desarrollar procedimientos de estructuración tridimensional de grafeno. Para ello se explorará el empleo de agentes plantilla duros (esferas de sílice) de diámetro uniforme, así como el empleo de precursores cuya estructura posee una geometría molecular definida que se pretende que traslade al material grafítico resultante.

Por consiguiente, los objetivos específicos de la presente tesis doctoral son los siguientes:

1. Estudio del comportamiento térmico del poliestireno tanto en forma de películas como en forma de escamas en condiciones de alta temperatura y ausencia de oxígeno. Se pretende determinar si el poliestireno es un precursor adecuado para llevar a cabo su transformación en grafeno con un bajo

contenido en oxígeno. Se prepararon tanto muestras como películas de espesor nanométrico recubriendo superficies, como escamas dando lugar residuos que puedan ser suspendidos en medio líquidos. Un objetivo especial es la preparación de grafeno con un bajo contenido en oxígeno y por tanto con una menor densidad de defectos, ya que este elemento no está presente en la composición del poliestireno.

2. Preparación de esponjas de grafeno con dimensiones regulares mediante el tratamiento pirolítico de partículas esféricas de sílice con agentes plantilla y poliestireno como precursor de grafeno. La posterior eliminación de la esfera de sílice empleadas se espera que dé lugar a esponjas de grafeno. Las paredes de estas esponjas estarán constituidas por el apilamiento de tan solo unas pocas capas de grafeno.

3. Desarrollo de un nuevo método de obtención de heterouniones de grafeno con nitruro de boro en configuración de superestructura que permita la preparación de recubrimientos sobre sustratos arbitrarios y con un área de dimensiones en la escala de los centímetros cuadrados. El procedimiento se deberá basar en la exfoliación de muestras comerciales asequibles de cristales de nitruro de boro hexagonal debido a la acción del poliestireno como agente exfoliante y posterior pirólisis del nitruro de boro exfoliada en la matriz de poliestireno. Se persigue que las láminas de nitruro de boro ejerzan una acción platilla sobre el grafeno en formación a partir del poliestireno y que este efecto plantilla ocasione la

formación de la heteroestructura con configuración de superestructura.

4. Formación de heteroestructuras de grafeno y disulfuro de molibdeno en configuración de superestructura sobre sustratos arbitrarios y de dimensiones en la escala de centímetros cuadrados a partir de poliestireno y cristales MoS_2 comercial. Se espera que bajo tratamiento de ultrasonidos y debido a la acción exfoliante del poliestireno los cristales de MoS_2 sufran disposición logrando monoláminas de MoS_2 que estarán en la matriz de poliestireno. La posterior pirólisis de sulfuro de molibdeno y su matriz del poliestireno daría lugar a la formación de la heterounión G-MoS_2 con posible configuración de superestructura debido al efecto plantilla de las monoláminas MoS_2 sobre el grafeno naciente que se generara en el proceso de pirólisis del poliestireno.

5. Estudios de los residuos carbonosos derivados de la alfa, beta y gamma ciclodextrinas. Se pretende estudiar la geometría molecular de estos oligosacáridos y si se refleja en la estructura de los residuos carbonoso que se forman. Un objetivo por conseguir sería la obtención de carbonos grafíticos nanoparticulados con paredes de tipo grafénico y formando canales de dimensiones regulares subnanométricas. Se pretende emplear estos residuos carbonosos como catalizadores libres de metales en reacciones de oxidación aeróbica. Eligiéndose derivados de la bencilamina como compuestos modelo.

6. Estudio de la actividad fotocatalítica de los materiales carbonosos resultantes de la pirólisis de las ciclodextrinas con urea como precursor de nitrógeno. Se espera que la presencia de átomos de nitrógeno aumente la actividad fotocatalítica de estas partículas grafíticas dopadas. Dada la importancia del proceso se estudiará la generación fotocatalítica de hidrógeno a partir del agua por irradiación con luz solar.

De esta manera, en caso de que los objetivos propuestos fueran alcanzados se habría extendido el conocimiento en la preparación de grafeno a otros polímeros hidrocarbonados no conteniendo oxígeno. Además, se podría conseguir la exfoliación de cristales de nitruro de boro y sulfuro de molibdeno transformándolos en monoláminas que tras la pirólisis darían lugar a heterouniones con configuración superestructura.

Asimismo, se extendería los procesos de pirólisis para la preparación de esponjas de grafeno y materiales estructurados 3D con paredes de grafeno.

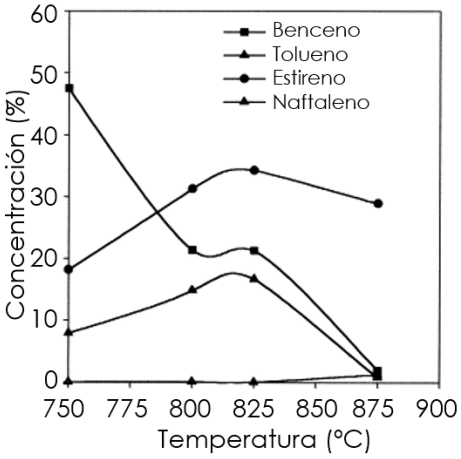
Por último, se emplearían estos materiales en procesos electrocatalíticos y fotocatalíticos de gran importancia tales como la generación de hidrógeno y evolución de oxígeno, además de continuar demostrando a actividad catalítica de estos materiales en reacciones de oxidación, lo que permitiría establecer la influencia de la microporosidad en la eficiencia del proceso catalítico.

CAPÍTULO 3

3. Películas y esponjas 3D de grafeno utilizando poliestireno como precursor

3.1. INTRODUCCIÓN

Debido a su disponibilidad y con el objetivo principal de aprovechar los desechos de plásticos como fuente de carbono, se ha venido estudiando el comportamiento del poliestireno cuando este material es sometido a temperaturas elevadas en ausencia de oxígeno.[1,2] Empezando con el primer estudio en 1950,[3–6] se sabe que el poliestireno descompone a temperaturas superiores a 370 ºC para dar lugar a una mezcla compleja de productos volátiles.[4–9] Asimismo, la descomposición térmica del poliestireno puede llevarse a cabo a velocidades elevadas a temperaturas de 700 ºC o superiores. Dependiendo de la temperatura y de las condiciones de la termólisis, se observa la formación de cantidades significativas de tolueno, etilbenceno, cumeno, estireno, y otros derivados del benceno en proporciones variables.[8,10] El Esquema 3.1 ilustra la descomposición del poliestireno por efecto del calentamiento en ausencia de O_2.



Esquema 3.1. Descomposición del poliestireno en ausencia O_2.

Puesto que el principal objetivo de los estudios que se acaban de comentar es aprovechar los residuos de poliestireno comercial,[1,11-13] la gran mayoría de la investigación llevada a cabo describe la termólisis del poliestireno, centrándose en el análisis de los compuestos volátiles que se forman en fase gas, con el propósito de obtener mezclas adecuadas para su empleo como combustible. En este contexto, de forma sorprendente, en ninguno de estos estudios se ha prestado atención a la naturaleza del posible residuo sólido que pueda formarse en el proceso de pirólisis.

El presente Capítulo presentará evidencias que muestran que el residuo de la pirólisis del poliestireno puede llegar a ser grafeno con defectos en su estructura. La transformación del poliestireno en grafeno puede contribuir a valorizar los desechos de poliestireno al convertirlos en materiales de alto valor añadido.

Como se ha venido comentando en la introducción, nuestro grupo describió que la pirólisis de polisacáridos de origen natural y considerados como desechos agrícolas, es un procedimiento que permite la preparación de grafenos con defectos tanto como películas de gran área sobre sustratos arbitrarios[14] como en dispersiones tras el tratamiento por ultrasonidos del residuo carbonoso de la pirólisis en medios líquidos.[15] En torno al 40 % de la masa de estos carbohidratos poliméricos se convierte en carbono grafítico.

La principal ventaja de la pirólisis sobre la deposición química al vapor es la posibilidad de producir cantidades mucho mayores de grafeno en menores tiempos y sin el empleo de equipos que requieren vacío elevado. Por un lado, nuestra contribución ha sido mostrar que estos polisacáridos *filmogénicos,* forman películas sobre superficies

hidrofílicas de sustratos apropiados, transformándose estas películas en otras de grafeno con defectos de una o varias capas.[14] Por otra parte, se ha comentado también que la pirólisis de estos polisacáridos como polvos conteniendo pequeños cristales y el posterior tratamiento con ultrasonidos del residuo carbonoso da lugar a suspensiones de grafenos con defectos de una o varias láminas con un rendimiento casi cuantitativo.[15]

Aunque el procedimiento también ha sido adoptado para la preparación de grafenos con defectos dopados con uno o más heteroátomos,[16–18] no ha sido posible, hasta la presente tesis doctoral, disminuir el contenido de oxígeno de los grafenos resultantes de la pirólisis de estos polisacáridos por debajo de valores del 10 %. La presencia de este oxígeno residual deriva de la composición de los carbohidratos de partida los cuales contienen en su fórmula valores de oxígeno superiores al 50 %. Tras la pirólisis una fracción del oxígeno del polisacárido permanece como grupos oxigenados en las láminas del grafeno resultante.

Continuando con procedimientos alternativos de preparación de muestras de grafenos basadas en pirólisis, tanto para la formación de películas como para la obtención de residuos carbonosos que puedan dispersarse en forma de tintas, sigue siendo de interés explorar la posibilidad de usar otros tipos de polímeros orgánicos, particularmente sintéticos que no contengan oxígeno en su composición. De esta manera, sería posible la formación de materiales grafénicos sin contener oxígeno. Además, una propiedad bien conocida de los polímeros sintéticos de tipo plástico es su habilidad para formar películas de elevada calidad en diferentes sustratos, lo cual es altamente conveniente para la obtención de películas de grafeno.

De esta manera, el presente Capítulo va a demostrar que la pirólisis a 900ºC del poliestireno, tanto depositado como película sobre una superficie como en forma de perlas, da lugar a grafenos de una única o de unas pocas capas o a residuos grafíticos que pueden ser dispersados eficientemente como monoláminas o pocas láminas en medios líquidos. Además, el procedimiento empleado en el presente Capítulo ha sido adaptado para la formación de esponjas tridimensionales constituidas por paredes de grafeno al recubrir esferas de sílice del tamaño de partícula uniforme y que se emplean como agentes plantilla.

3.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Esta sección está dividida en dos partes, la primera de ellas describe la preparación de películas de grafeno y la segunda la estructuración del material como esponjas 3D.

3.2.1. Películas de grafeno

Los experimentos iniciales de pirólisis se llevaron a cabo con muestras donde el poliestireno (peso molecular promedio 280.000 u.a.m) recubrió en forma de película micrométrica láminas de cobre o sustratos rígidos de cuarzo. La Figura 3.1, resume el procedimiento seguido en la formación de películas de grafeno con defectos.

Se ha descrito que el poliestireno se transforma por tratamiento térmico en compuestos orgánicos volátiles con rendimientos elevados.[3] En buen acuerdo con estos estudios, los análisis termogravimétricos bajo atmosfera de nitrógeno de la muestra de poliestireno empleada en nuestro estudio, indica una pérdida de peso entorno al 99 %, lo que

confirma que la gran parte de poliestireno descompone en productos volátiles.

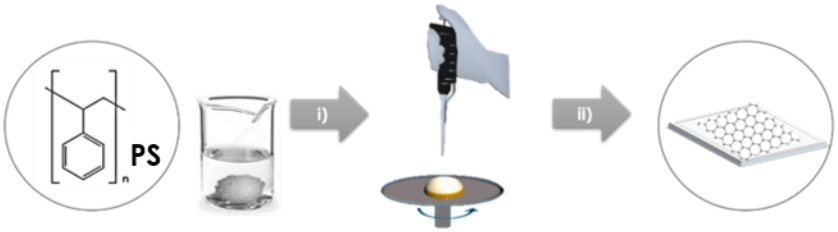


Figura 3.1. Procedimiento de preparación de películas de grafeno con defectos por pirólisis de poliestireno: (i) recubrimiento por giro de un sustrato limpio con una disolución de poliestireno en diclorometano y (ii) pirólisis bajo nitrógeno a 900 ºC durante 2 h.

A pesar de la pérdida de peso casi completa y complementando los estudios previos que han analizado los productos volátiles, la caracterización de la superficie de los sustratos tras la pirólisis de películas de poliestireno, mostraron la presencia en ellas de películas de grafeno con defectos pudiéndose conseguir algunas o múltiples capas.

De acuerdo con la pérdida de masa esperada y también con la tendencia del grafeno a apilarse, el proceso de pirólisis resulta en una disminución considerable del espesor de la película de poliestireno, el cual se reduce en torno a tres órdenes de magnitud durante el tratamiento térmico. Así, tras la pirólisis a 900 ºC durante 2 h bajo atmosfera inerte, películas de poliestireno de espesor micrométrico se transforman en películas de espesor nanométrico y que corresponden al apilamiento de láminas de grafeno.

Se ha descrito que la microscopía de AFM es la mejor técnica para determinar el espesor de películas de grafeno, pudiéndose de esta

manera determinar el número de capas que la componen.[19] En este contexto, la Figura 3.2 muestra imágenes de películas de poliestireno empleadas en la pirólisis y que se convierten en películas de grafeno con defectos multicapas de un espesor de 7 nm.

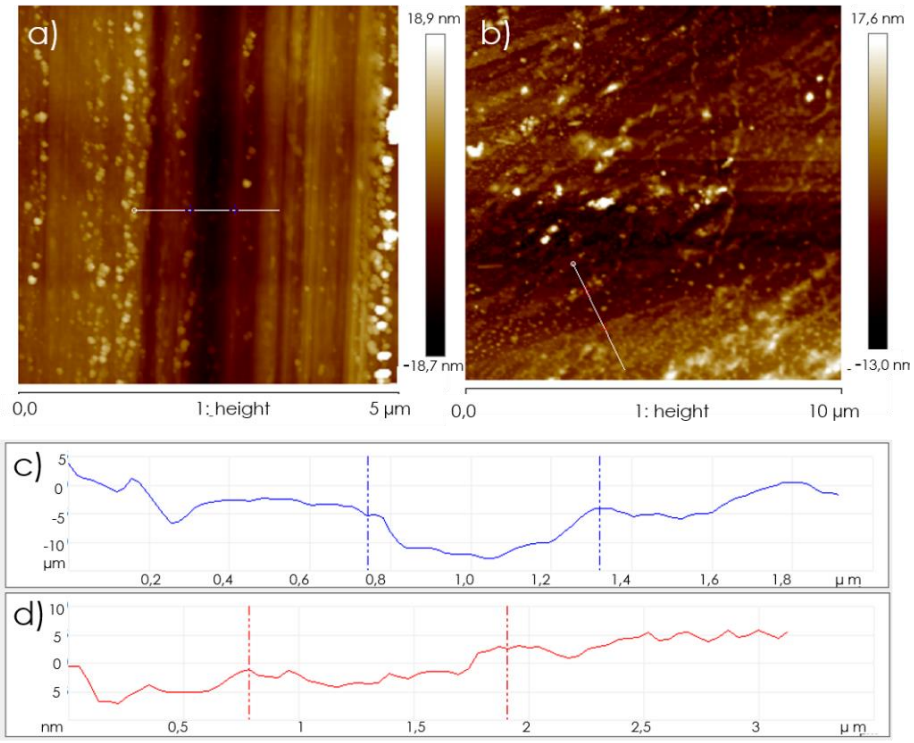


Figura 3.2. (a) Imágenes de AFM de películas de poliestireno con un espesor estimado de 15 µm y (b) su transformación después de la pirólisis en un recubrimiento de grafeno con defectos. Los recuadros (c) y (d) muestran el perfil vertical a lo largo de la línea blanca indicada en las imágenes (a) y (b), respectivamente.

Tras la pirólisis, las películas de grafeno con defectos fueron caracterizadas por espectroscopia Raman y de absorción UV-Vis. La Figura 3.3 muestra un espectro de Raman representativo obtenido para una de estas películas de grafeno derivada del poliestireno. Los espectros de Raman de las películas de grafeno presentaron la banda G

característica a 1590 cm^{-1} (anchura a mitad de altura de 150 cm^{-1}), acompañada de un pico de 1350 cm^{-1} (anchura a mitad de altura 300 cm^{-1}) que se asocia con la presencia de defectos sobre la lámina de grafeno. También, se registró el pico 2D a 2700 cm^{-1} que aparece encima de una señal muy ancha. De acuerdo con la intensidad relativa del pico 2D a la banda G, la película obtenida corresponde a un material grafítico o grafénico con defectos con apilamiento de varias capas.[20]

Esta interpretación del espectro Raman de la película tras la pirólisis, está de acuerdo con las medidas de AFM previamente comentadas al describir la Figura 3.2. La intensidad relativa del pico G, sobre el pico D se toma usualmente como un indicador cuantitativo de la densidad de defectos sobre la lámina de grafeno.[21,22] En el caso presente, el cociente I_G/I_D fue de 1,19, valor que compara favorablemente con otros cocientes I_G/I_D previamente descritos en la literatura, como por ejemplo en materiales de óxido de grafeno reducido (I_G/I_D: 0,9)[23] o incluso con el de grafenos con defectos obtenidos en la pirólisis de polisacáridos naturales (I_G/I_D: 1,15).[15]

Para estas películas sobre cuarzo, la transparencia óptica estuvo de acuerdo con el número de capas de grafeno en las películas resultantes tras la pirólisis, tal y como se encuentra descrito en la literatura.[14,23,24] La transmitancia óptica medida a una longitud de onda de 660 nm se empleó como una forma confiable y simple para determinar el número de láminas de grafeno en los recubrimientos. Así a modo de ejemplo, la Figura 3.3 muestra fotografías de una película de poliestireno sobre cuarzo antes de la pirólisis y después de la transformación en una película de grafeno con defectos de varias capas. La misma Figura muestra la transmitancia en la región UV-Vis de tres películas de grafeno con defectos según el número de capas. De acuerdo con los

datos de calibración que aparecen la literatura,[14,23,24] estas películas deben corresponder a láminas de grafeno de una única capa (1 L), 2 capas (2 L) y unas pocas capas (10 L) de grafeno con defectos.

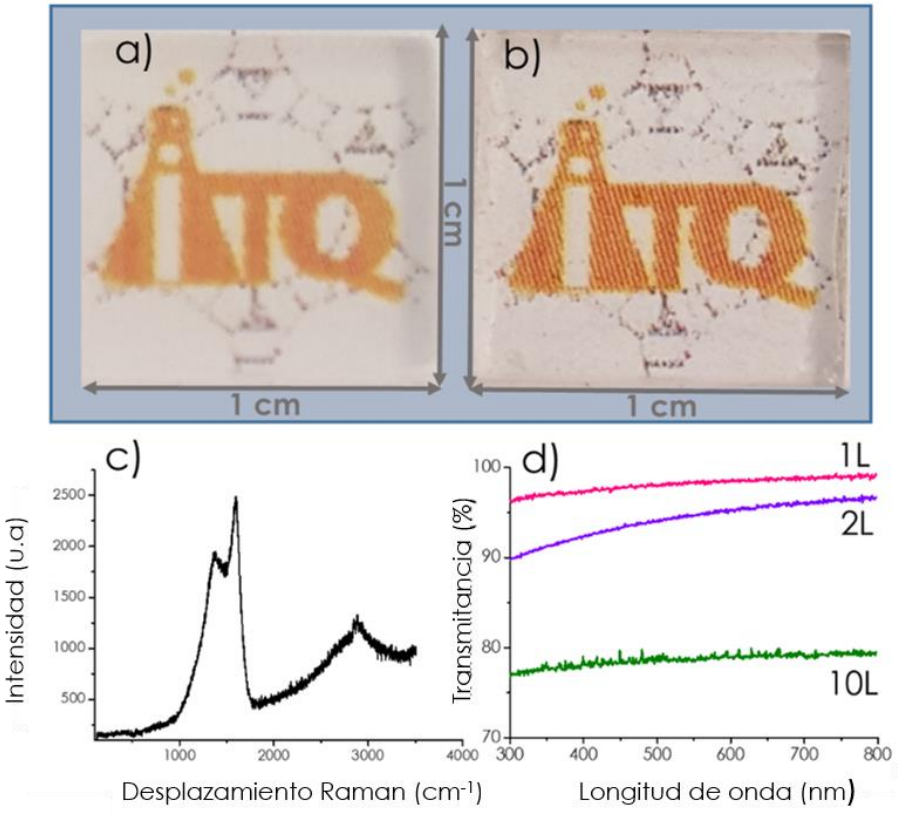


Figura 3.3. (a) Fotografía de un soporte de cuarzo con un recubrimiento de poliestireno antes de la pirólisis y (b) de la película de grafeno resultante tras la pirólisis. El recuadro (c) muestra el espectro de Raman registrado por excitación a 514 nm para las películas de grafeno con defectos obtenidas por pirólisis de películas de poliestireno sobre cuarzo. La Figura (d) muestra los espectros de transmitancia frente a la longitud de onda para una película de G con defectos monocapa ([PS]=3 mg/mL), dos capas ([PS]=10 mg/mL) y 10 capas ([PS]=30 mg/mL) cuando el recubrimiento se lleva a cabo a una velocidad de giro de 4000 rpm.

La naturaleza de los átomos de carbono en la película de grafenos con defectos se determinó por deconvolución del pico correspondiente al C 1s en el espectro fotoelectrónico de rayos X de alta resolución (Figura 3.4). El análisis del espectro de barrido de XPS mostró la presencia de carbono y oxígeno como los únicos elementos químicos detectables en la película. El análisis del pico C 1s para películas de grafeno con defecto sobre sustratos de cuarzo, indicó que en torno al 92 % de los átomos de carbono era carbonos grafíticos que se registraron a un valor de energía de enlace de 284,5 eV.[26] Se estimó que aproximadamente un 8 % de los átomos de carbono que presentaban hibridación sp^2 estaban enlazados a oxígeno, al aparecer un componente con energía de enlace de 286,5 eV. Estos datos de XPS son compatibles con la formación de películas de grafeno con defectos.

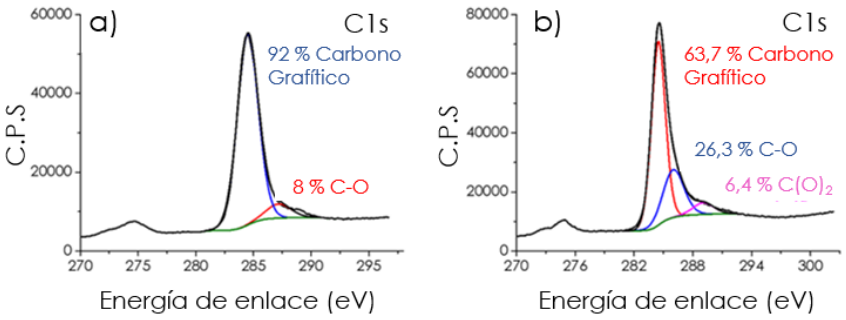


Figura 3.4. (a) Análisis del pico C 1s en el espectro de alta resolución de XPS para el grafeno con defectos proveniente de la pirólisis de poliestireno sobre una superficie de cuarzo (b) y sobre una lámina de cobre.

Merece comentarse que dependiendo de la naturaleza del sustrato el porcentaje de átomos de carbono enlazados a oxígenos puede incluso aumentar con respecto al valor del 8 % que se acaba de indicar. En este sentido, usando láminas de cobre como sustrato, las películas de grafeno con defecto exhibían espectros Raman muy similares al

presentado en la Figura 3.3, sin embargo, en XPS el pico C 1s fue mucho más ancho, mucho más asimétrico y desplazado hacia valores de energía de enlace más altos, presentado una contribución mayor de átomos de carbono enlazados a oxígeno a 286,5 eV con incluso un porcentaje detectable de átomos de carbono carboxílicos estimados en 6,4 % cuyo componente aparece a 289,0 eV. Puesto que el contenido de oxígeno del precursor de poliestireno es despreciable y la pirólisis se lleva a cabo bajo atmosfera inerte, los datos de XPS sugieren que durante el proceso de pirólisis las superficies del sustrato reaccionan proporcionando un contendido en oxígeno a las lámina de grafeno que se están formando y que acaba finalmente incorporado en el grafeno con defectos que se forma en el proceso. Conviene recordar que no se tomaron precauciones especiales con respecto a la presencia de óxidos sobre las superficies del cobre cuando se emplearon las láminas de este material. También, parece que el cuarzo es peor dador de oxígeno que el cobre frente al grafeno naciente durante la pirólisis. Esta observación estaría de acuerdo con la naturaleza química del cobre mucho más reducible en comparación con el silicio.

Las imágenes de SEM de las películas de grafeno con defectos muestran superficies continuas y suaves sin rugosidad y sin que se observen roturas o discontinuidades en la escala de longitud de micrómetros (Figura 3.5). La escala de estas películas permite obtener imágenes con TEM del material proveniente de la película. Estas imágenes del material adherido al cuarzo mostraron la morfología bidimensional esperada para grafenos y la ausencia de regiones con carbono amorfo. Las imágenes de TEM de alta resolución muestran claramente el ordenamiento en la escala de nanómetros que es

esperable para el grafeno con dominios en los que se produce un cambio en la orientación de la red.

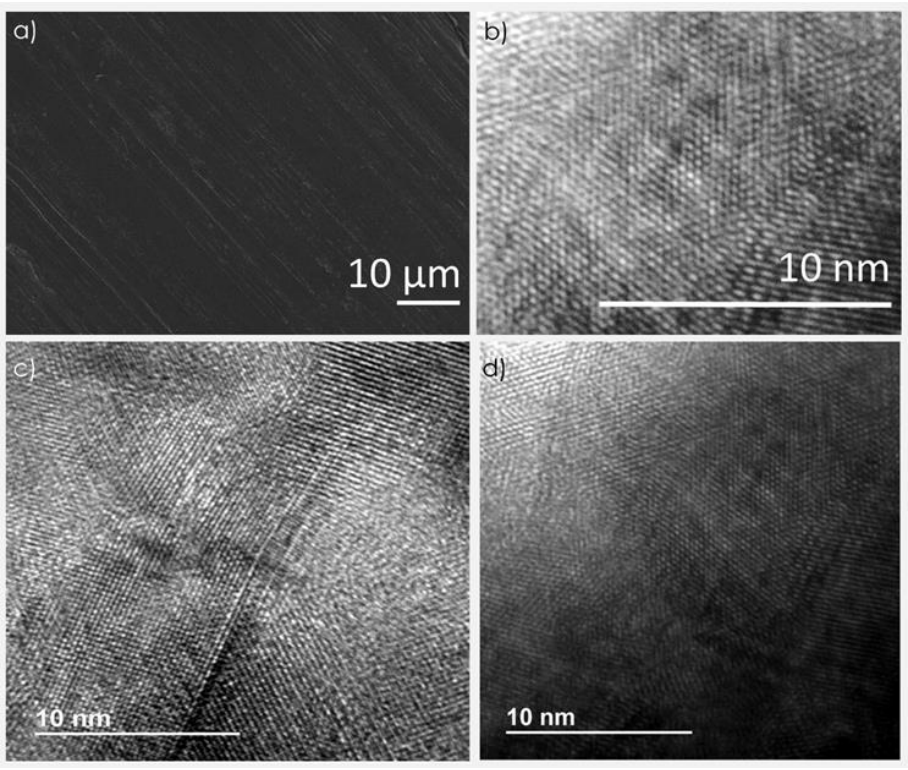


Figura 3.5. (a) Imágenes de SEM, (b) imágenes de TEM para las películas de grafeno con defectos e (c,d) imágenes TEM alta resolución del material de grafeno obtenido a partir de esferas de poliestireno

Las películas de grafeno con defectos con apilamiento de unas pocas capas sobre cuarzo, obtenidas a partir de poliestireno, muestran un notable valor de conductividad eléctrica, correspondiendo a una resistencia en el rango de kΩ/□ (los valores medios típicamente se encuentran entre 160-170 kΩ/□). Esta conductividad eléctrica es suficientemente alta como para permitir obtener imágenes de alta resolución mediante microscopía de efecto túnel (STM de sus siglas en

ingles "*Scanning Tunnelling Microscopy*"). La Figura 3.6 presenta un ejemplo ilustrativo de una de estas imágenes obtenida para estas películas de grafeno con defectos derivadas del poliestireno.

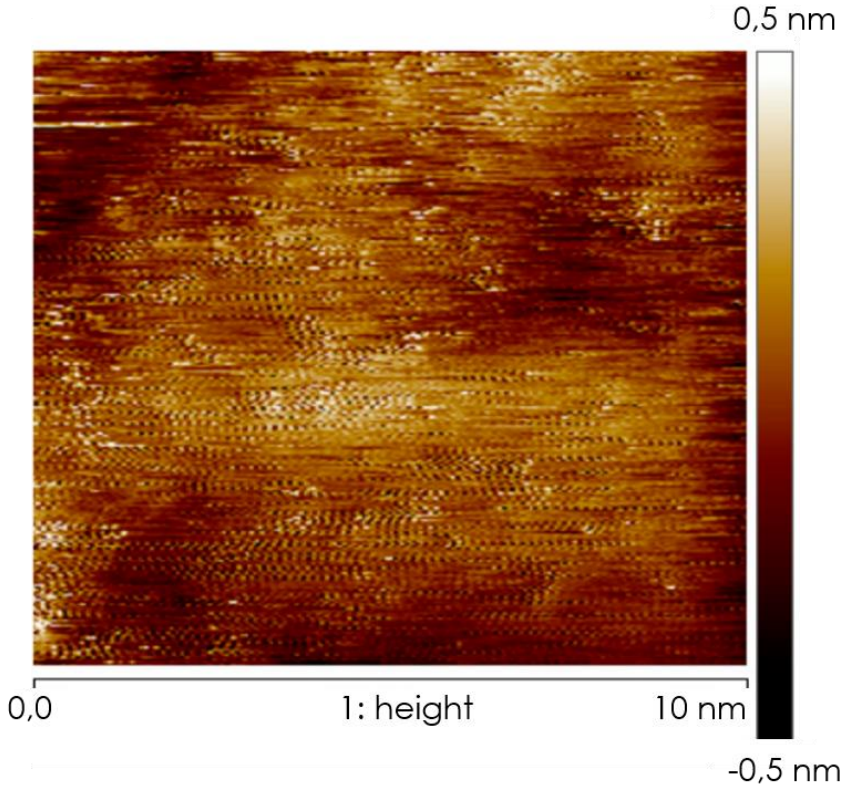


Figura 3.6. Medida de STM para una película de grafeno proveniente de la pirólisis de poliestireno sobre un soporte de cuarzo.

En la imagen se observa la presencia de átomos con un ordenamiento hexagonal esperable para el grafeno. Desgraciadamente, la irregularidad en la superficie del sustrato de cuarzo, particularmente tras haber sido sometido al calentamiento térmico del proceso de pirólisis, no hacen posible obtener la imagen de un área grande de estas películas. En este contexto, cabe mencionar que los intentos previos del grupo de registrar imágenes de películas de grafeno a partir de

quitosano o alginato mediante la técnica de STM no fueron exitosos, probablemente debido a una insuficiente conductividad eléctrica de las películas. Por tanto, el comportamiento de las películas de grafeno derivadas de poliestireno es destacable comparado con los precedentes en la literatura. Hasta ahora solo se han descrito imágenes de STM para películas de grafeno de alta calidad preparada por CVD sobre superficies metálicas de cobre con orientación 111.[27]

Además de como películas, el poliestireno también se pirolizó en forma de cristalitos o polvos. Se observó que, durante las etapas iniciales de calentamiento, estos cristales de poliestireno funden y recubren el crisol de cerámica usado en la pirólisis, dando lugar de forma espontánea una película de elevada calidad. Si la cantidad de poliestireno en el crisol es grande, entonces es posible obtener películas de grafeno de varios mm de espesor adherido al crisol de cerámica. Al final de la pirólisis los residuos carbonosos presentan un brillo metálico recubriendo la base del crisol cerámico. Para películas de mayor espesor, este residuo carbonoso puede ser recuperado del crisol mediante raspado y el polvo que se obtiene se puede suspender en varios disolventes por ultrasonidos. La Figura 3.5 también incluye imágenes de TEM del material de grafeno suspendido en un medio acuoso, donde se observa otra vez el característico ordenamiento hexagonal de los átomos esperado para el grafeno.

Las películas de grafenos con defectos se depositaron sobre electrodos de carbono vitreo y de esta manera fueron caracterizadas electroquímicamente por espectroscopía de impedancia (EIS) y voltamperometría cíclica (CV) usando el par redox $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$ como sonda. Las medidas de EIS para las películas de grafeno con defectos se muestran en la Figura 3.7. Los datos experimentales se

pudieron ajustar satisfactoriamente a un circuito equivalente, según el modelo de Randles (ver recuadro en la Figura 3.7), el cual se compone de un término correspondiente a la resistencia de la disolución (R_s) en serie con una combinación en paralelo de un elemento de fase constante (Q_{dl}), correspondiente a una capacitancia no ideal en la interfase entre el grafeno y el electrolito con una componente conteniendo una resistencia (R_{ct}) que representa la resistencia a la tranferencia de carga de la superficie anterior, en serie con un elemento Warburg (W), representando los efectos difusivos. Este circuito equivalente es el mismo que ha sido propuesto para describir las medidas de EIS de películas óxido de grafeno sobre electrodos de carbono vitreo.[28–30] Los valores de R_s, R_{st}, Q_{dl}, y W se obtienen de las medidas EIS sobre estas películas de grafeno con defectos, resultando valores de 200 Ω, 7900 Ω, $6{,}8\cdot10^{-5}$ Ω/s^n (n 0,92) y $2{,}3\cdot10^{-3}$ $\Omega/s^{1/2}$, respectivamente.

La media de CV del par redox $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$ para la película de grafeno con defectos depositada sobre el carbono vitreo, presentó los picos característicos para un proceso redox esencialmente reversible entre las dos especies (Figura 3.7), como se evidencia por la separación de los valores de potencial del pico catódico-a-anódico de 60 mV cuando la velocidad de barrido es inferior a 5 mV/s. Sin embargo, la separación pico-a-pico aumenta con el aumento de la velocidad de barrido, como era esperable para sistemas que combinan perdidas óhmicas no compensadas acompañando pequeñas desviaciones de reversibilidad. El proceso tanto para electrodos vitreo sin modificar como para los modificados con grafeno derivados de PS, están controlados por difusión, tal como evidencia la proporcionalidad entre la intensidad de corriente y la raíz cuadrada de la velocidad de barrido

en la región de 1 a 500 mV/s. La corriente de fondo (línea punteada en la Figura 3.7) presenta una forma rectangular característica de los electrodos modificados por grafeno. Esta forma rectangular indica la aparición de importantes efectos capacitivos. Como puede verse en la Figura 3.7, el pico de corriente para electrodos modificados con grafeno aumenta significativamente con respecto al valor registrado para electrodos de carbono vitreo sin modificar, lo que indica el aumento de área electroquímica efectiva producida por la película de grafeno.

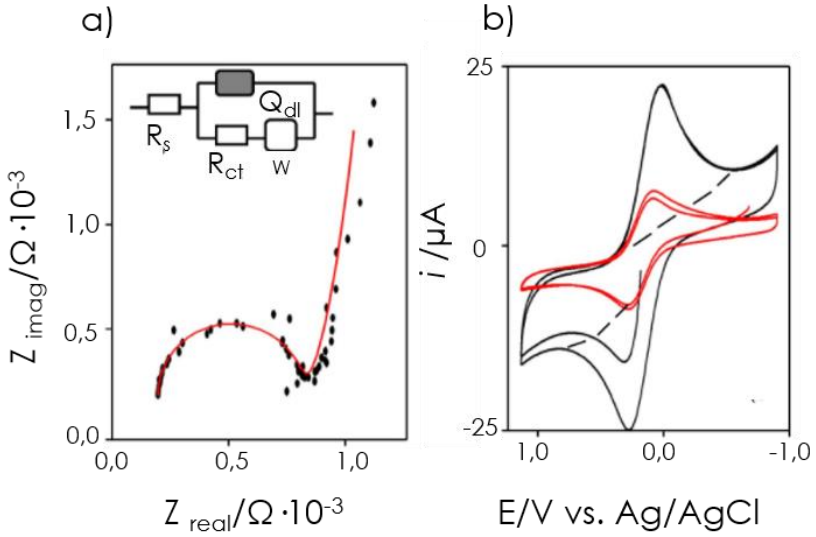


Figura 3.7. Caracterización electroquímica de las películas de grafeno depositadas sobre electrodos de carbono vitreo en contacto con una disolución acuosa 1,0 mM de $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ en una disolución tampón de pH 7,0 de fosfato potásico 0,10 M. (a) Medida Nyquist de EIS a un potencial de polarización de 0,20 V frente al electrodo de referencia Ag|AgCl, (b) medida CV para un electrodo de carbono vitreo sin modificar (rojo) y modificado con grafeno proveniente de PS (negro) a una velocidad de barrido 20 mV/s. La línea punteada corresponde a la corriente de fondo en ausencia del par redox $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$. El recuadro de la Figura (a) corresponde al circuito equivalente que ajusta los datos experimentales y que da lugar a la línea continua que se presenta en la Figura.

En este estudio no se observaron señales voltamétricas adicionales o una distorsión de los picos anódicos y catódicos de los voltagramas, lo que sugiere que el material de grafeno es estable durante las medidas electroquímicas.

3.2.2. Esponjas de grafeno

Además de formar películas planas, en la presente tesis doctoral se consideró la posibilidad de explotar la habilidad filmogénica del poliestireno recubriendo sustratos con diferentes geometrías para formar esponja de grafeno 3D. La estructuración del grafeno en objetos 3D es una estrategia para aumentar el área superficial del material para una misma región plana y tiene aplicación en la preparación de electrodos y de supercondensadores.[31–34]

Una estrategia general para obtener esponjas de grafeno 3D con un tamaño regular de poro, es el uso de plantillas duras.[35] Las esferas de sílica de diámetro uniforme son un tipo de plantillas duras que son ampliamente utilizados y que han dado lugar a la obtención de materiales 3D estructurados.[36] En algunos procedimientos, el grafeno ha sido obtenido por la técnica de CVD sobre esferas de sílice como agentes plantilla[37] o partiendo de óxido de grafeno que se deposita sobre las esferas de sílice y que posteriormente se transforma en óxido de grafeno reducido.[35]

En el presente Capítulo, esferas de sílice con un tamaño uniforme de 80 nm fueron preparadas por el procedimiento de Stöber y posteriormente fueron usadas como agentes plantilla duros.[38] Estas esferas de sílice fueron impregnadas con poliestireno por agitación de una suspensión de ambos componentes en diclorometano. Tras recuperar las esferas impregnadas de poliestireno y lavar el exceso, se

procedió a la pirólisis de las esferas de sílice a una temperatura de 900 ºC bajo atmosfera de nitrógeno. Las esferas de sílice fueron eliminadas tras la pirolisis con NaOH. La Figura 3.8 resume el procedimiento de preparación de las esponjas de grafeno con defectos 3D.

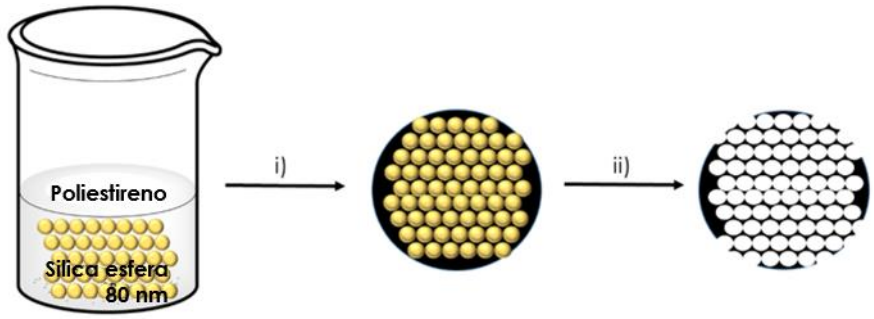


Figura 3.8. Procedimiento de preparación de las esponjas de grafeno con defectos 3D a partir de poliestireno: (i) evaporación del disolvente tras la impregnación de esferas de sílice de tamaño uniforme (80 nm) con poliestireno disuelto en diclorometano y (ii) pirólisis de las esferas de sílice recubiertas de poliestireno y eliminación posterior de la sílice por digestión con NaOH.

La Figura 3.9 muestra algunas imágenes obtenidas para este material, donde se observan las características morfológicas como esponja 3D del material resultante de la pirólisis del poliestireno. Como se observa en estas imágenes la morfología en forma de esponja del grafeno 3D está constituida por cavidades hexagonales de dimensiones muy uniformes de 80 nm. Esta dimensión está de acuerdo con el diámetro de las esferas de sílice usadas como plantilla y estas cantidades tienen 4 ventanas de alrededor de 40 nm, las cuales están distribuidas tetraédricamente. El espesor de la pared de grafeno es de alrededor de 5 nm, lo cual es consistente con que estén constituidas por el apilamiento de varias láminas de grafeno.

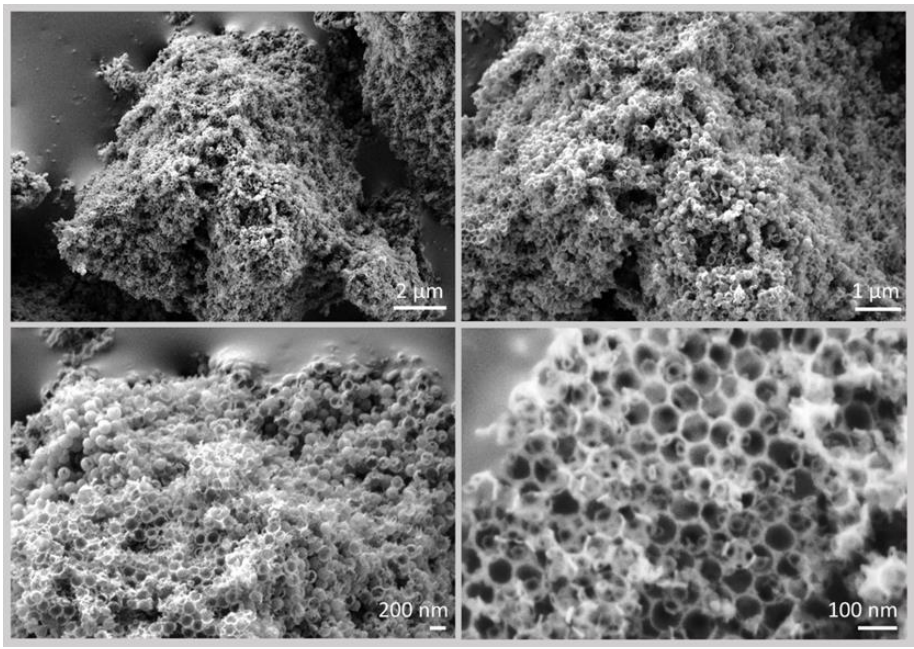


Figura 3.9. Imágenes de SEM a diferentes magnificaciones de las esponjas de grafeno 3D preparadas a partir de poliestireno siguiendo el procedimiento indicado en la Figura 3.8.

3.3. CONCLUSIONES

Aunque la pirólisis del poliestireno ha sido estudiada de forma exhaustiva como una manera para convertir los desechos plásticos de este polímero en combustible, hasta el momento no se había caracterizado el residuo carbonoso resultante en el proceso. En el presente Capítulo se ha demostrado que la pirólisis del poliestireno tanto en forma de películas como de cristales, da lugar a grafeno con defectos recubriendo superficies de sustrato o dispersables en medio líquido. Dependiendo de la naturaleza del sustrato, el grafeno resultante incorpora átomos de oxígeno en un porcentaje variable en su estructura. Las películas de grafeno proveniente del poliestireno presentan una elevada conductividad eléctrica lo que ha permitido

utilizar la técnica de microscopía de efecto túnel para obtener imágenes de la superficie con una elevada resolución. Además, las propiedades plásticas del poliestireno han permitido también la preparación de esponjas de grafeno con defectos 3D, las cuales presentan un tamaño de poro uniforme. El procedimiento se basa en el empleo de esferas de sílice como plantillas rígidas. Los resultados del presente Capítulo abren la posibilidad de preparación de grafenos dopados, así como de heterouniones de grafeno con otros materiales, aprovechando la ventaja de la habilidad plástica del poliestireno.

3.4. REFERENCIAS

1. Scheirs, J. K. Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics. *JohnWiley Sons* **2006**.

2. Kaminsky, W. Chemical recycling of mixed plastics of pyrolysis. *Adv. Polym. Technol.* **1995**, *14*, 337.

3. Atherton, E. Pyrolysis of polystyrene. *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 378.

4. Karaduman, A.; Şimşek, E.H.; Çiçek, B.; Bilgesü, A.Y. Flash pyrolysis of polystyrene wastes in a free-fall reactor under vacuum. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2001**, *60*, 179.

5. Kim, S.-S.; Kim, S. Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred batch reactor. *Chem. Eng. J.* **2004**, *98*, 53.

6. Liu, Y.; Qian, J.; Wang, J. Pyrolysis of polystyrene waste in a fluidized-bed reactor to obtain styrene monomer and gasoline fraction. *Fuel Process. Technol.* **2000**, *63*, 45.

7. Bradt, P.; Dibeler, V.H.; Mohler, F.L. A new technique for the mass spectrometric study of the pyrolysis products of polystyrene. J. *J. Res. Natl. Bur. Stand* **1953**, *50*, 201.

8. Cameron, G.G. Mechanism of volatile production during pyrolysis of polystyrene. *Die Makromol. Chemie* **1967**, *100*, 255.

9. Hussain, Z.; Khan, K.M.; Perveen, S.; Hussain, K.; Voelter, W. The conversion of waste polystyrene into useful hydrocarbons by microwave-metal interaction pyrolysis. *Fuel Process. Technol.* **2012**, *94*, 145.

10. Kaminsky, W.; Predel, M.; Sadiki, A. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *85*, 1045.

11. Angyal, A.; Miskolczi, N.; Bartha, L. Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2007**, *79*, 409.

12. Miandad, R.; Nizami, A.S.; Rehan, M.; Barakat, M.A.; Khan, M.I.; Mustafa, A.; Ismail, I.M.I.; Murphy, J.D. Influence of temperature and reaction time on the conversion of polystyrene waste to pyrolysis liquid oil. *Waste Manag.* **2016**, *58*, 250.

13. Onwudili, J.A.; Insura, N.; Williams, P.T. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *86*, 293.

14. Primo, A.; Atienzar, P.; Sanchez, E.; Delgado, J.M.; García, 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*, 9254.

15. Primo, A.; Sánchez, E.; Delgado, J.M.; García, H. High-yield production of N-doped graphitic platelets by aqueous exfoliation of pyrolyzed chitosan. *Carbon N. Y.* **2014**, *68*, 777.

16. 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. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52*, 11813.

17. 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. *Catal. Commun.* **2015**, *65*, 10.

18. 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. *Chem. – A Eur. J.* **2013**, *19*, 7547.

19. Shearer, C.J.; Slattery, A.D.; Stapleton, A.J.; Shapter, J.G.; Gibson, C.T. Accurate thickness measurement of graphene. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 125704.

20. 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. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 187401.

21. Cançado, L.G.; Jorio, A.; Ferreira, E.H.M.; Stavale, F.; Achete, C.A.; Capaz, R.B.; Moutinho, M.V.O.; Lombardo, A.; Kulmala,

T.S.; Ferrari, A.C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett*. **2011**, *11*, 3190.

22. Eigler, S.; Dotzer, C.; Hirsch, A. Visualization of defect densities in reduced graphene oxide. *Carbon N. Y.* **2012**, *50*, 3666.

23. 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 N. Y.* **2007**, *45*, 1558.

24. Reina, A.; Jia, X.; Ho, J.; Nezich, D.; Son, H.; Bulovic, V.; Dresselhaus, M.S.; Kong, J. Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition. *Nano Lett*. **2009**, *9*, 30.

25. Wassei, J.K.; Kaner, R.B. Graphene, a promising transparent conductor. *Mater. Today* **2010**, *13*, 52.

26. 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. *Adv. Mater*. **2009**, *21*, 4726.

27. Varykhalov, A.; Sánchez-Barriga, J.; Shikin, A.M.; Biswas, C.; Vescovo, E.; Rybkin, A.; Marchenko, D.; Rader, O. Electronic and Magnetic Properties of Quasifreestanding Graphene on Ni. *Phys. Rev. Lett*. **2008**, *101*, 157601.

28. Casero, E.; Parra-Alfambra, A.M.; Petit-Domínguez, M.D.; Pariente, F.; Lorenzo, E.; Alonso, C. Differentiation between graphene oxide and reduced graphene by electrochemical

impedance spectroscopy (EIS). *Electrochem. commun.* **2012**, *20*, 63.

29. Bonanni, A.; Pumera, M. High-resolution impedance spectroscopy for graphene characterization. *Electrochem. commun.* **2013**, *26*, 52.

30. Song, Y.; Feng, M.; Zhan, H. Geometry-dependent electrochemistry of graphene oxide family. *Electrochem. commun.* **2015**, *56*, 38.

31. Zhang, L.; Zhang, F.; Yang, X.; Long, G.; Wu, Y.; Zhang, T.; Leng, K.; Huang, Y.; Ma, Y.; Yu, A.; et al. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1408.

32. Zhao, J.; Ren, W.; Cheng, H.-M. Graphene sponge for efficient and repeatable adsorption and desorption of water contaminations. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20197.

33. Gao, H.; Duan, H. 2D and 3D graphene materials: Preparation and bioelectrochemical applications. *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *65*, 404.

34. Zhou, G.; Paek, E.; Hwang, G.S.; Manthiram, A. Long-life Li/polysulphide batteries with high sulphur loading enabled by lightweight three-dimensional nitrogen/sulphur-codoped graphene sponge. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7760.

35. Han, S.; Wu, D.; Li, S.; Zhang, F.; Feng, X. Porous Graphene Materials for Advanced Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 849.

36. Huang, X.; Qian, K.; Yang, J.; Zhang, J.; Li, L.; Yu, C.; Zhao, D. Functional Nanoporous Graphene Foams with Controlled Pore Sizes. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 4419.

37. Xia, X.H.; Chao, D.L.; Zhang, Y.Q.; Shen, Z.X.; Fan, H.J. Three- dimensional graphene and their integrated electrodes. *Nano Today* **2014**, *9*, 785.

38. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62.

CAPÍTULO 4

4. Heterouniones de grafeno y nitruro de boro en configuración de superestructura como películas de gran área (cm x cm) o como polvos (gramos).

4.1. INTRODUCCIÓN

Debido a sus propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas, el grafeno es considerado como un material prometedor para un amplio rango de aplicaciones en microelectrónica, biomedicina, energías renovables, etc.[1–6] Además del grafeno existe un elevado número de nanomateriales 2D relacionados y que presentan analogías estructurales con el grafeno. Entre estos nanomateriales 2D se encuentra el nitruro de boro y el disulfuro de molibdeno.[7–10] Estos nanomateriales 2D son capaces de formar heterouniones con grafeno.[10–12]

Es un hecho bien conocido que la movilidad de los electrones y las propiedades conductoras del grafeno dependen del sustrato en el que se encuentran depositados en forma de película, siendo el nitruro de boro uno de los soportes más adecuados para determinar las propiedades intrínsecas del grafeno.[13,14] Más recientemente, se ha demostrado que la unión de *van der Waals* de una lámina de grafeno con otra de nitruro de boro en una configuración en la que los hexágonos de las dos estructuras coincidan una sobre otra, da lugar a propiedades diferenciadas como consecuencia de la movilización de las propiedades intrínsecas del grafeno por la lámina de nitruro de boro en contacto con esta.[15–18] Este ensamblaje de grafeno y nitruro de boro con superposición en coincidencia de los hexágonos, ha sido descrito

en la bibliografía como heterounión en superestructura para poner de manifiesto la coincidencia de las dos redes de G y de BN.[19,20]

Un campo que todavía permanece prácticamente inexplorado es el estudio de las propiedades únicas que derivan de la heterounión G-BN en superestructura, que serían únicas y diferentes de las que presentan tanto los componentes individuales por separado, como la heterounión al azar de ambos materiales. El desarrollo de este campo y la determinación de las propiedades de las superestructuras G-BN, está fuertemente limitado por la disponibilidad de muestras de heterouniones G-BN con esta configuración, que hasta ahora en la mayoría de los casos descritos ha sido observada para muestras de unos pocos micrómetros cuadrados.[15]

Las áreas tan pequeñas de las muestras G-BN con superestructura pueden ser suficientes para medir unas pocas propiedades físicas con técnicas de nanociencia y confirmar de esta manera las predicciones teóricas, pero no son áreas suficientemente elevadas como para desarrollar muchos otros tipos de aplicaciones prácticas.

La mayoría de los estudios de superestructuras G-BN describen la preparación de estas muestras por superposición de un material sobre otro con control manual.[15,21,22] Este procedimiento de preparación de heterouniones 2D es claramente insatisfactorio y solo permite la obtención de muestras de pequeña área.

En un intento de superar esta limitación, películas de G-BN en configuración de superestructura en un área de decenas de nanómetros a milímetros han sido obtenidas haciendo crecer el grafeno con técnicas de CVD sobre monoláminas de nitruro de boro.[23] De los datos conocidos actualmente, parece ser que el BN puede actuar como

plantilla del crecimiento epitaxial del grafeno naciente. Sin embargo, puesto que las láminas de BN no poseen propiedades catalíticas en la reacción de deshidrogenación de hidrocarburos, esta forma de preparación es muy costosa y requiere tiempos elevados. Otras técnicas diferentes de la deposición CVD de hidrocarburos serían de gran utilidad.

En este sentido, el crecimiento epitaxial del grafeno sobre nitruro de boro en configuración de superestructura ha sido también descrito para la descomposición de metano asistida por plasma, pero el tamaño de las películas está limitado al tamaño de las capas de nitruro de boro.[24] Se han publicado estudios describiendo el crecimiento epitaxial de grafeno sobre láminas de BN formadas por CVD sobre cobre, usando ácido benzoico o por pirólisis empleando como precursor una película de Ni(C)/precursor de BN-Ni. [25,26]

El desarrollo del campo de heterouniones de estructuras 2D y en particular el G-BN y la aplicación de las nuevas propiedades que puedan presentar estos materiales, depende en gran medida de la disponibilidad de estos nuevos materiales y de la descripción de un procedimiento de preparación de los mismo que sea confiable y reproducible. Estos procedimientos deberían ser aplicables tanto para la formación de películas de una elevada área (mayor que la escala submilimétrica, generalmente descrita) o incluso como polvos en elevadas cantidades que posteriormente puedan ser dispersados en medio líquido.

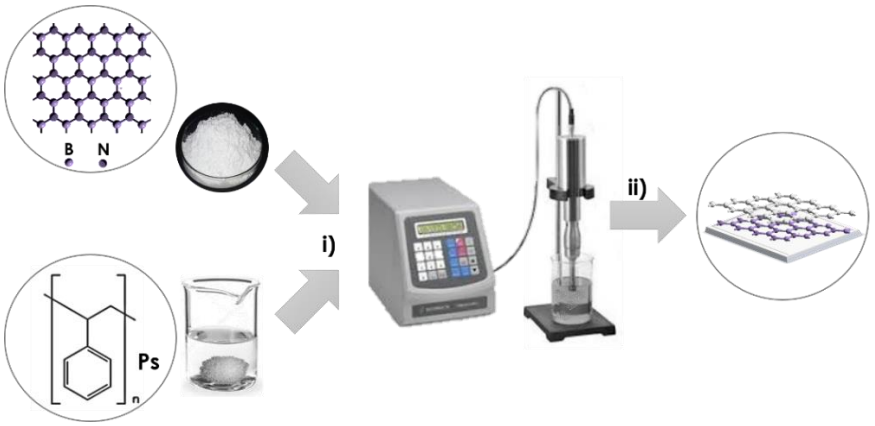
El presente Capítulo describe un procedimiento para la preparación de heterouniones G-BN como superestructura. Este procedimiento sirve tanto para la preparación de películas de elevada área (cm x cm) sobre

sustratos arbitrarios como para polvos en cantidades de gramos. El procedimiento es conveniente, puesto que se parte de precursores fácilmente disponibles. Como se verá en el Capítulo, el procedimiento de preparación ha permitido determinar propiedades electrocatalíticas mejoradas para la configuración en superestructura en la reacción de reducción de oxígeno. Esta reacción electroquímica es muy importante para futuras tecnologías emergentes de almacenamiento de electricidad renovable, que pueden basarse en la electrólisis del agua. Esta actividad electrocatalítica ha sido descrita en grafenos dopados con nitrógeno, pero no se observa generalmente en grafenos sin dopar.[27,28] Sin embargo, parece que las interacciones fuertes de *Van der Vaals* entre el grafeno y la lámina de nitruro de boro con la modulación de las propiedades electrónicas del grafeno, son responsables de esta actividad electrocatalítica que no ha sido observada previamente en grafenos sin contener elementos dopantes.

4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El procedimiento de preparación de la heterounión G-BN como superestructura se ilustra en el Esquema 4.1. Este método se basa en la habilidad del poliestireno para exfoliar cristales de nitruro de boro de fase hexagonal (bulk-BN)[29,30] y además, su capacidad no descrita de formar grafeno por pirólisis a temperaturas en torno a 900°C.[31] Así por sonicación a temperatura ambiente, es posible obtener una dispersión de láminas de BN exfoliadas al suspender cristales de bulk-BN en una disolución de diclorometano(CH_2Cl_2) conteniendo PS y eliminando las partículas sólidas sin dispersar. Las partículas de BN exfoliadas por la acción de PS están constituidas principalmente por láminas monocapa estabilizadas por PS. Este hecho está de acuerdo con estudios previos sobre procedimientos de exfoliación de cristales de bulk-BN.[30–32] Es

posible que las interacciones de *van der Waals* entre los anillos aromáticos del PS y las láminas de nitruro de boro sean las responsables del proceso de exfoliación de los cristales tridimensionales de BN y de la formación de dispersiones de láminas aisladas de BN en medio líquido.



Esquema 4.1. Ilustración del procedimiento de preparación de películas de heterouniones G-BN como superestructuras basado en (i) la exfoliación de cristales de BN por PS en CH_2Cl_2 y (ii) posterior pirólisis bajo atmósfera inerte del material compuesto de BN-PS.

La caracterización mediante la técnica de AFM de la dispersión de láminas de BN exfoliadas en CH_2Cl_2 conteniendo PS, es compatible con la presencia en la muestra de partículas de BN monoláminas o de unas pocas láminas envueltas en una matriz de poliestireno (Figura 4.1). Las propiedades plásticas del PS permiten emplear esta dispersión para formar películas submicrométricas de alta calidad donde se encuentran láminas exfoliadas de BN sobre diferentes soportes, tales como metales, cerámicas y vidrios. La evaporación del CH_2Cl_2, también permite recuperar láminas de BN exfoliadas envueltas en PS como un material compuesto (composite) que puede ser sometido a molienda a fin de obtener polvos blancos.

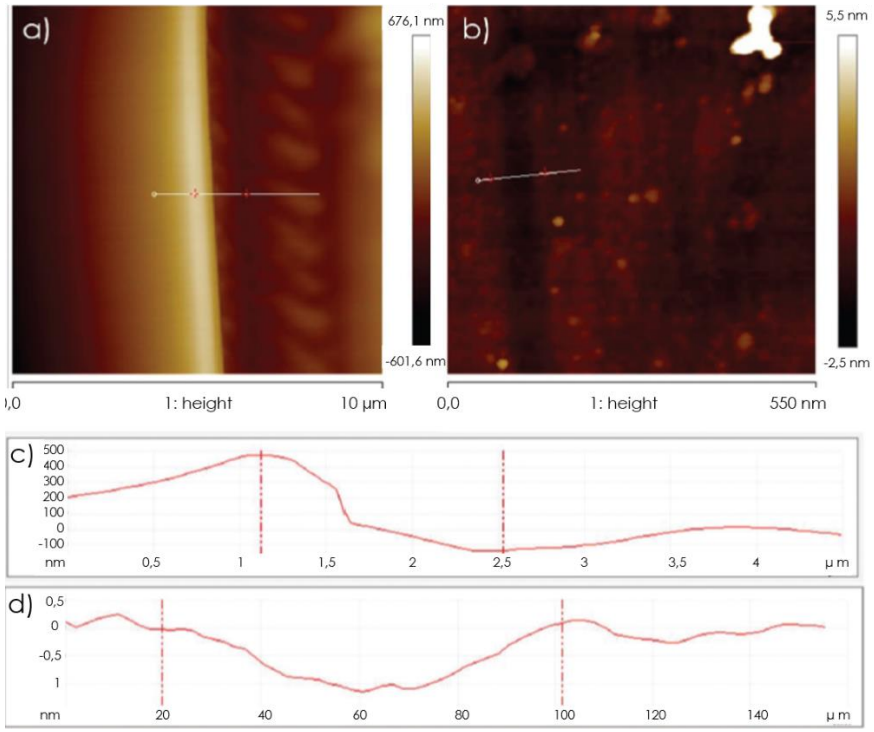


Figura 4.1. (a, c) Imágenes de AFM de un material compuesto (PS-BN sobre cuarzo) donde el espesor de la película de PS se puede medir a lo largo de la línea blanca, resultando un valor de 500 nm y (b, d) imágenes de AFM de la heterounión G-BN resultante de la pirólisis del composite PS-BN mostrado en (a) donde el espesor medido para la película de G es de alrededor de un nanómetro, lo que corresponde a una monolámina de grafeno sobre una monoláminas de BN. Hay que hacer notar que los puntos blancos observados en la imagen (b) corresponden a partículas de polvo del ambiente puesto que el proceso de preparación de la heterounión no se lleva a cabo en una sala blanca.

Los estudios del Capítulo anterior han demostrado que la pirólisis de PS a temperaturas en torno a 900 °C, tanto como película como en polvo, de lugar a un grafeno con defectos bien como películas o como dispersiones en un medio líquido tras tratamiento de los polvos con ultrasonidos.[32] La Figura 4.2 proporciona una serie de datos espectroscópicos e imágenes de los materiales obtenidos. Los espectros

de Raman de estos materiales muestran la presencia de las bandas 2D, G, D esperadas a valores de números de onda próximos a 2750, 1590, 1350 cm^{-1}, respectivamente. La observación del pico D, indica la presencia de defectos estructurales,[33] probablemente causados por la condensación imperfecta de anillos aromáticos en el grafeno resultante. Las medidas de AFM de las películas muestran que la pirólisis causa una disminución considerable del espesor de las películas de PS precursoras. Esta disminución de espesor concuerda con la formación de grafeno monolámina o de unas pocas láminas, dependiendo del espesor de la película precursora de PS (ver Capítulo 3). Las imágenes de TEM del material que se suspende tras la pirólisis, provenientes del raspado de la películas sobre sustratos, muestran también la característica morfología 2D correspondiente al grafeno con un pequeño contraste que es compatible con la formación de películas de grafeno monoláminas o de unas pocas capas. En el caso de la pirólisis de películas de poliestireno de gran espesor, la difracción de rayos X presenta un modelo donde aparece un pico de difracción ancho a 23 º, lo que indica la formación de un residuo de carbono grafítico en el tratamiento de pirólisis, con un pobre empaquetamiento entre las láminas de grafeno.

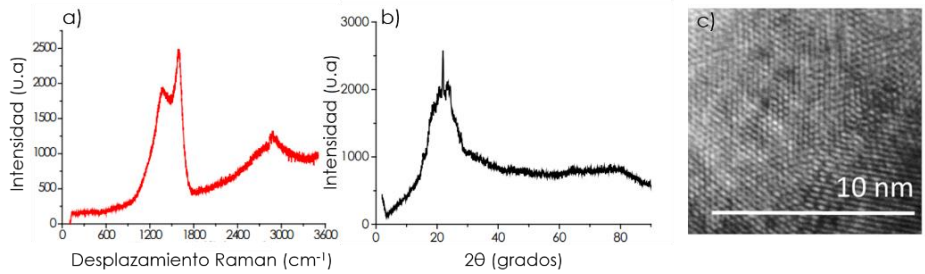


Figura 4.2. (a) Espectro Raman, (b) espectro de rayos X e (c) imagen de HRTEM de grafeno obtenido a partir de la pirólisis de poliestireno.

En vista de los resultados anteriores, se podría anticipar que la pirólisis de BN incorporado en la matriz de PS formará también láminas de grafeno similares. De acuerdo con esta predicción, cuando películas de BN-PS fueron sometidas a pirólisis en las mismas condiciones previamente comentadas para la conversión de PS, se observó la formación de grafeno con defectos con heterounión de láminas de BN.

Las imágenes de AFM de estas películas de G-BN obtenidas por pirólisis de PS-BN, presentan una superficie plana de muy baja rugosidad y cierta curvatura que ha sido asociada al sustrato de cuarzo sobre el que se encuentra depositada la heterounión G-BN. Es importante resaltar que la resolución vertical subnanométrica de la técnica de AFM permite determinar el espesor de películas de G-BN. En condiciones de preparación óptimas, el espesor medido para las heterouniones G-BN es de 0,7 nm, que es un valor compatible con la heterounión de una única capa de G sobre una única capa de BN (Figura 4.1).

La Figura 4.3 muestra una comparación de los espectros Raman del grafeno con defectos obtenido por pirólisis de PS con el de la heterounión G-BN con morfología de superestructura. En este último caso, el pico de Raman muy fino característico de BN, que aparece a 1300 cm^{-1}, se superpone con la banda D mucho más ancha del grafeno y cuyo máximo se registró a 1350 cm^{-1}, dando la impresión de un aumento en la densidad de defectos, lo cual no es correcto.

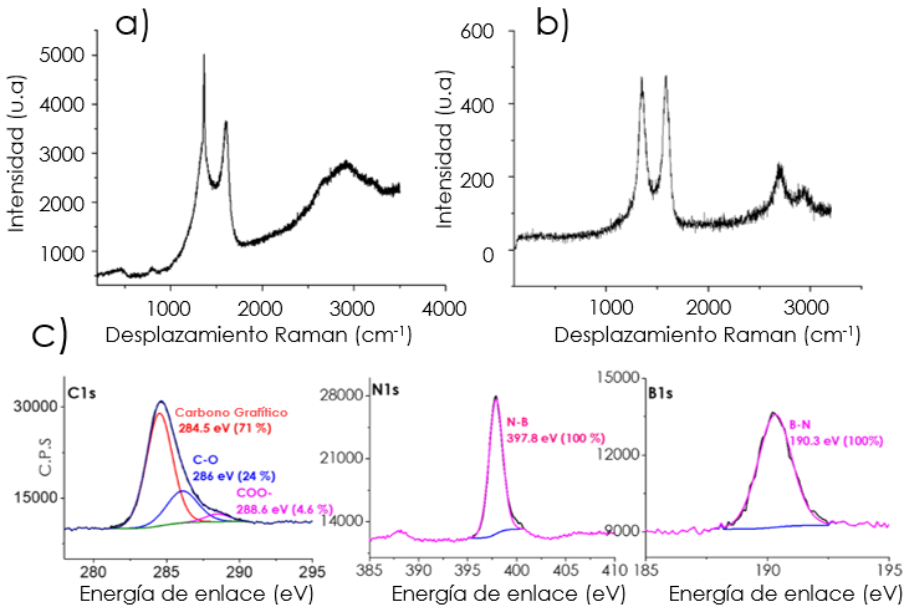


Figura 4.3. Espectros Raman de (a) heterouniones G-BN en superestructura y (b) del grafeno con defectos formado en la pirólisis de PS. La línea aguda a 1350 cm^{-1} es debida al solapamiento de la banda ancha del grafeno con el pico agudo de BN. (c) Picos C 1s, B 1s y N 1s determinados por XPS y su mejor ajuste a los componentes individuales indicados en las figuras para películas de heterouniones G-BN en superestructura sobre la lámina de cobre. Picos de XPS similares se obtienen para heterounión G-BN sobre otros sustratos, pero en esos casos el pico C 1s presenta una mayor proporción de carbono grafítico.

En la técnica de XPS se confirma la presencia de la lámina de grafeno con defectos sobre la lámina de BN. El análisis de los picos B 1s y N 1s muestra que están constituidos predominantemente por un único componente con una energía de enlace de 190,3 y 397,8 eV en una proporción atómica 1:1, como lo que está en buen acuerdo con estudios anteriores en la literatura para los átomos de B y N en BN formando una heterounión de superestructura.[25,26] Los componentes pequeños (porcentajes inferiores al 5 %) que se derivan del mejor ajuste de los picos experimentales de N 1s y B 1s, se pueden atribuir a defectos de

las láminas de BN o a la existencia de algún elemento dopante sobre lámina de grafeno. El análisis del pico C 1s muestra la presencia de un componente mayoritario a 284,5 eV, el correspondiente al carbono grafítico en sustrato de cuarzo o cerámico, donde este componente de carbono grafítico es superior al 90 %. Sin embargo, sobre una lámina de cobre, la existencia de un componente de átomos de carbono enlazados a átomos de oxígeno fue entorno al 24 %, juntamente con los átomos de carbono grafíticos (Figura 4.3).

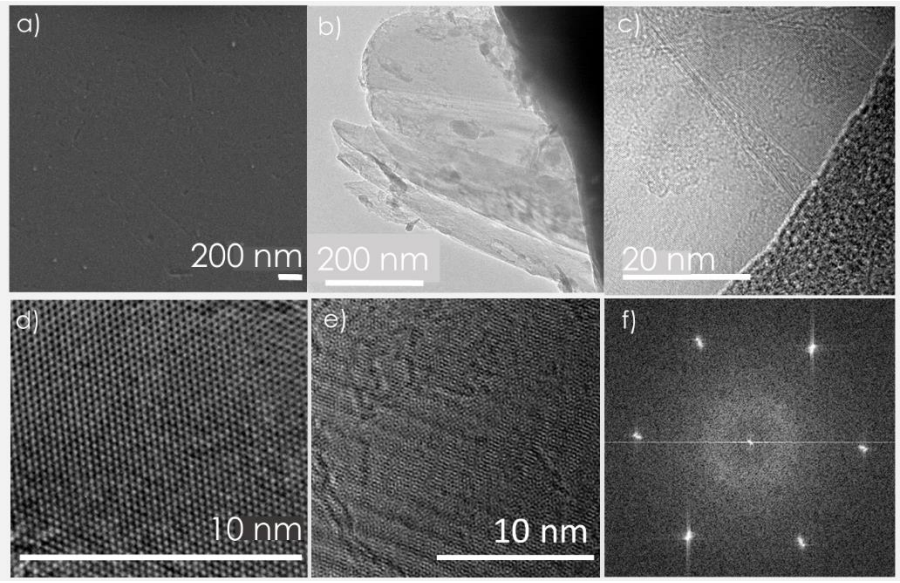


Figura 4.4. (a) Imagen de microscopía SEM para la heterounión G-BN como superestructura. (b), (c), (e) Imágenes TEM de alta resolución de la heterounión G-BN como superestructura y (d) de una película de h-BN. (f) Modelo de difracción de electrones para un área seleccionada (SAED) para la heterounión G-BN como superestructura. Conviene resaltar las coincidencia de los puntos de difracción correspondientes a la lámina G-BN, lo que indica la superposición como superestructura de las dos láminas.

La microscopía electrónica de barrido de las películas con heterouniones G-BN en configuración de superestructura muestra una

superficie suave sin grietas o defectos (Figura 4.4). Los análisis elementales indican la presencia de B y N en proporciones atómicas casi equivalentes, lo que está de acuerdo con la composición de las láminas de BN resultantes de la exfoliación de los cristales bulk-BN y porcentajes más pequeños de carbono debido a la lámina de grafeno sobre el BN.

La información más relevante que demuestra convincentemente la configuración de superestructura de las dos láminas de la heterounión, la proporciona las imágenes de TEM. Mientras que las imágenes de TEM de alta resolución permiten observar el alineamiento atómico característico del G-BN, la difracción de electrones de un área seleccionada (SAED), muestra el notable alineamiento de las láminas de G y BN como se deduce de la coincidencia de los modelos de difracción de electrones para las láminas de G y BN en el área seleccionada. La Figura 4.4 muestra también una imagen de TEM representativa con su correspondiente difractograma SAED. Merece ser resaltado el hecho de que este modelo SAED con picos de difracción coincidentes para G-BN, se registra en todos los puntos estudiados para películas de 1 x 1 cm^2, lo que está de acuerdo con que la configuración de superestructura está ocurriendo en toda el área de la película. El procedimiento de preparación fue repetido numerosas veces en ensayos independientes, con resultados siempre reproducibles por lo que respecta a la formación de películas de gran área de heterounión G-BN con configuración de superestructura y modelos SAED coincidentes. Además de cuarzo, también fueron usados láminas de cobre y soportes cerámicos como sustratos para la preparación de heterouniones G-BN, observándose en todos los casos la coincidencia de los modelos SAED para las láminas de G-BN en

heterounión, indicando que la superestructura se forma en todos los casos.

La pirólisis de mezclas de BN con PS puede también adaptarse a la formación de heterouniones G-BN con superestructura para materiales en polvo. Para ello se lleva a cabo la pirólisis de polvos de PS-BN obtenidos por molienda del residuo tras la eliminación del disolvente en el proceso de exfoliación. En las etapas iniciales de la pirólisis, el material compuesto por PS-BN funde y forma una película de gran espesor sobre el crisol cerámico. Tras la pirólisis el residuo negro carbonoso obtenido como película de gran espesor se rasca del crisol cerámico y se muele para obtener un polvo. El tratamiento por ultrasonidos de estos residuos carbonosos permite obtener imágenes de TEM de la heteroestructura G-BN y, también en este caso, todas la regiones estudiadas por SAED muestran la presencia de una heterounión G-BN como superestructura. Sin embargo, el área superficial especifica de este polvo fue menor de 20 m^2/g indicando el apilamiento de las láminas en el material sólido.

Resultados previos en la literatura para la heterounión G-BN como superestructura indican que el tratamiento asistido por plasma de moléculas precursoras sobre láminas de BN dan lugar al crecimiento epitaxial de grafeno sobre el propio BN.[24-34] Por tanto, la explicación más razonable para entender la formación de superestructura en las condiciones que se describen en el presente Capítulo es el efecto plantilla de las láminas de BN preexistentes sobre la lámina de grafeno que está siendo formada a partir de PS durante el proceso de pirólisis. La influencia en el crecimiento del grafeno naciente por las láminas de BN preexistente ha sido propuesta también en otros casos con anterioridad.[25,26]

Esta explicación es compatible con que la configuración en superestructura sea la más estable termodinámicamente para la heterounión G-BN debido a que las interacciones de *van der Waals* serian máximas y a las condiciones de formación de G a partir de PS en el proceso de pirólisis que serían suficientemente lentas para permitir la formación de la heterounión termodinámicamente más estable.

A fin de proporcionar alguna evidencia experimental que apoye esta propuesta y más específicamente para demostrar que la presencia de BN es un prerrequisito para conseguir la configuración en superestructura cuando se forma la lámina de G, se procedió a preparar una suspensión que contenía a la vez una muestra de grafeno comercial y partículas exfoliadas de BN. Esta suspensión se sometió a ultrasonidos a fin de conseguir una buena mezcla antes de proceder a la preparación de una película con esa suspensión por recubrimiento por giro. La mezcla G-BN como película fue sometida a pirólisis en las condiciones habituales empleadas para la formación de la heterounión G-BN como superestructura. La caracterización por TEM y SAED mostró que la superposición de las láminas de G-BN no presentaban la configuración de superestructura en ninguno de los puntos de la película que fueron estudiados. Más aun no pudo encontrarse ninguna región donde tuviera lugar la formación de la heterounión G-BN como superestructura. Este procedimiento se repitió 3 veces alcanzándose en todos los casos los mismos resultados. La Figura 4.5 presenta unas imágenes de TEM representativas, así como un modelo SAED obtenido para alguna de estas muestras control. La imposibilidad de observar una configuración en superestructura está de acuerdo con la dificultad de conseguir esta configuración por superposición al azar de los

materiales G-BN previamente formados o la necesidad de hacer crecer la lámina de grafeno sobre láminas de BN.

Comparado con los precedentes descritos en la bibliografía, el procedimiento comentado en el presente Capítulo muestra además la ventaja de no requerir ninguna asistencia de una fuente de plasma y además puede ser adaptado para la preparación de superficies de gran área sobre sustratos arbitrarios o, incluso pueden servir para preparar polvos que puedan ser suspendidos en disolventes. Estas posibilidades muestran la ventaja del procedimiento de preparación de heterouniones G-BN como superestructura en base a la pirólisis de precursores PS-BN.

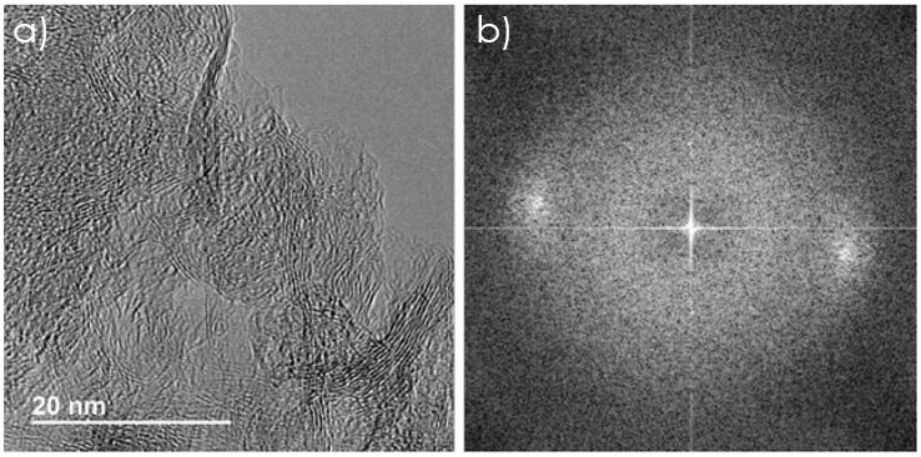


Figura 4.5. (a) Imagen de TEM de alta resolución y (b) modelo de difracción de electrones para un área seleccionada de la heterounión G-BN al azar.

Se ha descrito recientemente, que monoláminas de BN son materiales emisores de alto brillo debido a la presencia de defectos estructurales.[35–37] Nosotros hemos sido capaces de observar también esta emisión en el visible en las muestras de BN obtenidas por exfoliación con PS de bulk-BN. Estos defectos estarían principalmente

localizados en la periferia de las láminas de BN debido a las condiciones especiales de los átomos de la periferia que se encuentran insuficientemente coordinados. La Figura 4.6 presenta una imagen representativa de la fotoluminiscencia que exhiben estas películas PS-BN, La emisión de BN se observa también en películas G-BN con una configuración al azar, lo que indica una inhibición incompleta de la emisión intrínseca de BN por interacción con las láminas de G.

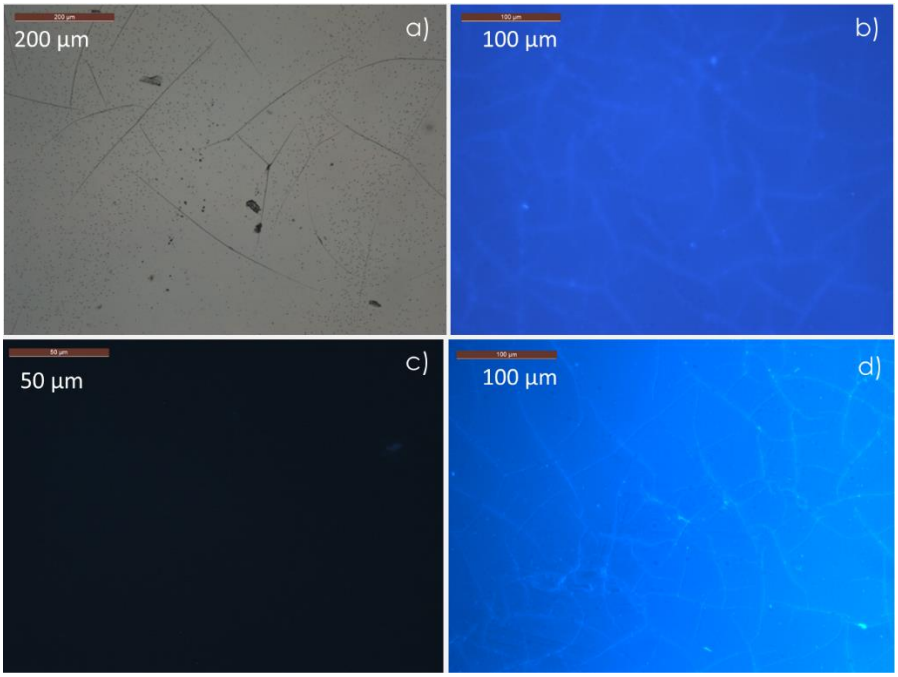


Figura 4.6. (a) Imágenes de microscopía óptica y (b) de fluorescencia para una película de PS-BN. (c) Imagen de microscopía de fluorescencia de una película de G- BN en configuración de superestructura y (d) de una película de G-BN con configuración al azar.

Esta emisión tan intensa de las nanoláminas de BN obtenidas por exfoliación con PS pudo ser también observada en nuestro caso en las suspensiones en THF usando un equipo de fluorescencia convencional. Esto nos ha permitido registrar los espectros de emisión de

nanoláminas de BN en suspensión y establecer el posible efecto del grafeno como inhibidor de esta emisión de BN.

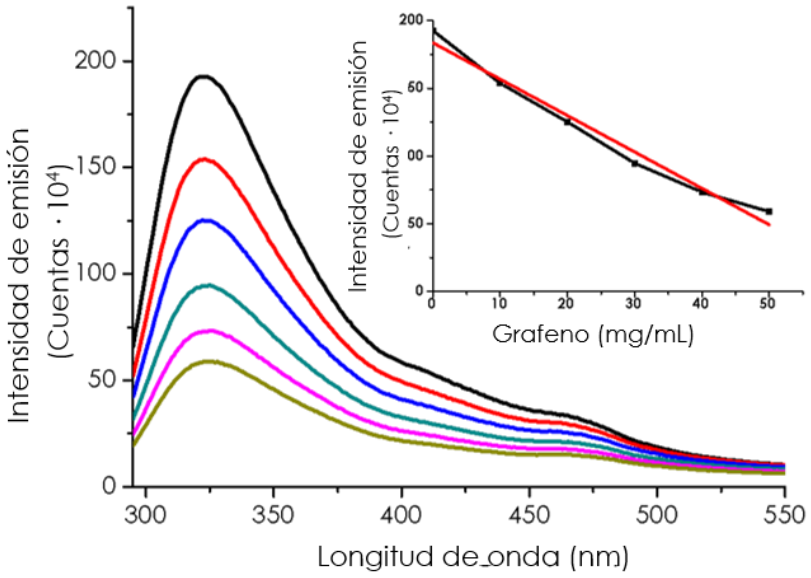


Figura 4.7. Espectros de emisión de una suspensión de nanoláminas de BN obtenidas por exfoliación con PS en THF (1 mg/mL) por excitación a una longitud de onda de 260 nm y adición de 0 (negro), 10 (red), 20 (azul), 30 (verde), 40 (magenta) y 50 (verde oscuro) mg/mL de G. El recuadro muestra el correspondiente gráfico Stern-Volmer de la intensidad de emisión frente a la concentración de G, confirmando de esta manera la inhibición de BN por parte del grafeno.

Así, empezando con una suspensión de PS-BN en THF la adición de cantidades crecientes de grafeno comercial resulta en una disminución gradual de la intensidad de emisión. La Figura 4.7 muestra la gráfica de Stern- Volmer, confirmando la existencia de un efecto de inhibición de la emisión de BN por nanoláminas de grafeno en suspensión. Este efecto de inhibición puede ser entendido considerando que la emisión de BN deriva de la recombinación de un estado de separación de cargas electrón-hueco y que el contacto con grafeno podría dar lugar a la migración del electrón del BN al grafeno, disminuyendo por tanto la

eficiencia de la recombinación de cargas. Por consiguiente, la intensidad de emisión debería disminuir a medida que la concentración de grafeno aumente, como es de hecho experimentalmente observado en la suspensión de THF.

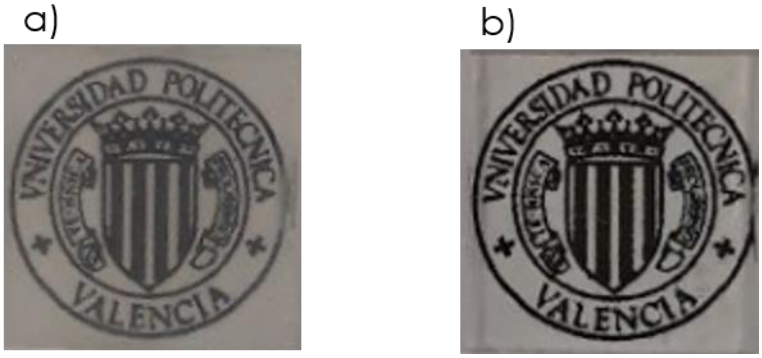


Figura 4.8. (a) Fotografía de película PS-BN y (b) de G-BN en superestructura en un soporte de cuarzo de 1x 1 cm^2.

Es importante resaltar que como se ha comentado anteriormente la heterounión al azar G y BN exhibe fotoluminiscencia del BN, lo que nos permite registrar la imagen correspondiente de microscopía de fluorescencia. En contraste, la configuración en superestructura con superposición de los hexágonos de G-BN resulta en una inhibición de la emisión de BN muy eficiente y como consecuencia, la imagen de fluorescencia de la heterounión G-BN como superestructura aparece en negro. La Figura 4.8 muestra una fotografía de la película G-BN obtenida por pirolisis de películas de PS-BN sobre cuarzo. Basándonos en esta observación, proponemos que la microscopía óptica de fluorescencia es una técnica experimental muy eficiente y conveniente para determinar la existencia de configuración en superestructura en heterouniones G-BN de superficies de alta área. Las imágenes por microscopía de fluorescencia de la heterounión G-BN en configuración

de superestructura son negras mientras que estas imágenes para heterouniones G-BN con superposición al azar exhiben una alta fluorescencia. Las imágenes de fotoluminiscencia pueden ser tomadas con un microscopio óptico haciendo innecesario el uso de un microscopio electrónico para asegurar la existencia de superestructura.

4.3. ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA.

La disponibilidad de películas de gran área de heterouniones G-BN como superestructura nos permite estudiar entre otras propiedades el comportamiento electroquímico de las mismas, observándose un actividad electrocatalítica para la reacción de reducción de oxígeno. La electrocatálisis es una de las áreas donde los grafenos están siendo investigados como una alternativa al empleo de metales nobles de un precio más elevado y de los que existen recursos ilimitados.[38–40]

Se comparó el comportamiento electroquímico de tres electrodos consistentes en grafeno con defectos formado a partir de pirólisis de PS, otro electrodo constituido por una película de G-BN con configuración de superestructura, un tercero consistente en la heterounión G-BN con superposición al azar. Se observaron tres diferencias muy notables en las gráficas de Nyquist para los tres electrodos usando el par $Fe(CN)_6^{-3}/Fe(CN)_6^{-4}$ como molécula redox sonda. También se observaron diferencias cuando se aplica un potencial catódico suficiente para promover la reducción del oxígeno disuelto en disoluciones acuosas tamponadas con fosfato y saturadas por aire. La Figura 4.9 ilustra el comportamiento especial de la heterounión G-BN en configuración de superestructura tanto en las medidas Nyquist como en la reacción de reducción de oxígeno.

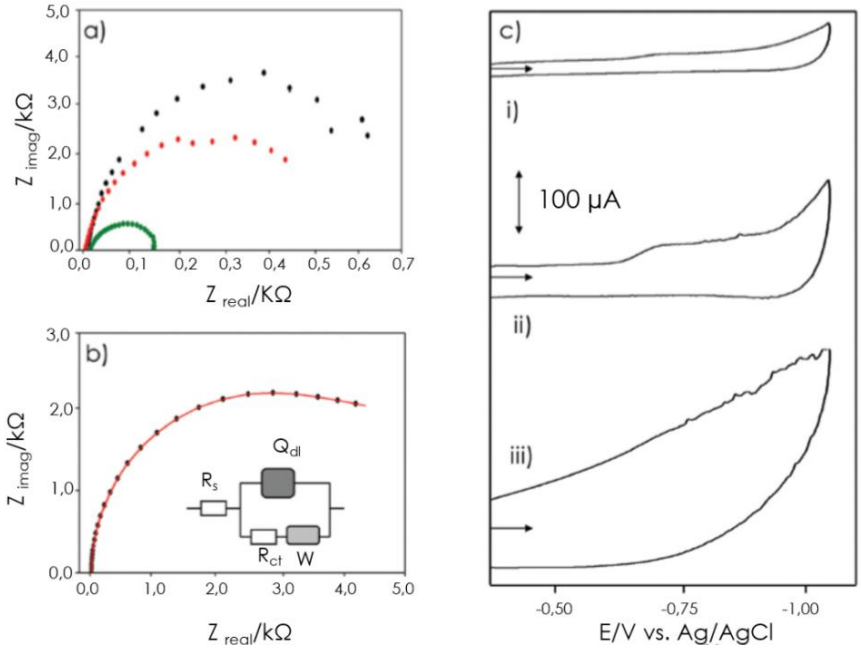


Figura 4.9. (a) Curvas Nyquist de espectroscopía electroquímica de impedancia para G obtenido por pirólisis de PS. En ausencia de BN (negro), heterounión G-BN con superposición al azar (rojo) y heterounión G-BN en superestructura (verde) en contacto con una tampón acuoso de fosfato potásico 0,1 M pH 7,0; potencial de polarización -0,60 V *vs.* Ag|AgCl; (b) comparación del espectro de impedancia experimental para heterounión de G-BN al azar con el modelo teórico usando el circuito equivalente usado en la figura; (c) voltamograma cíclicos (i) de película de G obtenida a partir de pirólisis de PS en ausencia de BN, (ii) película de la heterounión G-BN dispuesta al azar y (iii) película de heterounión G-BN con configuración de superestructura. Todos los electrodos están sumergidos en un tampón acuoso formado por fosfato potásico pH 7,0. La flecha indica la dirección del barrido del potencial; potencial de barrido 50 mV/s.

La respuesta electroquímica consiste en una gráfica capacitiva que puede ser ajustada usando el circuito equivalente mostrado en la Figura 4.9. Al comparar los espectros de impedancia de los diferentes grafenos, se puede observar que la heterounión en superestructura G-BN exhibe un arco de mucho menor radio a frecuencia bajas

indicando que este electrodo presenta mucha menor resistencia al transferir electrones al electrolito en las condiciones en las que se lleva a cabo la ORR, tal y como se recogen los valores de resistencia a la transferencia de carga en la Tabla 4.1.

Elemento	G (PS)	G-BN al azar	G-BN superestructura
R_s (Ω)	200	160	250
R_{ct} (Ω)	7900	3800	1450
Q_{dl} (Ω/s^n) (n)	$6{,}8\cdot10^{-5}$ (0,92)	$8{,}6\cdot10^{-5}$ (0,99)	$3{,}0\cdot10^{-5}$ (0,81)
W (Ω/$s^{1/2}$)	$2{,}3\cdot10^{-3}$	$7{,}3\cdot10^{-4}$	$4{,}4\cdot10^{-3}$

Tabla4.1. Valores de los parámetros de determinados para los espectros de espectroscopía de G proveniente de PS, la heteroestructura G-BN al azar y en configuración de superestructura. El modelo de Randles está compuesto por un término correspondiente a la resistencia de la disolución (R_s) en serie con una combinación en paralelo de un elemento de fase constante (Q_{dl}), correspondiente a una capacitancia no ideal en la interfase entre el grafeno y el electrolito con un componente conteniendo una resistencia (R_{ct}) que representa la resistencia a la transferencia de carga de la superficie anterior, en serie con un elemento Warrburg (W), representando los efectos difusivos. Las medidas se registraron en contacto con una disolución con tampón acuoso de fosfato de potasio 0,1 M a pH 7.0; potencial de polarización de 0,60 V vs. Ag | AgCl y utilizando el circuito equivalente representado en las Figuras 4.9 (b). Valores promediados de tres medidas independientes.

De acuerdo con el diagrama de Nyquist, los experimentos de voltamperometría cíclica se realizaron en disoluciones acuosas tamponadas con fosfato, saturadas al aire y utilizando como electrodo de trabajo películas de G-BN en superestructura que exhiben una intensidad de corriente mayor para la onda catódica asociada con ORR. Este aumento de corriente es aproximadamente tres veces mayor que los valores medidos con un electrodo análogo de grafeno con defectos o para películas de heterouniones G-BN dispuestas al azar. La corriente ORR al potencial -0,90 V *vs*. Ag | AgCl aumenta por un factor de 4 en la

configuración de superestructura comparada con la respuesta electroquímica de la heterounión G-BN al azar y ocho veces mayor que la corriente medida para películas de G preparado por pirólisis de PS en ausencia de BN. La actividad electrocatalítica (E_{onset}=0,64 V *vs*. RHE, $E_{1/2}$ = 0,44 V *vs*. RHE; pendiente de Tafel 169 mV por década; corriente de intercambio 0.35 mA/ cm^2) del electrodo de G-BN como superestructura, aunque inferior al catalizador comercial de Pt/C (Pt/C, 20% wt. J&M *corporation*, E_{onset}=0,93 V *vs* RHE, $E_{½}$=0,79 V *vs*. RHE; pendiente de Tafel 67 mV por década; corriente de intercambio 2,59 mA/cm^2) es comparable al de otros catalizadores de grafeno dopado con boro.[41]

Estas medidas electroquímicas indican que la interacción de G-BN en configuración de superestructura facilita la transferencia electrónica con el electrolito acuoso y maximiza la configuración electrónica para transferir electrones al O_2 presente en la disolución. Aunque hacen falta cálculos teóricos sobre modelos para entender el origen de esta mejora de la respuesta electroquímica, las datos experimentales obtenidos en este Capítulo demuestran la ventaja derivada de la heteroestructura con configuración como superestructura en el uso de películas de heterouniones G-BN como electrodos.

4.4. CONCLUSIONES

En el presente Capítulo hemos descrito un procedimiento de preparación de heterouniones G-BN en configuración de superestructura para la preparación de películas de gran área o como polvos y que se basa en la pirólisis de nanoláminas de BN en una disolución que contiene PS. El procedimiento es reproducible y parece que la configuración podría derivar del efecto plantilla que ejercerían

las láminas de BN sobre el grafeno en formación y de la mayor estabilidad termodinámica de la configuración en superestructura ya que de esta manera se puede maximizar las interacciones de *van der Waals*. Se propone que la microscopía de fluorescencia es una técnica simple y conveniente para establecer la presencia de configuración de superestructura para heterouniones de G-BN con elevada área superficial. Además, como consecuencia de la disponibilidad de películas de gran área, ha sido posible establecer un aumento notable en la actividad electrocatalítica de la heterounión G-BN en superestructura para la reacción electroquímica de la reducción de oxígeno, de gran importancia en pilas de combustible.[33-35] Esta actividad electrocatalítica parece provenir de una transferencia electrónica con el electrolito más favorable debido a la modificación de la configuración electrónica de G por BN.

Considerando la información de la que se dispone actualmente sobre la exfoliación de otros materiales 2D, se puede predecir que el procedimiento descrito en este Capítulo puede ser adaptado para la preparación de otras heterouniones entre materiales 2D en configuraciones donde se maximice las interacciones de *van der Waals*, haciendo de esta manera posible un amplio rango de estas heterouniones con propiedades no predecibles. Así el Capítulo 5 muestra la aplicabilidad general del procedimiento aquí descrito para la preparación de la heterounión de G-MoS_2 en configuración de superestructura.

4.5. REFERENCIAS

1. Yu, S.; Wu, X.; Wang, Y.; Guo, X.; Tong, L. 2D Materials for Optical Modulation: Challenges and Opportunities. *Adv. Mater.*

2017, *29*, 1606128.

2. Frazier, R.M. Recent Progress in Graphene-Related Nanotechnologies. *Recent Pat. Nanotechnol.* **2009**, *3*, 164.

3. Geim, A.K.; Novoselov, K.S. The rise of graphene. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.

4. Hirai, H.; Tsuchiya, H.; Kamakura, Y.; Mori, N.; Ogawa, M. Electron mobility calculation for graphene on substrates. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 83703.

5. Sun, Z.; Chang, H. Graphene and Graphene-like Two-Dimensional Materials in Photodetection: Mechanisms and Methodology. *ACS Nano* **2014**, *8*, 4133.

6. Wang, H.; Feng, H.; Li, J. Graphene and Graphene-like Layered Transition Metal Dichalcogenides in Energy Conversion and Storage. *Small* **2014**, *10*, 2165.

7. Xu, M.; Liang, T.; Shi, M.; Chen, H. Graphene-Like Two- Dimensional Materials. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 3766.

8. Mas-Ballesté, R.; Gómez-Navarro, C.; Gómez-Herrero, J.; Zamora, F. 2D materials: to graphene and beyond. *Nanoscale* **2011**, *3*, 20.

9. Gupta, A.; Sakthivel, T.; Seal, S. Recent development in 2D materials beyond graphene. *Prog. Mater. Sci.* **2015**, *73*, 44.

10. Butler, S.Z.; Hollen, S.M.; Cao, L.; Cui, Y.; Gupta, J.A.; Gutiérrez, H.R.; Heinz, T.F.; Hong, S.S.; Huang, J.; Ismach, A.F.; et al. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene. *ACS Nano* **2013**, *7*,

2898.

11. Novoselov, K.S.; Mishchenko, A.; Carvalho, A.; Castro Neto, A.H. 2D materials and van der Waals heterostructures. *Science (80-.).* **2016**, *353*, 9439.

12. Jariwala, D.; Marks, T.J.; Hersam, M.C. Mixed-dimensional van der Waals heterostructures. *Nat. Mater.* **2017**, *16*, 170.

13. Dean, C.R.; Young, A.F.; Meric, I.; Lee, C.; Wang, L.; Sorgenfrei, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kim, P.; Shepard, K.L.; et al. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 722.

14. Zomer, P.J.; Guimarães, M.H.D.; Tombros, N.; van Wees, B.J. Long-distance spin transport in high-mobility graphene on hexagonal boron nitride. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 161416.

15. Yankowitz, M. Graphene on hexagonal boron nitride. *Nat. physics*. **2012**, *8*, 382.

16. Woessner, A.; Lundeberg, M.B.; Gao, Y.; Principi, A.; Alonso-González, P.; Carrega, M.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Vignale, G.; Polini, M.; et al. Highly confined low-loss plasmons in graphene–boron nitride heterostructures. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 421.

17. Kaloni, T.P.; Cheng, Y.C.; Schwingenschlögl, U. Electronic structure of superlattices of graphene and hexagonal boron nitride. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 919.

18. Wang, J.; Ma, F.; Sun, M. Graphene, hexagonal boron nitride, and their heterostructures: properties and applications. *RSC*

Adv. **2017**, *7*, 16801.

19. Cheol-Hwan Park, Li Yang, Young-Woo Son, Marvin L. Cohen, S.G.L. Anisotropic behaviors of massless Dirac fermions in graphene under periodic potential. *Nat. physics.* **2008**, *4*, 213.

20. Xu, B.; Lu, Y.H.; Feng, Y.P.; Lin, J.Y. Density functional theory study of BN-doped graphene superlattice: Role of geometrical shape and size. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*, 73711.

21. Xue, J.; Sanchez-Yamagishi, J.; Bulmash, D.; Jacquod, P.; Deshpande, A.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Jarillo-Herrero, P.; LeRoy, B.J. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 282.

22. Güler, Ö.; Güler, S.H. Production of graphene–boron nitride hybrid nanosheets by liquid-phase exfoliation. *Optik (Stuttg).* **2016**, *127*, 4630.

23. Liu, Z.; Ma, L.; Shi, G.; Zhou, W.; Gong, Y.; Lei, S.; Yang, X.; Zhang, J.; Yu, J.; Hackenberg, K.P.; et al. In-plane heterostructures of graphene and hexagonal boron nitride with controlled domain sizes. *Nat. Nanotechnol.* **2013**, *8*, 119.

24. Yang, W.; Chen, G.; Shi, Z.; Liu, C.-C.; Zhang, L.; Xie, G.; Cheng, M.; Wang, D.; Yang, R.; Shi, D.; et al. Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 792.

25. Gao, T.; Song, X.; Du, H.; Nie, Y.; Chen, Y.; Ji, Q.; Sun, J.; Yang, Y.; Zhang, Y.; Liu, Z. Temperature-triggered chemical switching growth of in-plane and vertically stacked graphene-boron

nitride heterostructures. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6835.

26. Zhang, C.; Zhao, S.; Jin, C.; Koh, A.L.; Zhou, Y.; Xu, W.; Li, Q.; Xiong, Q.; Peng, H.; Liu, Z. Direct growth of large-area graphene and boron nitride heterostructures by a co-segregation method. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6519.

27. Lai, L.; Potts, J.R.; Zhan, D.; Wang, L.; Poh, C.K.; Tang, C.; Gong, H.; Shen, Z.; Lin, J.; Ruoff, R.S. Exploration of the active center structure of nitrogen-doped graphene-based catalysts for oxygen reduction reaction. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7936.

28. Qu, L.; Liu, Y.; Baek, J.-B.; Dai, L. Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells. *ACS Nano* **2010**, *4*, 1321.

29. Nicolosi, V.; Chhowalla, M.; Kanatzidis, M.G.; Strano, M.S.; Coleman, J.N. Liquid Exfoliation of Layered Materials. *Science (80-.).* **2013**, *340*, 1226419.

30. May, P.; Khan, U.; Hughes, J.M.; Coleman, J.N. Role of Solubility Parameters in Understanding the Steric Stabilization of Exfoliated Two-Dimensional Nanosheets by Adsorbed Polymers. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 11393.

31. Rendón-Patiño, A.; Niu, J.; Domènech, A.; Garcia, H.; Primo, A. Polystyrene as Graphene Film and 3D Graphene Sponge Precursor. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 101.

32. Khan, U.; May, P.; O'Neill, A.; Bell, A.P.; Boussac, E.; Martin, A.; Semple, J.; Coleman, J.N. Polymer reinforcement using liquid-exfoliated boron nitride nanosheets. *Nanoscale* **2013**, *5*, 581.

33. Wu, J.-B.; Lin, M.-L.; Cong, X.; Liu, H.-N.; Tan, P.-H. Raman spectroscopy of graphene-based materials and its applications in related devices. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 1822.

34. Mishra, N.; Miseikis, V.; Convertino, D.; Gemmi, M.; Piazza, V.; Coletti, C. Rapid and catalyst-free van der Waals epitaxy of graphene on hexagonal boron nitride. *Carbon N. Y.* **2016**, *96*, 497.

35. Grosso, G.; Moon, H.; Lienhard, B.; Ali, S.; Efetov, D.K.; Furchi, M.M.; Jarillo-Herrero, P.; Ford, M.J.; Aharonovich, I.; Englund, D. Tunable and high-purity room temperature single-photon emission from atomic defects in hexagonal boron nitride. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 705.

36. Tran, T.T.; Bray, K.; Ford, M.J.; Toth, M.; Aharonovich, I. Quantum emission from hexagonal boron nitride monolayers. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, *11*, 37.

37. Chejanovsky, N.; Rezai, M.; Paolucci, F.; Kim, Y.; Rendler, T.; Rouabeh, W.; Fávaro de Oliveira, F.; Herlinger, P.; Denisenko, A.; Yang, S.; et al. Structural Attributes and Photodynamics of Visible Spectrum Quantum Emitters in Hexagonal Boron Nitride. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 7037.

38. Zhu, C.; Dong, S. Recent progress in graphene-based nanomaterials as advanced electrocatalysts towards oxygen reduction reaction. *Nanoscale* **2013**, *5*, 1753.

39. Duan, J.; Chen, S.; Jaroniec, M.; Qiao, S.Z. Heteroatom-Doped Graphene-Based Materials for Energy-Relevant Electrocatalytic Processes. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5207.

40. Xia, B.; Yan, Y.; Wang, X.; Lou, X.W. (David) Recent progress on graphene-based hybrid electrocatalysts. *Mater. Horizons* **2014**, *1*, 379.

41. Qin, L.; Wang, L.; Yang, X.; Ding, R.; Zheng, Z.; Chen, X.; Lv, B. Synergistic enhancement of oxygen reduction reaction with BC3 and graphitic-N in boron- and nitrogen-codoped porous graphene. *J. Catal.* **2018**, *359*, 242.

CAPÍTULO 5

5. Mejora en la actividad electrocatalítica de heterouniones de grafeno y sulfuro de molibdeno como consecuencia de la configuración en superestructura.

5.1. INTRODUCCIÓN

Como se viene comentando en Capítulos anteriores, existe un interés considerable en desarrollar electrodos que no contengan metales nobles y que puedan ser empleados en la electrólisis del agua. Esta necesidad deriva del cambio de combustibles fósiles a electricidad renovable que está teniendo lugar.[1–4] En este contexto, se ha descrito que el sulfuro de molibdeno puede ser un electrocatalizador eficiente para la reacción de evolución de oxígeno remplazando IrO_2 y Pt.[5,6] El MoS_2 también muestra actividad electrocatalítica en la reacción de evolución de hidrógeno[7–9] y por consiguiente, podría ser un material ideal para llevar a cabo procesos redox relacionados con la electrólisis del agua.

Con respecto al uso de MoS_2 como electrocatalizador, se ha demostrado que la heterounión de este calcogenuro metálico con grafeno mejora su actividad como electrodo.[10–12] El grafeno introduce conductividad eléctrica favoreciendo el trasporte electrónico en este proceso catalítico desde el MoS_2 al circuito externo. Por esta razón existe un gran interés en desarrollar nuevas heterouniones que puedan ser útiles en la electrólisis del agua.[13–15]

En este contexto, nuestro grupo ha descrito recientemente un procedimiento de preparación de MoS_2 con una fuerte interacción con grafeno. El proceso se basa en la pirólisis de $(NH_4)_2MoS_4$ y quitosano

como precursores de MoS_2 y grafeno con defectos dopado con nitrógeno, respectivamente.[16] Una de las ventajas de este procedimiento es que el quitosano permite la formación de películas nanométricas sobre sustratos arbitrarios no metálicos, tales como el cuarzo o cerámica, los cuales tras su transformación en grafeno dopado con nitrógeno [(N)G] resultan conductores eléctricos y por tanto, pueden ser empleados como electrodos.[17,18] Igualmente relacionado con el estudio que se presentará en este Capítulo son los resultados descritos en el Capítulo anterior donde se presenta la formación de películas de gran área de heterouniones de nitruro de boro y grafeno (G-BN) en configuración de superestructura.[19]

Puesto que el nitruro de boro y el grafeno son dos nanomateriales bidimensionales con parámetros de red muy similares, se ha empleado el término "superestructura" para indicar la coincidencia en la superposición de hexágonos de G-BN. Estudios fundamentales han mostrado que la configuración como superestructura de materiales 2D puede dar lugar a una heterounión con una conductividad eléctrica modulable, en contraste con las heterouniones de los mismos materiales con disposición al azar.[20,21] Esta modulación de la movilidad electrónica a través de la lámina de grafeno debido a la presencia de nitruro de boro en contacto íntimo con el grafeno, podría reflejarse en propiedades físicas mejoradas de la heterounión en superestructura, particularmente aquellas que están relacionadas con la electroquímica y la electrocatálisis.[22–24]

En vista de estos precedentes, el presente Capítulo va encaminado a determinar el comportamiento electrocatalítico de heterouniones G-MoS_2 en configuración de superestructura comparando la actividad

de esa heterounión con la de electrodos basados en MoS_2 para reacciones HER, OER y ORR.[5]

Así el presente Capítulo describirá un nuevo procedimiento para la preparación de la heterounión G-MoS_2 de gran área (cm x cm) en configuración de superestructura. Se presentarán datos que demostrarán que estas películas fl-G-MoS_2 (fl significa "pocas capas" de sus siglas en ingles "*few layers*") exhiben un potencial de ruptura para HER mucho menor que electrodos análogos preparados con heterouniones G-MoS_2 al azar, ilustrando así las ventajas de la coincidencia de las estructuras hexagonales para mejorar el comportamiento electroquímico de heterouniones.

5.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La estructura MoS_2 está constituida por una lámina superior e inferior de átomos de azufre entre las que se encuentra una lámina interior de molibdeno (IV). La disposición geométrica de estas tres capas es de tal manera que una vista frontal define hexágonos donde se alternan los átomos de S y Mo que están localizados en planos diferentes. Estos hexágonos tienen un tamaño muy similar a los hexágonos de G y, por consiguiente, es posible considerar una heterounión G-MoS_2 con una configuración en superestructura cuando se da la coincidencia de las disposiciones hexagonales. La Figura 5.1 ilustra un modelo ideal de la estructura de MoS_2 y una monolámina de grafeno en configuración de superestructura.

Existen precedentes en la literatura mostrando la posibilidad de obtener una heterounión G-MoS_2.[25,26] La hipótesis del presente Capítulo es que la adaptación del método descrito en el Capítulo anterior para la preparación de heterouniones G-BN como

superestructura puede servir igualmente para obtener heterouniones de G-MoS_2 como películas de alta área sobre sustratos arbitrarios.

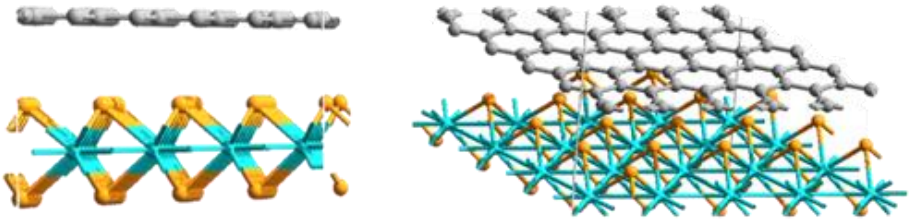


Figura 5.1. Modelos mostrando la heterounión grafeno y MoS_2 en configuración de superestructura.

El Esquema 5.1 ilustra el procedimiento seguido para la preparación de la heterounión G-MoS_2 como superestructura. Como puede verse en ese esquema, el proceso comienza con cristales comerciales de MoS_2, los cuales se someten a exfoliación con disolvente diclorometano que contiene poliestireno. Tras la etapa de exfoliación, los cristales de MoS_2 residuales se eliminan, obteniéndose un sobrenadante que contiene una dispersión de MoS_2 monoláminas o unas pocas láminas suspendidas en poliestireno (PS). La Figura 5.2 presenta imágenes del microscopio de fuerza atómica de las películas de poliestireno conteniendo MoS_2. Como era de esperar en vista de las propiedades plásticas del PS, estas películas presentan una superficie sin rugosidad y en este caso poseen un espesor en torno a 200 nm como se deduce de la medida presentada en la Figura 5.2. La presencia de MoS_2 en estas películas no es observable en las imágenes de AFM, debido probablemente a su poco espesor comparado con el PS. En una etapa posterior estas películas de PS conteniendo MoS_2 exfoliado, fueron sometidas a pirólisis en ausencia de oxígeno con una temperatura a 900 ºC. Estas condiciones han sido descritas en el Capítulo 3 como

adecuadas para transformar películas de poliestireno en grafeno con defectos y una configuración de pocas capas.[27] Una de las ventajas principales del procedimiento aquí indicado es su reproducibilidad y la de poder preparar películas de gran área.

Esquema 5.1. Procedimiento de preparación de la heterounión G-MoS_2 en configuración de superestructura. El proceso parte de cristales comerciales de MoS_2 y de una disolución de PS en diclorometano. (i) El tratamiento por ultrasonidos de la mezcla de ambos produce una dispersión de la que se separa por centrifugación los restos sin dispersar de los cristales de MoS_2, siendo el sobrenadante una dispersión de láminas de MoS_2 exfoliadas en CH_2Cl_2 conteniendo PS. (ii) La pirólisis de películas de esta dispersión da lugar a la heterounión fl-G-MoS_2.

La transformación del poliestireno en grafeno va acompañada de una contracción considerable del espesor de la película, tal como puede verse en la Figura 5.2, donde se observan películas de aproximadamente 4 nm de espesor correspondientes a la heterounión. La imagen frontal de la película de G-MoS_2 muestra la presencia de las láminas de MoS_2 sobre una película continua de grafeno. Medidas por AFM de un número estadísticamente relevante de láminas de MoS_2 sobre grafeno indican que la distribución de tamaños laterales de las mismas varía entre 20 y 140 nm con un promedio en torno a 80 nm y

que el espesor de estas láminas de MoS_2 varía entre 2 y 8 nm con una media en torno a 2 nm.

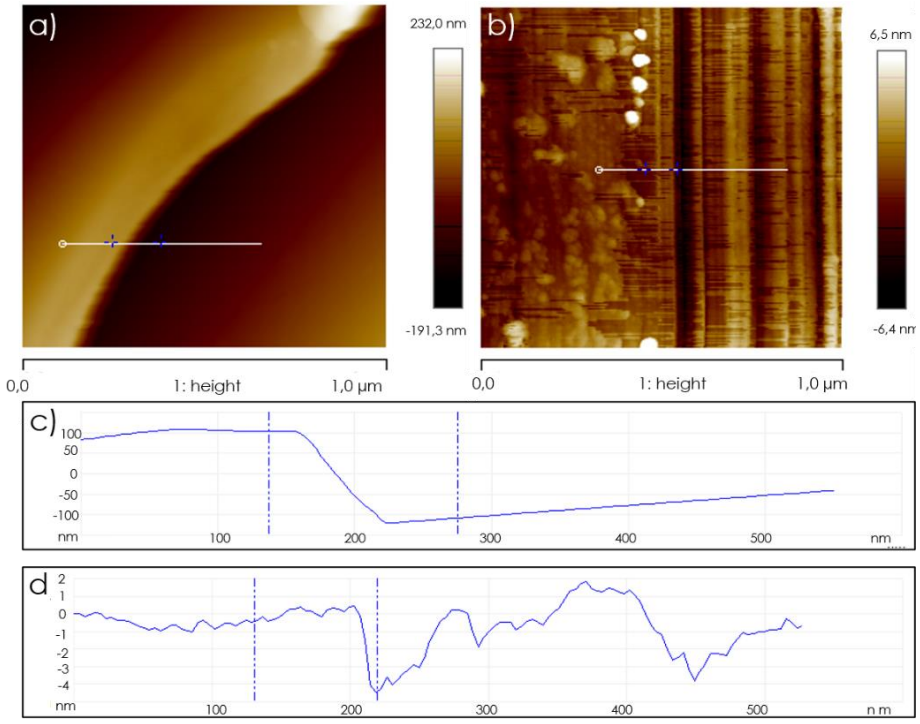


Figura 5.2. Imágenes de AFM de películas de PS conteniendo MoS_2 exfoliado sobre un sustrato de cuarzo antes (a) y después (b) del tratamiento de pirólisis. Los perfiles (c) y (d) corresponden a las variaciones de altura a lo largo de las líneas blancas indicadas en las imágenes (a) y (b).

La Figura 5.3 muestra los histogramas correspondientes a la distribución de tamaños laterales y espesores de estas láminas de MoS_2. Considerando que la distancia entre capas de MoS_2 es de 0,615 nm, este espesor promedio corresponde a una apilamiento en torno a 4 láminas de MoS_2.

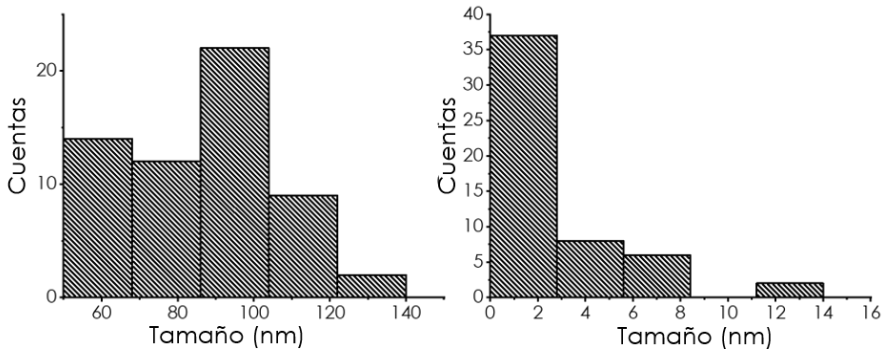


Figura 5.3. Histogramas de la distribución de tamaño lateral (a) y altura (b) de las láminas de MoS_2 presentes en la heterounión G-MoS_2.

Las imágenes de SEM de estas películas muestran una superficie sin rugosidad aparente y sin que sean distinguibles grietas o agujeros. La Figura 5.4 muestra una de estas imágenes de SEM representativa. Puesto que no es posible obtener imágenes de TEM de las películas directamente soportadas en el sustrato de cuarzo, se procedió al raspado con un cúter de un trozo de estas películas a fin de colocarlas sobre un portamuestras adecuado. Un ejemplo representativo de estas imágenes de TEM se muestra en la Figura 5.4 después de haber removido un trozo de esta película G-MoS_2.

La composición de MoS_2 se confirmó mediante el mapeo de elementos por microscopía electrónica mediante la técnica de EDS, determinándose la coincidencia espacial entre Mo y S y una relación atómica entre ambos 1:2. La Figura 5.5 proporciona un resumen del análisis de la distribución elemental del Mo, S, C y O (presente en los defectos del grafeno). Estas imágenes de TEM muestran una lámina de grafeno mayor que 100 nm sobre la cual se distinguen puntos negros correspondientes a las partículas de MoS_2 que son más pequeñas en tamaño con una distribución entre 20-140 nm. Las imágenes de TEM

de alta resolución muestran el ordenamiento hexagonal de los átomos característicos tanto del grafeno como del MoS_2.

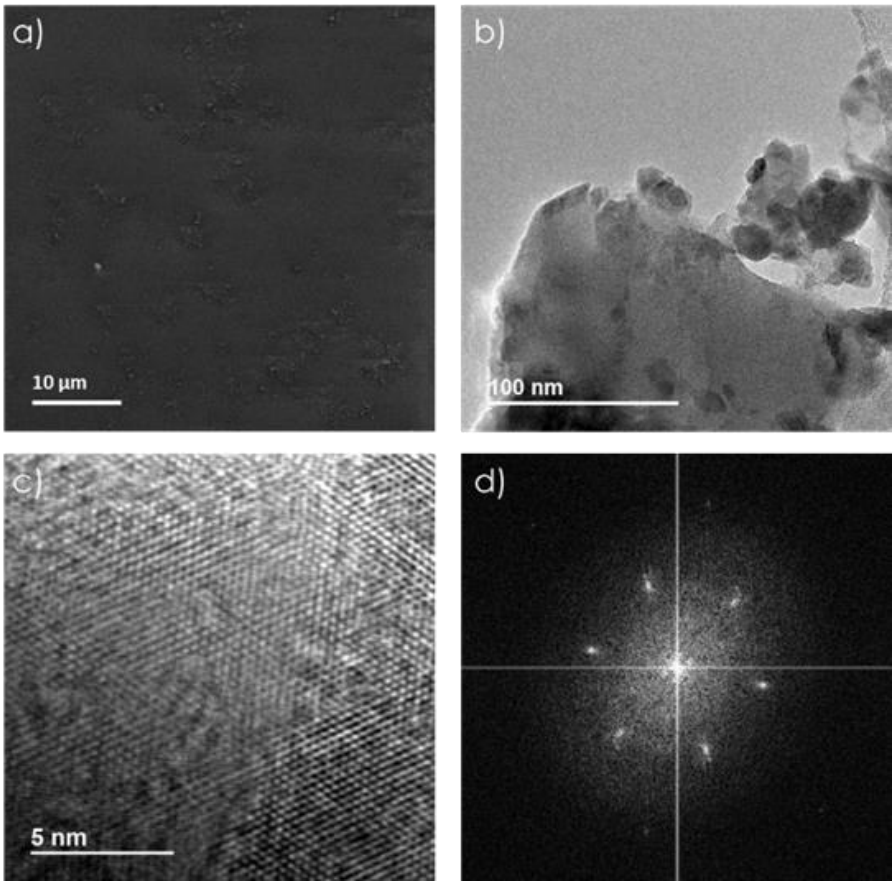


Figura 5.4. (a) Imagen de SEM de una película de G-MoS_2 sobre cuarzo; (b) imagen de TEM de un trozo de la película G-MoS_2 proveniente del raspado del soporte de cuarzo. Los puntos más oscuros de la imagen corresponden a partículas de MoS_2 que contrastan sobre la lámina mayor que corresponde a grafeno; (c) imagen de TEM de alta resolución de la heterounión G-MoS_2 donde se observa el ordenamiento hexagonal de los átomos y (d) modelo de difracción de electrones para un área seleccionada correspondiente a la heterounión G-MoS_2 donde se observa la coincidencia de los dos conjuntos de puntos correspondientes a G y MoS_2 en configuración de superestructura.

Una información muy relevante para establecer la configuración de la heterounión la proporciona la difracción de electrones en un área determinada, la cual muestra puntos brillantes con distribución hexagonal y que corresponde a la película de grafeno. Coincidente con estos puntos se observa también otros que son debidos al MoS_2. La coincidencia de los modelos de difracción de electrones entre los dos materiales es considerada como la mejor evidencia para confirmar la configuración de superestructura en la heterounión MoS_2.

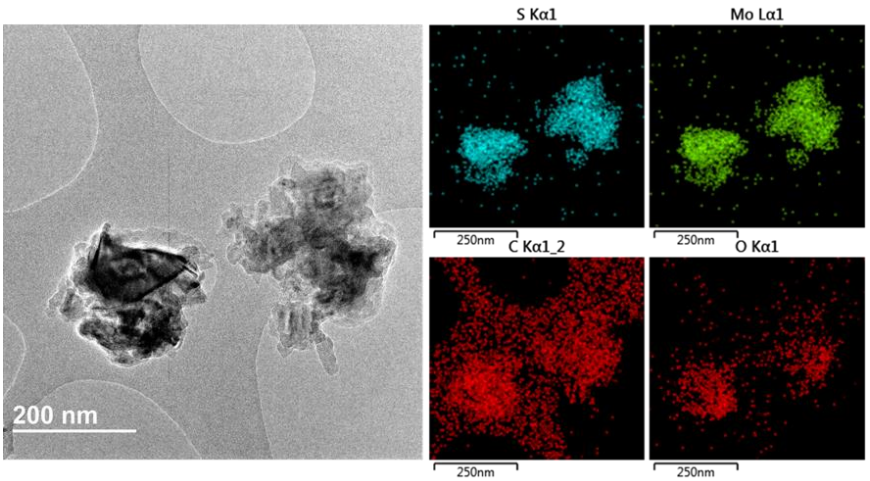


Figura 5.5. Análisis por EDS de los elementos S, Mo, C y O sobre las partículas de G- MoS_2 mostradas en la imagen de TEM.

Siguiendo la propuesta del Capítulo anterior, también se propone que las láminas existentes de MoS_2 obtenidas por exfoliación de cristales MoS_2 actúan como plantillas dirigiendo durante el proceso de la pirólisis la formación de las láminas de grafeno nacientes. De esta manera el grafeno en crecimiento replica la lámina de MoS_2 ya existente, viniendo a resultar la coincidencia de las dos estructuras en todos los puntos de la heterounión.

La difracción de Rayos X y la espectroscopía Raman proporcionan una evidencia adicional sobre la presencia de los dos componentes grafeno y MoS_2 en la heterounión. La Figura 5.6 muestra el modelo de difracción de Rayos X obtenido para la heterounión G-MoS_2. Esta difracción de Rayos X presenta un pico agudo a un valor de 14,6 º que corresponde a la cara 002 de la lámina MoS_2. Otros picos de mucha menor intensidad se corresponden con otros planos de MoS_2. Además de los picos de MoS_2, se observa en el difractograma una banda ancha a un valor de ángulo de 24,0 º que es debido al grafeno con defectos.[12]

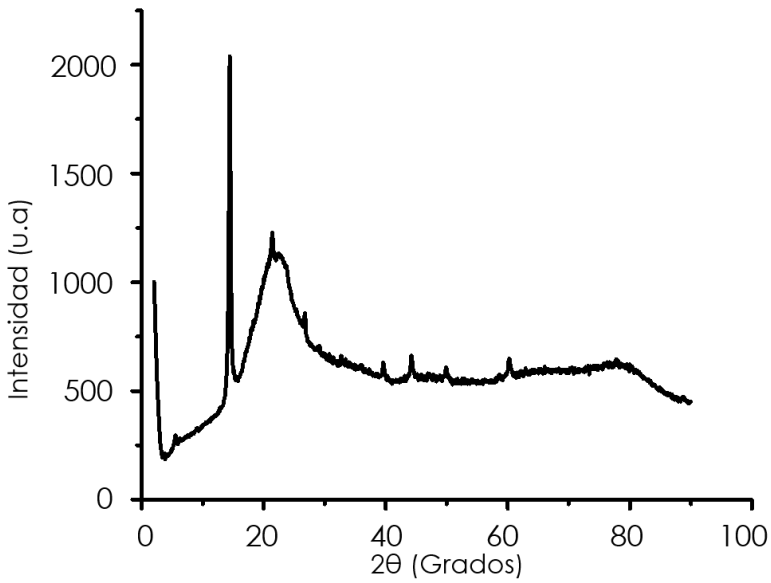


Figura 5.6. Difracción de Rayos X para la película de la heterounión G-MoS_2.

La Figura 5.7 presenta los espectros de Raman correspondiente a la heterounión. A valores de números de onda altos aparecen los picos a 2840, 1540 y 1355 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones 2D, G y D características de grafenos con defectos. Dos líneas muy finas a 383 y 408 cm^{-1} que son características del MoS_2 aparecen también registradas en el espectro. No se observaron cambios en las posiciones

de las bandas características de MoS_2 y G, lo que indicaría que la configuración de superestructura no altera las constantes de red del MoS_2 y grafeno, lo que está de acuerdo con los valores de red tan similares para ambos nanomateriales 2D.

La diferencia en número de onda de los dos picos correspondientes a MoS_2 sirve para establecer si este nanomaterial 2D presenta una configuración de monocapa (18 cm^{-1}) o de pocas capas (25 cm^{-1}). En el ejemplo del presente Capítulo la diferencia entre los valores de frecuencia de las bandas A_{1g} y $^1E_{2g}$ del MoS_2 fue de 24 cm^{-1}, lo que indica que la configuración MoS_2 en este estudio es de unas pocas capas y está de acuerdo con las medidas de AFM sobre la altura de las partículas MoS_2 presentes sobre el grafeno.

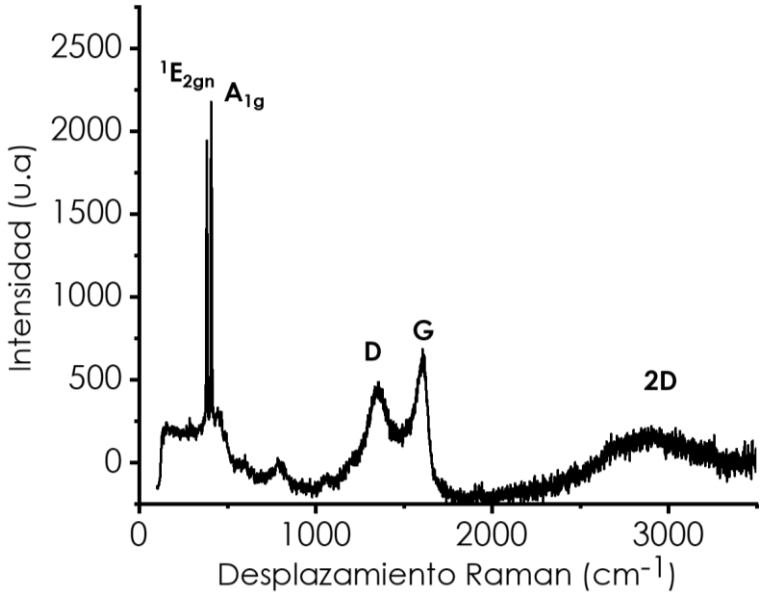


Figura 5.7. Espectro Raman registrado para películas de heterounión MoS_2-G. Los picos 2D, G y D marcados en el gráfico corresponden a grafeno con defectos presente en la heterounión, mientras que los picos intensos y agudos marcados como $^1E_{2g}$ y A_{1g} son debidos al MoS_2.

5.3. ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA.

El principal propósito de la preparación de la heterounión G-MoS_2 del presente Capítulo es determinar la posibilidad de preparar películas de elevada área para la heterounión G-MoS_2 en configuración de superestructura (s-G-MoS_2, s significa superestructura de las siglas en inglés "*superlattice*" y se corresponde con el material preparado de acuerdo con el Esquema 5.1) que puedan ser adecuados para la caracterización electrocatalítica. Así se pretende comparar las propiedades electroquímicas de la heterounión s-G-MoS_2 con las de una heterounión de ambos nanomateriales con configuración al azar (r-G-MoS_2, r significa al azar de la sigla en inglés "*random*"). Con este propósito se preparó una muestra adicional de la heterounión G-MoS_2 introduciendo grafeno comercial ya formado en el proceso de exfoliación de los cristales de MoS_2. La caracterización de la heterounión r-G-MoS_2 usada como comparación en este estudio incluye imagen de TEM (Figura 5.8), EDS con los mapas elementales correspondientes (Figura 5.9), así como los modelos de difracción de electrones para una área seleccionada (Figura 5.8) donde los puntos correspondientes al modelo hexagonal de G y MoS_2 no muestran coincidencia y son claramente distinguibles para cada uno de los nanomateriales 2D que componen la heterounión. Esta difracción de electrones es esperable para heterouniones G-MoS_2 dispuestas al azar.

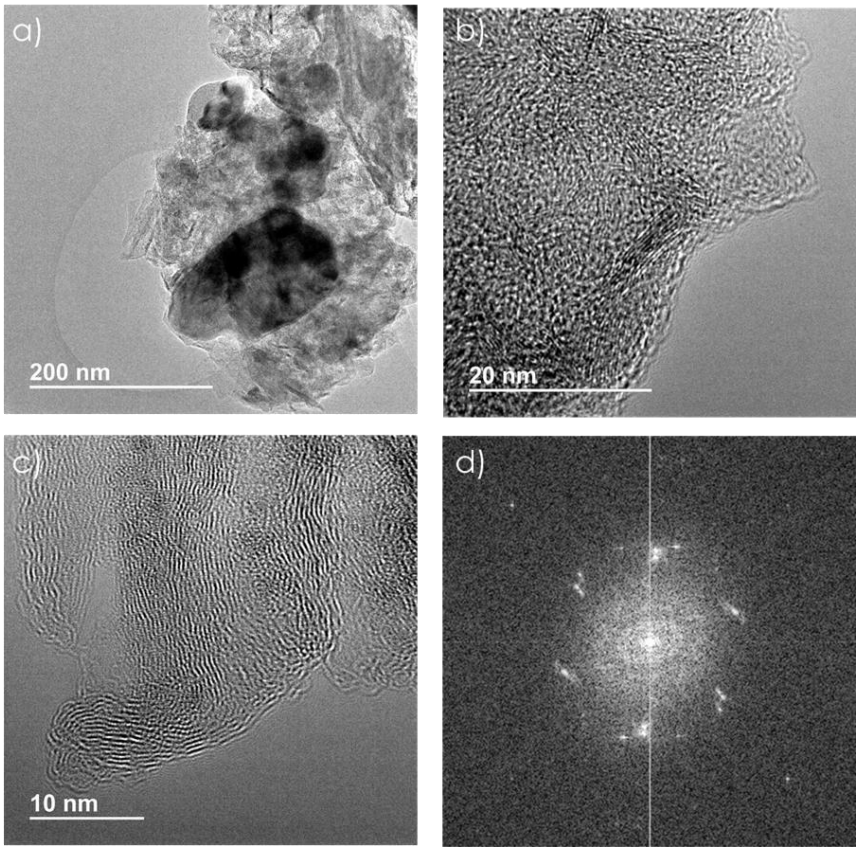


Figura 5.8. (a), (b), (c) Las imágenes de TEM a diferentes niveles de magnificación y (d) difracción de electrones para una área seleccionada de la heterounión s-G-MoS_2.

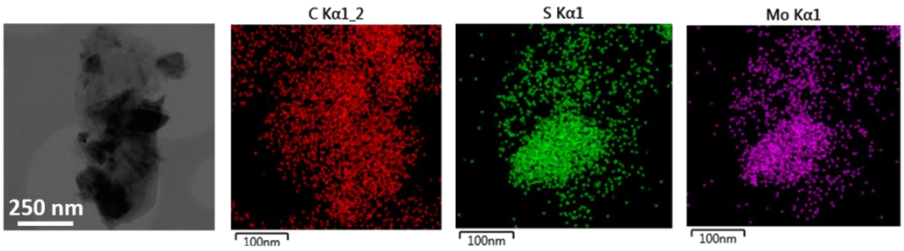


Figura 5.9. Imagen de TEM (izquierda) y análisis elemental por EDS del C, S y Mo para la heterounión r-G-MoS_2.

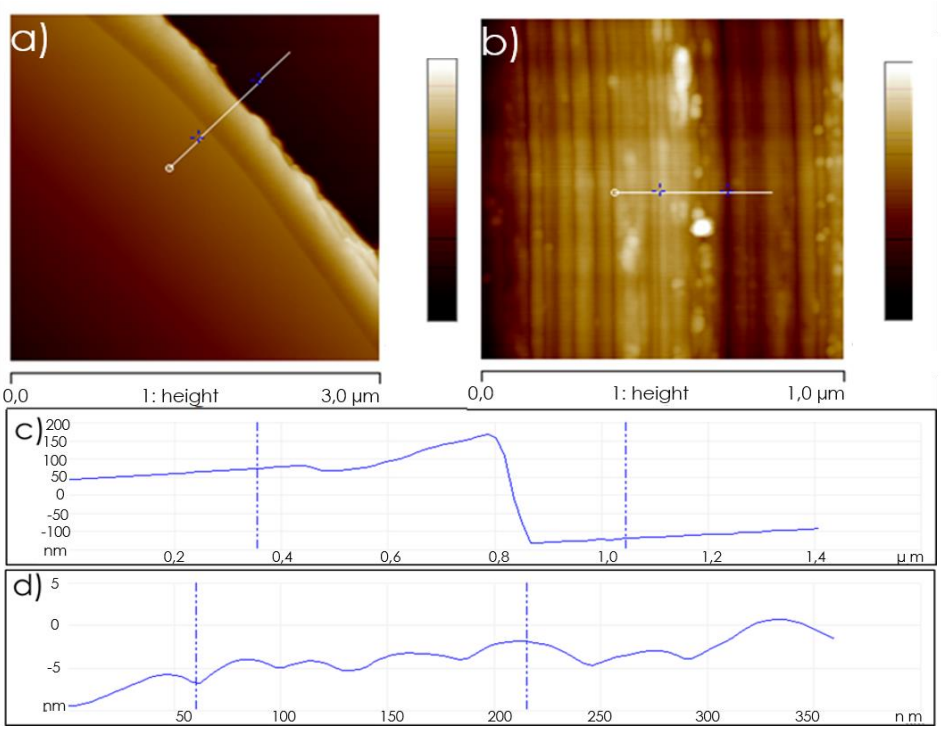


Figura 5.10. (a) y (b) Imágenes frontal y (c y d) perfiles de altura y a lo largo de las líneas blancas para películas de PS-MoS_2 (a y c) y r-G-MoS_2 (c y d).

Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo en una celda de un único compartimento con tres electrodos. Se empleó platino como electrodo auxiliar acompañando al electrodo de trabajo de G-MoS_2 y un tercer electrodo de Ag | AgCl como referencia. Las placas de cuarzo usadas en la preparación de los electrodos fueron modificadas previamente a las medidas electroquímicas sublimando carbono al fin de mejorar los contactos y la conductividad eléctricos de la película de G-MoS_2 sobre cuarzo. Controles previos con las placas de cuarzo con carbono sublimado y donde no hay heterounión G-MoS_2 como electrocatalizador no presentaron ningún pico en voltamperometría cíclica. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo usando como electrolito ácido

sulfúrico 1 M en agua, saturada con aire. La Figura 5.11 muestra el voltamograma cíclico correspondiente a electrodos conteniendo película de s-G-MoS_2 y r-G-MoS_2 registrados en las mismas condiciones. Como puede verse en la Figura 5.11 el pico catódico para s-G-MoS_2 a - 0,8 V *vs* Ag | AgCl que corresponde a proceso de ORR se registra antes de un pico muy pronunciado correspondiente a proceso HER. El potencial de inicio de pico fue determinado por extrapolación de la curva de densidad de corriente al origen resultando en valor -0,70 V. En la región anódica s-G-MoS_2 exhibe el pico correspondiente al proceso OER con un valor de potencial de inicio de 0,87 *vs*. Ag | AgCl. A efectos de comparación la Tabla 5.1 contiene los datos electroquímicos publicados para los electrodos de Pt/C y MoS_2[28,29] junto con los dos datos medidos en el presente Capítulo para la heterounión s-G-MoS_2 en configuración de superestructura.

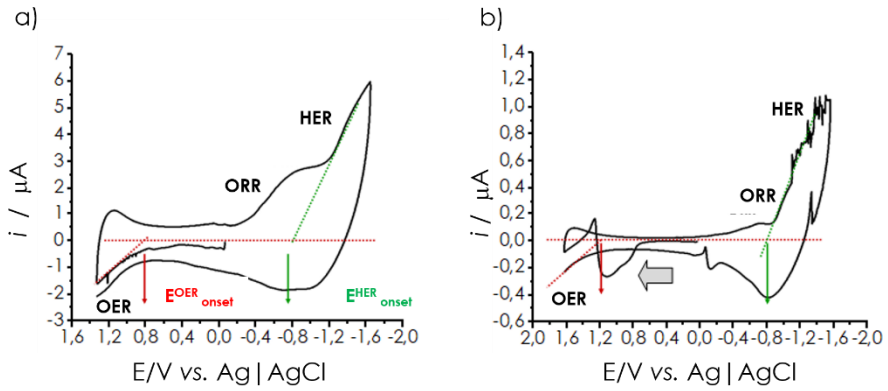


Figura 5.11. Voltamperogramas cíclicos medidos para electrodos (a) s-G-MoS_2 y (b) r-G-MoS_2 representando como semiderivada de la intensidad de corriente frente al voltaje aplicado. Condiciones de celda de un compartimento con 3 electrodos: contra electrodo de Pt y electrolito de disolución 1,0 M acuosa de H_2SO_4, saturada al aire. Los picos correspondientes a la HER, OER y ORR han sido indicados en las gráficas, así como los potenciales de inicio de pico correspondientes.

Material	E_{onset} (V vs. RHE)	Pendiente Tafel (mV por Decada)	Jo (mA cm^{-2})
Pt/C	0,0	30	$7{,}1 \cdot 10^{-1}$
MoS_2	-0,24	101	$9{,}1 \cdot 10^{-4}$
s-MoS_2/G	-0,60	54	$7{,}9 \cdot 10^{-3}$

Tabla 5.1. Datos electroquímicos para los procesos HER de electrodos de referencia en comparación con los datos obtenidos para el electrodo de s-G-MoS_2 preparado en el presente Capítulo. A partir de los voltamogramas de barrido de potencial lineal del electrodo de carbono vitreo modificado con grafeno en contacto con un electrolito de H_2SO_4 1 M y utilizando un velocidad de barrido de 10 mV/s. A densidad de corriente (Jo) se calculó a partir de las gráficas de Tafel usando el método de extrapolación de corriente.

5.4. CONCLUSIONES

En el presente Capítulo se ha demostrado que la exfoliación de MoS_2 a partir de cristales de este material se puede llevar a cabo usando poliestireno como promotor y diclorometano como disolvente. Con estas suspensiones se pueden preparar películas de PS-MoS_2. La pirólisis de estas películas PS-MoS_2 es un procedimiento adecuado para obtener láminas de G-MoS_2 en configuración de superestructura. El procedimiento permite obtener películas de gran área que son adecuadas para su caracterización electroquímica. La comparación del comportamiento de dos electrodos de la heterounión G-MoS_2, con coincidencia de estructuras y otro con configuración al azar de la heterounión ha permitido determinar la mejor actividad electrocatalítica de s-G-MoS_2 debido a la configuración como superestructura. Esta mejora de la actividad electrocatalítica refleja probablemente un solapamiento de orbitales más conveniente y favorable que facilita la migración de electrones en la heterounión G-MoS_2 cuando las dos estructuras coinciden una sobre otra. Los

resultados del presente Capítulo son coincidentes con los previamente observados en el Capítulo 4 y sugieren que la heterouniones en superestructura poseen unas propiedades electroquímicas como electrocatalizadores mejorados respecto a la configuración al azar.

5.5. REFERENCIAS

1. Feng, J.-X.; Xu, H.; Ye, S.-H.; Ouyang, G.; Tong, Y.-X.; Li, G.-R. Silica-Polypyrrole Hybrids as High-Performance Metal-Free Electrocatalysts for the Hydrogen Evolution Reaction in Neutral Media. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2017**, *56*, 8120.

2. Lai, J.; Li, S.; Wu, F.; Saqib, M.; Luque, R.; Xu, G. Unprecedented metal-free 3D porous carbonaceous electrodes for full water splitting. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9*, 1210.

3. Zhang, Z.; Yi, Z.; Wang, J.; Tian, X.; Xu, P.; Shi, G.; Wang, S. Nitrogen-enriched polydopamine analogue-derived defect-rich porous carbon as a bifunctional metal-free electrocatalyst for highly efficient overall water splitting. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 17064.

4. Zhong, H.; Zhang, Q.; Wang, J.; Zhang, X.; Wei, X.; Wu, Z.; Li, K.; Meng, F.; Bao, D.; Yan, J. Engineering Ultrathin C3N4 Quantum Dots on Graphene as a Metal-Free Water Reduction Electrocatalyst. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 3965.

5. Sadighi, Z.; Liu, J.; Zhao, L.; Ciucci, F.; Kim, J.-K. Metallic MoS2 nanosheets: multifunctional electrocatalyst for the ORR, OER and Li–O2 batteries. *Nanoscale* **2018**, *10*, 22549.

6. Yang, L.; Zhang, L.; Xu, G.; Ma, X.; Wang, W.; Song, H.; Jia, D.

Metal–Organic-Framework-Derived Hollow CoSx@MoS2 Microcubes as Superior Bifunctional Electrocatalysts for Hydrogen Evolution and Oxygen Evolution Reactions. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 12961.

7. Wang, C. Co doped MoS2 as Bifunctional Electrocatalyst for Hydrogen Evolution and Oxygen Reduction Reactions. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2019**, 9805.

8. Xue, J.-Y.; Li, F.-L.; Zhao, Z.-Y.; Li, C.; Ni, C.-Y.; Gu, H.-W.; Braunstein, P.; Huang, X.-Q.; Lang, J.-P. A hierarchically-assembled Fe–MoS2/Ni3S2/nickel foam electrocatalyst for efficient water splitting. *Dalt. Trans.* **2019**, *48*, 12186.

9. Zhang, S.; Yang, H.; Gao, H.; Cao, R.; Huang, J.; Xu, X. One-pot Synthesis of CdS Irregular Nanospheres Hybridized with Oxygen-Incorporated Defect-Rich MoS2 Ultrathin Nanosheets for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 23635.

10. Askari, M.B.; Salarizadeh, P.; Seifi, M.; Rozati, S.M. Electrocatalytic properties of CoS2/MoS2/rGO as a non-noble dual metal electrocatalyst: The investigation of hydrogen evolution and methanol oxidation. *J. Phys. Chem. Solids* **2019**, *135*, 109103.

11. Guruprasad, K.; Maiyalagan, T.; Shanmugam, S. Phosphorus Doped MoS2 Nanosheet Promoted with Nitrogen, Sulfur Dual Doped Reduced Graphene Oxide as an Effective Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 6184.

12. Zhang, X.; Zhang, M.; Tian, Y.; You, J.; Yang, C.; Su, J.; Li, Y.; Gao, Y.; Gu, H. In situ synthesis of MoS2/graphene nanosheets as free-standing and flexible electrode paper for high-efficiency hydrogen evolution reaction. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 10698.

13. Adarakatti, P.S.; Mahanthappa, M.; Hughes, J.P.; Rowley-Neale, S.J.; Smith, G.C.; S, A.; Banks, C.E. MoS2-graphene-CuNi2S4 nanocomposite an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction. *Int. J. Hydrogen Energy* **2019**, *44*, 16069.

14. Ge, R.; Li, W.; Huo, J.; Liao, T.; Cheng, N.; Du, Y.; Zhu, M.; Li, Y.; Zhang, J. Metal-ion bridged high conductive RGO-M-MoS2 (M = Fe3+, Co2+, Ni2+, Cu2+ and Zn2+) composite electrocatalysts for photo-assisted hydrogen evolution. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *246*, 129.

15. Han, X.; Tong, X.; Liu, X.; Chen, A.; Wen, X.; Yang, N.; Guo, X.-Y. Hydrogen Evolution Reaction on Hybrid Catalysts of Vertical MoS2 Nanosheets and Hydrogenated Graphene. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 1828.

16. He, J.; Fernández, C.; Primo, A.; Garcia, H. One-Step Preparation of Large Area Films of Oriented MoS_2 Nanoparticles on Multilayer Graphene and Its Electrocatalytic Activity for Hydrogen Evolution. *Mater. (Basel, Switzerland)* **2018**, *11*, 168.

17. Latorre-Sánchez, M.; Esteve-Adell, I.; Primo, A.; García, H. Innovative preparation of MoS2–graphene heterostructures based on alginate containing (NH4)2MoS4 and their

photocatalytic activity for H2 generation. *Carbon N. Y.* **2015**, *81*, 587.

18. Primo, A.; He, J.; Jurca, B.; Cojocaru, B.; Bucur, C.; Parvulescu, V.I.; Garcia, H. CO2 methanation catalyzed by oriented MoS2 nanoplatelets supported on few layers graphene. *Appl. Catal. B Environ.* **2019**, *245*, 351.

19. Rendón-Patiño, A.; Doménech, A.; García, H.; Primo, A. A reliable procedure for the preparation of graphene-boron nitride superlattices as large area (cm × cm) films on arbitrary substrates or powders (gram scale) and unexpected electrocatalytic properties. *Nanoscale* **2019**, *11*, 2981.

20. Davies, A.; Albar, J.D.; Summerfield, A.; Thomas, J.C.; Cheng, T.S.; Korolkov, V. V; Stapleton, E.; Wrigley, J.; Goodey, N.L.; Mellor, C.J.; et al. Lattice-Matched Epitaxial Graphene Grown on Boron Nitride. *Nano Lett.* **2018**, *18*, 498.

21. Zuo, Z.; Xu, Z.; Zheng, R.; Khanaki, A.; Zheng, J.-G.; Liu, J. In-situ epitaxial growth of graphene/h-BN van der Waals heterostructures by molecular beam epitaxy. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 14760.

22. Lee, K.H.; Shin, H.-J.; Lee, J.; Lee, I.; Kim, G.-H.; Choi, J.-Y.; Kim, S.-W. Large-Scale Synthesis of High-Quality Hexagonal Boron Nitride Nanosheets for Large-Area Graphene Electronics. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 714.

23. Hirai, H.; Tsuchiya, H.; Kamakura, Y.; Mori, N.; Ogawa, M. Electron mobility calculation for graphene on substrates. *J. Appl. Phys.* **2014**, *116*, 83703.

24. Sakai, Y.; Saito, S.; Cohen, M.L. Lattice matching and electronic structure of finite-layer graphene/h-BN thin films. *Phys. Rev. B* **2014**, *89*, 115424.

25. Li, X.D.; Yu, S.; Wu, S.Q.; Wen, Y.H.; Zhou, S.; Zhu, Z.Z. Structural and Electronic Properties of Superlattice Composed of Graphene and Monolayer MoS2. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15347.

26. Xiong, P.; Ma, R.; Sakai, N.; Nurdiwijayanto, L.; Sasaki, T. Unilamellar Metallic MoS2/Graphene Superlattice for Efficient Sodium Storage and Hydrogen Evolution. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3*, 997–1005.

27. Rendón-Patiño, A.; Niu, J.; Domènech, A.; Garcia, H.; Primo, A. Polystyrene as Graphene Film and 3D Graphene Sponge Precursor. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 101.

28. Gao, M.-R.; Liang, J.-X.; Zheng, Y.-R.; Xu, Y.-F.; Jiang, J.; Gao, Q.; Li, J.; Yu, S.-H. An efficient molybdenum disulfide/cobalt diselenide hybrid catalyst for electrochemical hydrogen generation. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 5982.

29. Ding, Q.; Xu, P.; Jin, S. Efficient Electrocatalytic and Photoelectrochemical Hydrogen Generation Using MoS2 and Related Compounds. *Chem* **2016**, *1,* 669.

CAPÍTULO 6

6. Síntesis sin agente plantilla de carbones grafíticos 3D ultramicroporosos y su uso como catalizadores de oxidación.

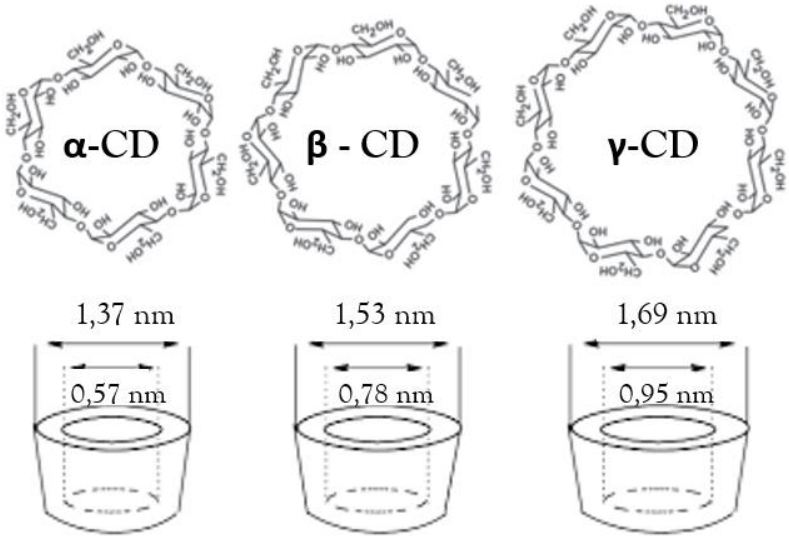
6.1. INTRODUCCIÓN

Debido a su elevada área específica existe un interés creciente en la estructuración de carbonos grafíticos 3D porosos para su empleo tanto en baterías como supercondensadores.[1–3] Estos materiales grafíticos 3D porosos pueden ser obtenidos siguiendo dos metodologías generales. En una de ellas se emplea una plantilla dura, mientras que en la segunda se lleva a cabo un tratamiento hidrotermal utilizando una plantilla blanda.[1–3] En la mayoría de los casos, se usa óxido de grafeno como precursor en la formación del material carbonoso 3D, pero en algunos casos también se ha descrito la deposición un fase vapor de compuestos químicos usando precursores volátiles para la preparación de este tipo de carbonos. [2,4] El objetivo en este campo es obtener materiales grafíticos 3D con una elevada área superficial específica que se aproxime al valor teórico máximo para un sólido y cuyas paredes estén constituidas por láminas monocapa de grafeno. Otro objetivo es conseguir una distribución de tamaño de poro regular en la escala subnanométrica.[3]

La pirólisis de sacarosa y polisacáridos puede dar lugar a residuos carbonos grafíticos.[5,6] En una serie de estudios anteriores, nuestro grupo ha demostrado que polisacáridos naturales en forma de polvo pueden formar tras pirólisis a temperaturas de 800 ºC o superior, partículas grafíticas que por exfoliación dan lugar a grafenos con defectos con un rendimiento elevado.[7,8] Los defectos en estos grafenos

consisten en grupos funcionales oxigenados debido al contenido en oxígeno residual presente en el grafeno.[7–9] Otros posibles defectos son las vacantes atómicas, generadas durante la pirólisis por evolución de CO, CO_2 y otros gases.[8,10,11]

Generalmente, se ha encontrado que la morfología de las partículas del precursor se mantiene durante la etapa de pirólisis, aunque las dimensiones de estas partículas disminuye (incluso a más de la mitad) debido a la restructuración de las distancias intermoleculares y el apilamiento de las láminas de grafeno.[12] Continuando con esta línea de investigación, sería de interés determinar si otros sacáridos con una morfología particular pueden también ser transformados en algún tipo de carbono grafítico y cuál es la estructura y propiedades del material resultante.



Esquema 6.1. Estructura química de las ciclodextrinas α, β, y γ.

En este contexto, las ciclodextrinas son oligómeros cíclicos de la glucosa con un número mayor de 5 unidades. Las ciclodextrinas más comunes son la alfa (α), beta (β) y gamma (γ) que poseen 6, 7 y 8

unidades de glucosa, respectivamente (Esquema 6.1).[13,14] La diferencia en el número de unidades de glucosa determina el diámetro de estas moléculas orgánicas huecas con dimensiones en el orden del nanómetro. Estas cápsulas orgánicas son solubles en agua, pero su interior menos polar es apropiado para formar complejos supramoleculares huésped-hospedador en medio acuoso con moléculas orgánicas aromáticas, hidrocarburos y otras especies orgánicas, siempre que el tamaño de estas moléculas sea menor que la apertura de poro de las ciclodextrinas.[15,16] Considerando que las ciclodextrinas son carbohidratos fácilmente obtenibles y con una morfología de capsula hueca muy definida, así como que los carbohidratos acíclicos pueden actuar como precursores de grafenos,[5,6] es de interés determinar el material que se obtiene en la pirólisis de ciclodextrinas a fin de avanzar en el conocimiento de la estructura del residuo y del carbón resultante.

Otro punto de interés es determinar la actividad catalítica de estos posibles carbonos grafíticos 3D en función del tamaño del precursor. Es posible anticipar que, en caso de su formación, las dimensiones de poro de estos materiales guardarían alguna correlación con las dimensiones de las ciclodextrinas α, β y γ usadas como precursores y que estas dimensiones de poro podrían influir en su actividad catalítica.

En un precedente relacionado, la pirólisis de α-ciclodextrina a temperaturas superiores a los 1000 ºC da lugar a la formación de nanoestructuras de carbono grafítico en forma de cilindro y dimensión micrométrica entre 10 y 40 nm de diámetro.[17] Sin embargo, no se ha prestado atención a la estructura que aparece a temperaturas inferiores.

En otro estudio anterior, las ciclodextrinas α, β, γ y el derivado 6-desoxi-β-ciclodextrina fueron sometidos a pirólisis como modelos para entender la degradación de la celulosa,[18] pero el foco de atención fue el análisis de los productos volátiles y no la estructura de los residuos de carbono que resultan en la pirólisis.[18]

Dejando aparte estos dos precedentes aislados, la estructura y actividad catalítica de los residuos de carbono obtenidos a partir de ciclodextrinas por pirólisis a temperaturas igual o inferior a 1000 ºC, aún no ha sido estudiada. En este Capítulo será de particular importancia determinar la porosidad y la naturaleza del residuo de carbono. Como se mostrará más adelante, las imágenes de TEM y los datos espectroscópicos indican que la pirólisis de ciclodextrinas α, β y γ a 900 ºC da lugar a partículas grafíticas 3D microporosas cuyas dimensiones de poro dependen del tamaño molecular del precursor. Estos materiales grafíticos 3D exhiben actividad catalítica para promover oxidaciones aeróbicas con una actividad que se correlaciona con las dimensiones de los microporos. Cálculos teóricos, permiten racionalizar el origen de la influencia del tamaño de poro sobre la adsorción de gases y las razones por las que ocurre la activación del oxígeno molecular, relacionando la similitud entre las dimensiones de poro y el tamaño de la molécula de oxígeno.

6.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La pirólisis de las ciclodextrinas α, β y γ se llevó en un horno eléctrico, calentando a 5 ºC/min hasta 300 ºC durante 2 h y posteriormente, se aumentó la temperatura hasta 900 ºC, manteniendo esta temperatura durante 2 h.

De acuerdo con los perfiles termogravimétricos (Figura 6.1), se observa una pérdida de peso en torno al 80 % para las tres ciclodextrinas estudiadas. Esta pérdida de peso indica que además de oxígeno e hidrógeno, alrededor del 50 % de los átomos de carbono son también eliminados en el proceso de pirólisis, probablemente en la mayor parte como CO_2. De otra manera la masa residual de carbono tras la pirólisis debería ser de un 44 % de acuerdo con la fórmula molecular de estos polímeros de la glucosa. Perfiles termogravimétricos similares a los medidos por nosotros han sido igualmente descritos en la literatura.[17-19]

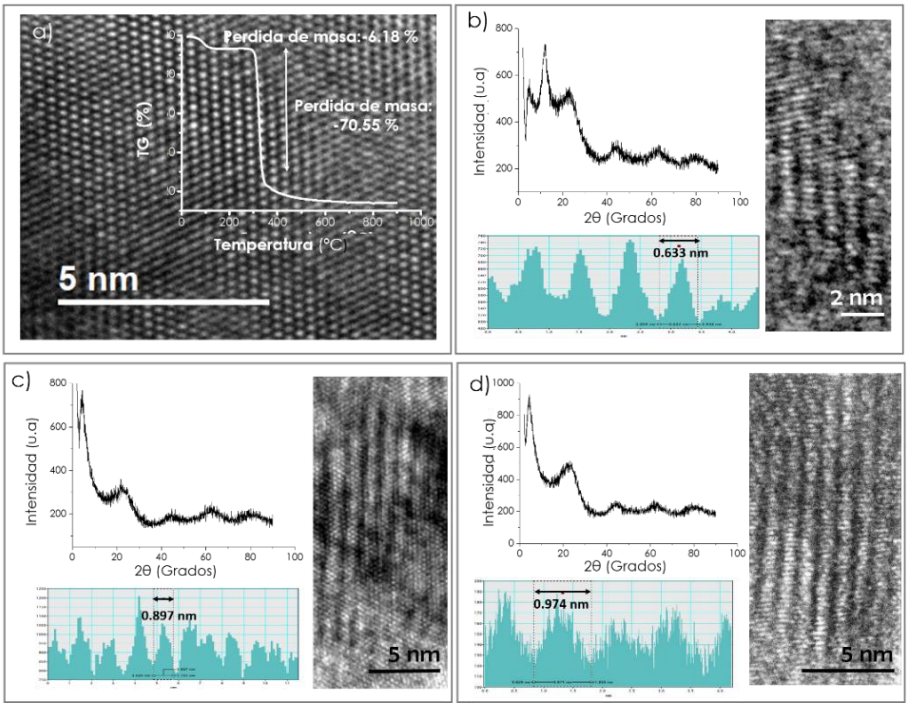


Figura 6.1. (a) Imagen de HRTEM donde se puede observar la alta cristalinidad de $G_{\alpha CD}$. La figura insertada muestra el perfil termogravimétrico bajo atmosfera de nitrógeno para α-ciclodextrina. Difractogramas de Rayos X e imágenes de TEM mostrando la estructura como canales y las dimensiones de los canales para (b) $G_{\alpha CD}$ (c) $G_{\beta CD}$ y (d) $G_{\gamma CD}$.

Los análisis de combustión de los residuos de carbono obtenidos en la pirólisis de ciclodextrinas (G_{CD}) indican que estos materiales están constituidos predominantemente por carbono (ver Tabla 6.1), pero que todavía permanece un porcentaje significativo de oxígeno residual, particularmente para $G_{\beta CD}$ y $G_{\gamma CD}$. En el caso del material $G_{\alpha CD}$, el contenido de carbono es el más alto descrito hasta ahora para residuos de carbono derivados de la pirólisis de carbohidratos.[11] Es digno de mencionar el hecho de que la presencia de nitrógeno en pequeños porcentajes fue observada para las tres muestras de G_{CD}. Puesto que la formula molecular de la ciclodextrina no contiene nitrógeno, el origen de este porcentaje pequeño de nitrógeno detectado en el análisis elemental de combustión para los tres materiales G_{CD} es desconocido. A fin de determinar la fuente de este nitrógeno, las muestras comerciales de las tres ciclodextrinas fueron también analizadas por la misma técnica de combustión, observando la presencia de un porcentaje muy pequeño de nitrógeno, con valores 0,01 %, 0,01 % y 0,02 % para la ciclodextrinas α, β y γ, respectivamente. Estos valores de porcentaje de nitrógeno son apenas superiores al límite de detección del equipo. Se propone por tanto que esta impureza minúscula de nitrógeno proviene probablemente de la purificación imperfecta de las ciclodextrinas las cuales son preparadas por un proceso enzimático. El nitrógeno presente en la enzima quedaría concentrado por un factor de 10 durante la pirólisis. Puesto que los átomos de nitrógeno en grafenos dopados pueden actuar como centros catalíticos para ciertas reacciones,[20] se deben considerar el posible papel de este elemento promoviendo la oxidación aeróbica. Resulta relevante, sin embargo, que el contenido de nitrógeno de las tres muestras es muy similar con una diferencia de 0,07 %.

Muestra	% C[(a)]	% N	Área superficial[(b)] [m^2/g]	Volumen de poro [cm^3/g]
$G_{\alpha CD}$	95,44	0,20	0 (727,54)	0
$G_{\beta CD}$	88,06	0,13	331,01 (596,76)	0,163
$G_{\gamma CD}$	87,41	0,14	453,65 (632,05)	0,223

Tabla 6.1. Datos analíticos y texturales de los residuos de carbono grafítico (G_{CD}) que resultan de la pirólisis de las ciclodextrinas α, β y γ. El origen del N permanece desconocido. (a) Se asume que la diferencia hasta el 100 % es debido a la presencia de oxígeno. (b) Medidas por adsorción isoterma de nitrógeno, siendo los números entre paréntesis valores obtenidos por medias de adsorción isoterma de Argón.

Los espectros de Raman de las tres muestras fueron similares, apareciendo tres picos a valores de números de onda de 2800, 1590 y 1350 cm^{-1} y que tal y como hemos visto anteriormente corresponden a las bandas 2D, G y D, respectivamente, y que son características de grafenos con defectos.[21,22] La intensidad relativa de la banda G frente a la D (I_D/I_G) en los tres material G_{CD} varía entre 1,15 y 1,00, lo que está de acuerdo con los valores (I_D/I_G) descritos para otros grafenos con defectos obtenidos por pirólisis de carbohidratos.[7,8,10,23] A modo de ejemplo, la Figura 6.2. muestra unos espectros de Raman representativos obtenidos para G_{CD}.

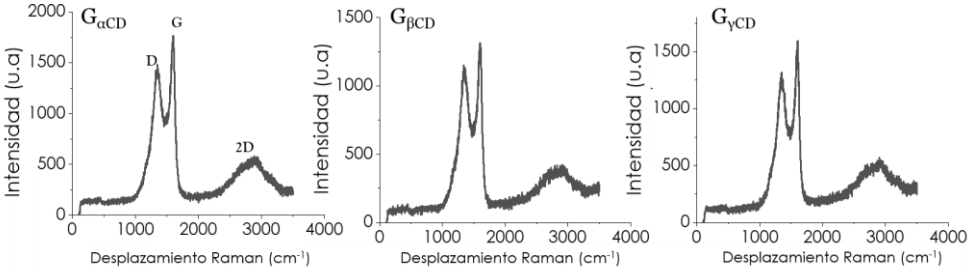


Figura 6.2. Espectros Raman de materiales grafíticos microporosos $G_{\alpha CD}$, $G_{\beta CD}$ y $G_{\gamma CD}$.

Las medidas de área superficial y porosidad se llevaron a cabo inicialmente empleando nitrógeno a una temperatura de 77 K. Los resultados de estas medidas se recogen en la Tabla 6.1. Como puede verse en la tabla, los valores de área superficial específica medidos fueron de 331 m^2/g $G_{\beta CD}$ y 454 m^2/g $G_{\gamma CD}$ con un tamaño de poro estimado en torno al 2,3 nm. La Figura 6.3 muestra una curva de adsorción de nitrógeno representativa y la distribución de tamaño de poro determinada en base a la rama de desorción.

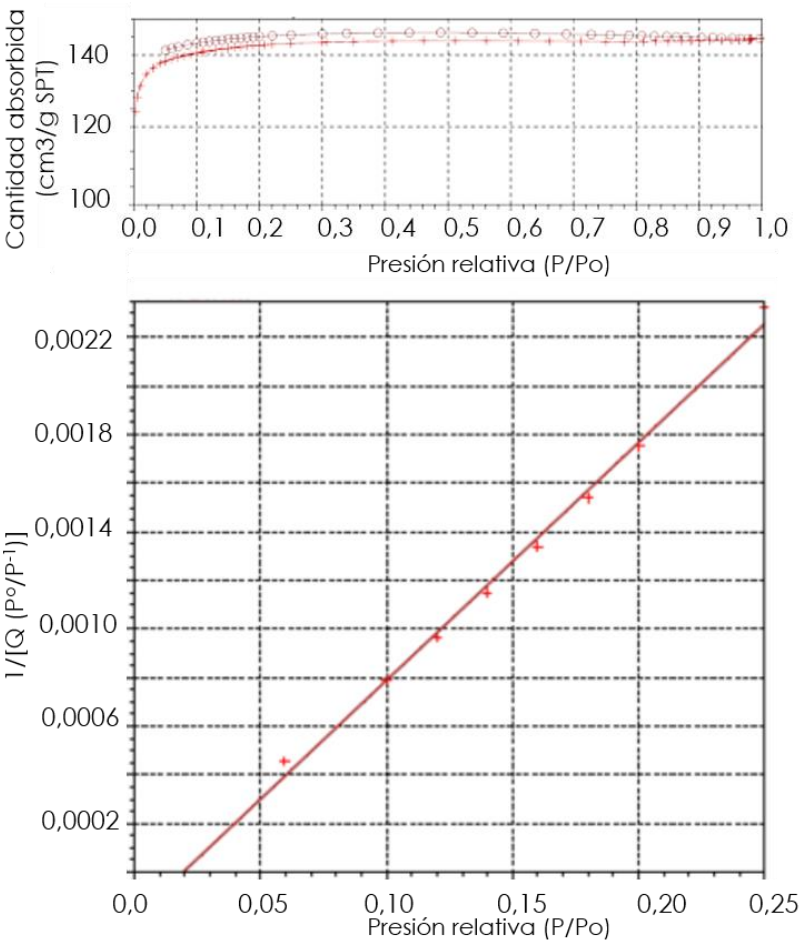


Figura 6.3. Gráfica de adsorción N_2 y gráfica de superficie BET de $G_{\alpha CD}$.

Un hecho a destacar es que medidas de adsorción de nitrógeno del mismo tipo para el material $G_{\alpha CD}$ no dieron ningún valor de área significativa. Este hecho sorprendente nos llevó a especular que el valor cero de área $G_{\alpha CD}$ podría ser debido a un tamaño de poro muy pequeño que no permitiera la entrada de la molécula de N_2.

A fin de proporcionar evidencia que apoye esta hipótesis, la porosidad $G_{\alpha CD}$ fue también medida usando argón a 77 K resultando de nuevo un valor de área superficial especifica de 0 m^2/g. Por el contrario, el área superficial $G_{\alpha CD}$ pudo ser medida por adsorción de CO_2 resultando un valor de 727 m^2/g y una distribución de tamaño de poro muy definida de 7.5 Å. La Figura 6.4 presenta las medidas de adsorción de CO_2 para este material.

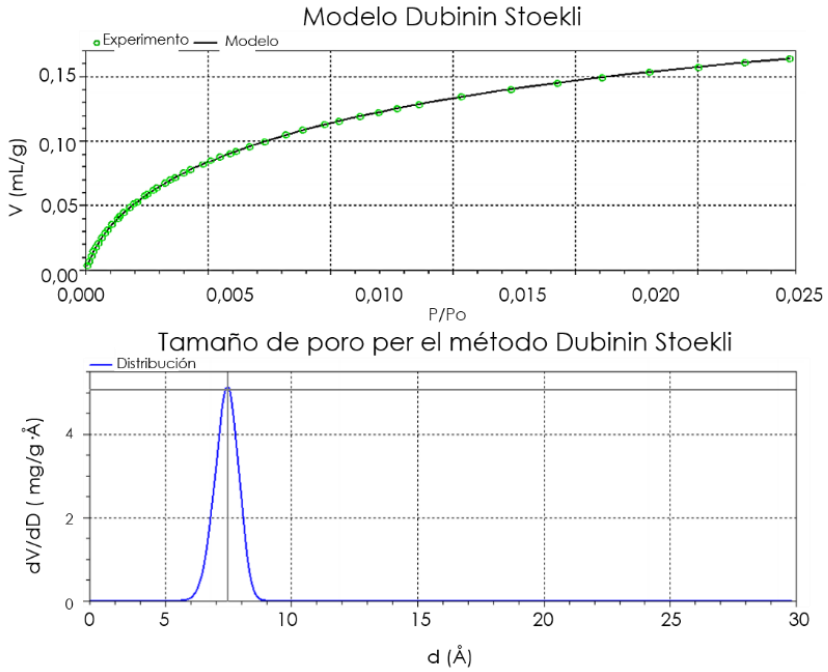


Figura 6.4. Gráfica de adsorción de CO_2 y de distribución del tamaño de poro de $G_{\alpha CD}$.

Medidas análogas fueron llevadas a cabo también para los materiales $G_{\beta CD}$ y $G_{\gamma CD}$. Los valores correspondientes se indican igualmente en la Tabla 6.1. Como puede verse en esa tabla para las tres muestras de G_{CD} estudiadas, el área superficial específica determinada por adsorción de CO_2 fue mayor que a que se determina empleando N_2.

Existen precedentes en la bibliografía mostrando diferencias en los valores de área superficial específica dependiendo del gas que se emplee en la medida de adsorción, bien N_2 o CO_2. Estas diferencias han sido atribuidas a los diámetro cinéticos diferentes para las tres moléculas, CO_2 (0,300 nm). Ar (0,340 nm) y N_2 (0,364 nm) y a las diferentes temperaturas a las que se lleva a cabo la medida.[23,24] Estos estudios consideran que la adsorción de CO_2 que siempre da un valor mayor de área superficial permite medir la ultramicroporosidad,[25] es decir, poros con diámetro inferior 0,5 nm.

Por consiguiente, proponemos que esto mismo está ocurriendo en el caso de estos materiales, siendo la diferencia entre la medida de adsorción de N_2 con respecto al valor que se obtiene en la adsorción de CO_2 debida a la discriminación de los poros de G_{CD} entre los dos tipos de gases. De esta manera, la diferencia entre los valores de área superficial específica medida por CO_2 se atribuiría al área superficial correspondiente a ultramicroporosidad de diámetro de poro menor de 0,5 nm.[26,27] Este punto sobre las dimensiones de los poros de G_{CD} y su capacidad para adsorber moléculas será discutido con mayor detalle al describir los modelos teóricos para los materiales G_{CD} y las razones por las que se observa una mayor actividad catalítica de $G_{\alpha CD}$ en las oxidaciones que requieren la activación de O_2 en comparación con los otros dos materiales $G_{\beta CD}$. y $G_{\gamma CD}$.

Los modelos de difracción de rayos X de los materiales de carbono resultantes tras la pirólisis indican de que se trata de carbonos grafíticos con una baja cristalinidad, observándose picos de gran anchura a ángulos 2θ de 25 º y 42 º. Más importante que estos picos correspondientes a láminas de grafeno fue la observación de picos agudos a 11,92 º para $G_{\alpha CD}$, 4,45 ºpara $G_{\beta CD}$ y 4,25 ºpara $G_{\gamma CD}$, tal como se observa en la Figura 6.1.

Se propone que estos picos de difracción corresponden al ensamblaje de las unidades de ciclodextrina generando una estructura de canales regulares. El diámetro de estos canales puede determinarse aplicando la ecuación de Bragg para estos picos a ángulos bajos. El valor de diámetro de poro fue de 0,74 nm para la muestra G_{CD}, aumentando la dimensión para los residuos de carbono $G_{\beta CD}$ y $G_{\gamma CD}$. La observación de este pico de difracción a valores de ángulo bajos no ha sido descrita anteriormente para ningún residuo de carbono grafítico derivado de la pirólisis de polisacáridos.

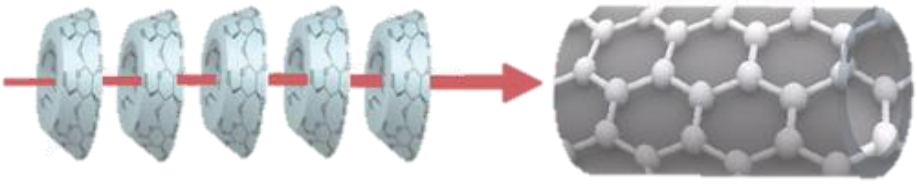
Otra diferencia notable entre los materiales G_{CD} y los residuos de carbono grafíticos derivados de la pirólisis de polisacáridos es que en el caso de los polisacáridos naturales constituidos por fibras poliméricas lineales, el residuo grafítico de carbono puede ser exfoliado eficientemente por tratamiento por ultrasonidos dando lugar a suspensiones de grafenos con defectos en un alto rendimiento.[8] Sin embargo, en el caso de los materiales G_{CD} el tratamiento por ultrasonidos no permite obtener rendimientos significativos de láminas de grafeno monocapa o de algunas capas suspendidas de forma persistente, incluso por tratamientos prolongados con generadores de ultrasonidos de alta potencia. Este punto se comentará

más adelante al discutir la estructura particulada de los materiales G_{CD} que se determinó por imágenes de microscopía electrónica.

La estructura G_{CD} y las diferencias entre las tres muestras en función de la ciclodextrina empleada como precursor se muestra claramente en las imágenes de TEM. La Figura 6.1 presenta algunas imágenes de TEM seleccionadas que ilustran la alta cristalinidad de los materiales obtenidos, lo que demuestra que corresponden a carbonos grafíticos.

Un hecho importante a destacar es la presencia de canales en las imágenes de las tres muestras de G_{CD}. Mediante medidas de la fluctuación periódica del contraste de las imágenes entre pared y poro se pudo estimar las dimensiones de estos canales que resulto de 0,633, 0,807 y 0,974 nm para los materiales $G_{\alpha CD}$, $G_{\beta CD}$ y $G_{\gamma CD}$, respectivamente. Basándonos en estas medidas de TEM se determina un incremento constante de 0,17 nm por cada unidad de glucosa adicional presente en la ciclodextrina precursora de la α a la γ.

De acuerdo con estas imágenes de TEM y con la microporosidad observada en adsorción de gases, se propone que estos canales derivan del ensamblaje de la capsulas cónicas de ciclodextrinas dando lugar a tubos. Este proceso de ensamblaje ocurriría en las etapas iniciales de calentamiento que tiene lugar en la pirólisis. El Esquema 6.2 ilustra la propuesta para la formación de canales de las muestras G_{CD}.



Esquema 6.2. Ilustración del proceso de ensamblaje de las cápsulas de ciclodextrina en forma cónica y que acaban dando lugar a tubos de grafenos en el proceso de pirólisis.

Se ha descrito previamente en la literatura que la forma cónica de las ciclodextrinas favorece su ensamblaje como tubos en ciertas condiciones en disolución[17] y podría ser que el mismo tipo de ordenamiento tubular tuviera lugar en los cristales de ciclodextrina cuando estos funden durante el proceso de pirólisis por un cierto período de tiempo. Los puntos de fusión para las ciclodextrinas se encuentran en el rango entre 260 y 300 ºC.[18]

Esta fusión de sólido a líquido y el ensamblaje de las moléculas tendría lugar con anterioridad a la transformación de grupos funcionales que finalmente conducirían a los materiales G_{CD}. De acuerdo con el Esquema 6.2 las ciclodextrinas fundidas a temperaturas donde podría producirse el ordenamiento molecular de las ciclodextrinas como microtubos tendrían lugar con anterioridad a la transformación de las paredes en grafeno.

A fin de proporcionar evidencia experimental en apoyo de esta propuesta, las ciclodextrinas α, β y γ se fundieron a 300 ºC y esta temperatura se mantuvo constante durante 2 h. Tras este período de tiempo las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente y los sólidos resultantes fueron analizados por difracción de Rayos X en microscopía TEM. La Figura 6.5 muestra los modelos de difracción de rayos X para los cristales de ciclodextrina que han sido sometidos a fusión, los cuales son similares a los que se obtienen para los residuos de carbono grafítico G_{CD} y que son totalmente diferentes a los de los cristales comerciales. Esta similitud en los modelos de difracción de Rayos X tras la fusión y los correspondientes a los materiales G_{CD} indican que la estructuración en canales ha ocurrido en la fusión del material.

Evidencias adicionales para esta propuesta se obtienen mediante imágenes de TEM de las ciclodextrinas fundida a 300 ºC y enfriadas a temperatura ambiente. Estas imágenes muestran la presencia de canales debidas al autoensamblaje de las ciclodextrinas en fase sólida (ver recuadro de la Figura 6.5).

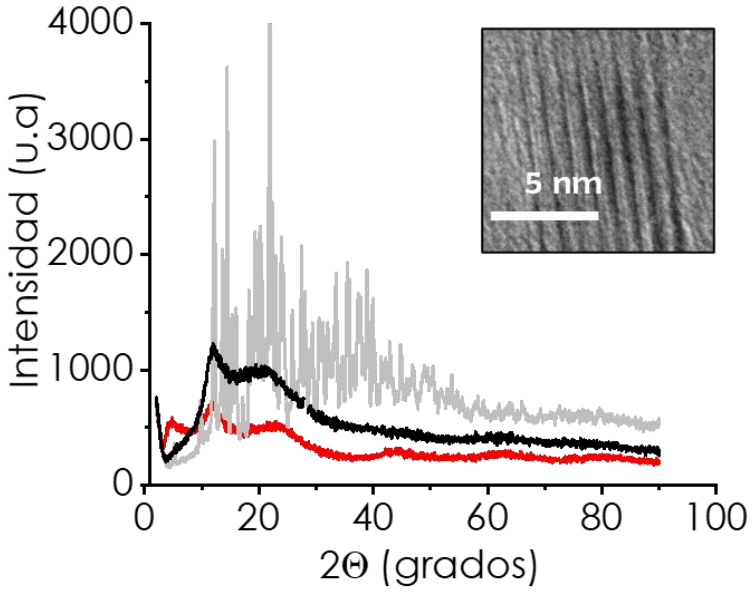


Figura 6.5. Difractograma de Rayos X de la α-ciclodextrina comercial (gris), después de ser tratada a 300 ºC (negro) y $G_{\alpha CD}$ (rojo). En el recuadro insertado se observa una imagen de TEM de alta resolución del ensamblaje de α-ciclodextrina después del tratamiento a 300 ºC durante 2 h.

6.3. ACTIVIDAD CATALÍTICA

Una de las aplicaciones de los grafenos con defectos y de otros carbonos grafíticos es su empleo como catalizadores libres de metales.[20,28] Entre los diferentes tipos de reacciones que se han descrito catalizadas por grafenos con defectos, la oxidación aeróbica de hidrocarburos y alcoholes es una de la más generales.[28] Por consiguiente, es de interés determinar la actividad catalítica de la

muestras G_{CD} para este tipo de reacciones y particularmente, estudiar si existe una influencia de las dimensiones del tamaño y la actividad catalítica.

En el mecanismo de reacción más general el oxígeno molecular es activado por el catalizador, dando lugar a especies superóxido y a otras especies reactivas de oxígeno que son capaces de reaccionar con la molécula de sustrato a través de un mecanismo de reacción en cadena.

Con el objeto de determinar la actividad catalítica de los materiales G_{CD} para las reacciones de oxidación aeróbica se seleccionó el alcohol bencílico como sustrato modelo. Las reacciones se llevaron a cabo en tolueno a una temperatura de 160 ºC bajo una presión de oxígeno de 5 bares y en ausencia de bases.

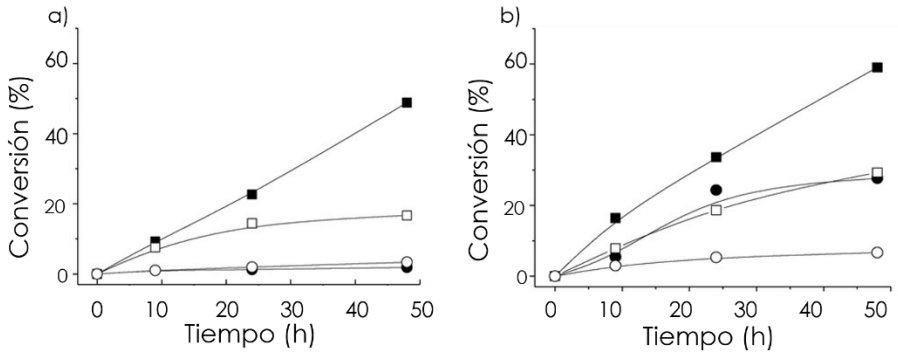


Figura 6.6. Curvas de conversión respecto al tiempo para la oxidación aeróbica de (a) alcohol bencílico y (b) 1-feniletanol utilizando los catalizadores: ■ $G_{\alpha CD}$, □ $G_{\beta CD}$, ● $G_{\gamma CD}$ o ○ carbón activo. Condiciones de reacción: alcohol bencílico o 1-feniletanol 1 mmol, 2,5 mL de tolueno, 10 mg de catalizador, presión de O_2 5 bares, temperatura 160 ºC.

La Figura 6.6 muestra las curvas de conversión frente al tiempo para la oxidación aérobica del alcohol bencílico. El alcohol es convertido en una mezcla de benzaldehído, ácido benzoico y benzoato de bencilo con valores de selectividad para cada uno de estos productos que depende

de la conversión. La Figura 6.7 muestra la variación de la selectividad en función de la conversión del alcohol bencílico. Se observó una clara dependencia ente la naturaleza del precursor y la actividad catalítica del material G_{CD} resultante, así el orden de actividad relativo fue de $G_{\alpha CD} > G_{\beta CD} > G_{\gamma CD}$. Además, la comparación de la actividad catalítica de los materiales G_{CD} con la de una muestra comercial de carbón activo indica que cualquiera de los materiales microporosos G_{CD} es un catalizador más eficiente que el carbón activo para promover la oxidación del alcohol bencílico.

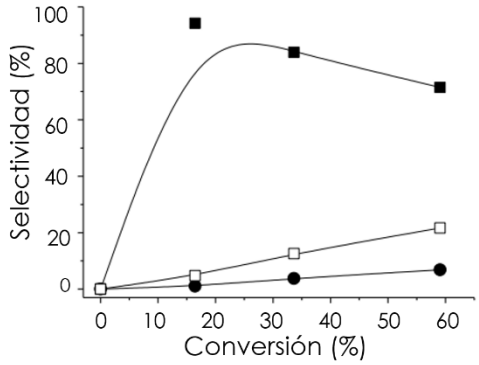


Figura 6.7. Gráfica de selectividad-conversión para la oxidación aeróbica del alcohol bencílico catalizado por $G_{\alpha CD}$: ■ benzaldehído, □ benzoato de benzoico y ● benzoato de bencilo.

Los ensayos de reuso de la misma muestra de $G_{\alpha CD}$ en reacciones consecutivas mostraron una desactivación gradual del material durante el reuso. La Figura 6.8 presenta los valores de conversión frente al tiempo en función del reuso del material $G_{\alpha CD}$. Puesto que ensayos alternativos de reutilización llevados a cabo recogiendo la muestra sólida de $G_{\alpha CD}$ sin ningún lavado, resultaron en una desactivación completa del material y la actividad de la muestra $G_{\alpha CD}$ usada depende en gran medida de la exhaustividad del proceso de lavado, se propone que la principal causa de desactivación es el

envenenamiento de los poros G_{CD} por sustrato y productos del medio de reacción. Particularmente, es bien conocido que los ácidos carboxílicos actúan como venenos en muchos procesos catalíticos debido a su fuerte interacción con sus centro activos. Puesto que el ácido benzoico es un producto de reacción, que además sufre transformación parcial en el correspondiente éster, se propone que este producto puede ser el causante principal de la desactivación.

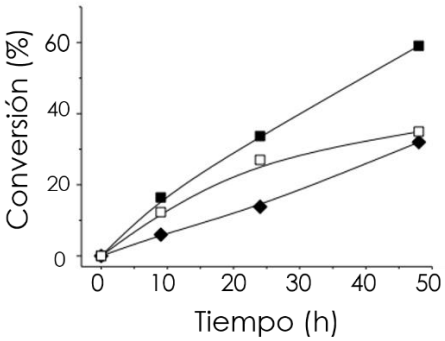


Figura 6.8. Reusos del material grafítico microporoso $G_{\alpha CD}$ para la oxidación aeróbica del alcohol bencílico: ■ primero, ◆ segundo y □tercero.

Operando bajo las mismas condiciones de reacción, se observó el mismo orden de actividad relativa en la oxidación aeróbica del 1-feniletanol (Figura 6.6). En este caso el alcohol secundario se convierte selectivamente en acetofenona. Como en el caso del alcohol bencílico, también para el 1-feniletanol la muestra comercial de carbón activo fue ineficiente como catalizador de la oxidación.

Conviene hacer notar que, aunque una conversión casi completa del 1-feniletanol a acetofenona tiene lugar a tiempos de reacción largos usando $G_{\alpha CD}$ como catalizador, esta reacción fue claramente más lenta que la oxidación del alcohol bencílico como se deduce de la comparación de las gráficas de la Figura 6.6.

Esta menor reactividad del 1-feniletanol podría ser debida al efecto estérico alrededor del grupo hidroxilo del alcohol secundario comparado con el alcohol primario.

La oxidación aeróbica del alcohol bencílico también se extendió a otros derivados sustituidos en *para*, tal como muestra la Figura 6.9. Se observó que el alcohol 4-metoxibencilíco sufre oxidación selectiva al 4-*p*-metoxibenzaldehído más rápidamente que el alcohol bencílico sin sustituyente mientras el alcohol 4-metilbencílico reacciona claramente más lento para dar lugar a una mezcla de ácido 4-metilbenzoico y 4-metilbencil 4-metilbenzoato con valores de selectividad dependientes de la conversión. La Figura 6.9 muestra la variación de la selectividad para la oxidación del alcohol 4-metilbencílico con la conversión.

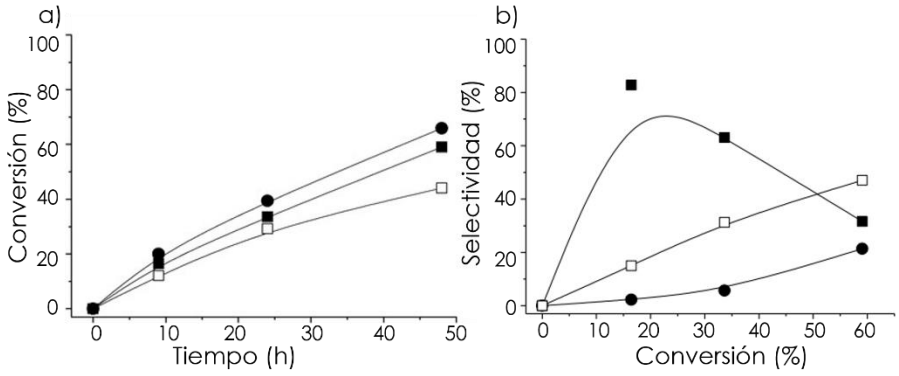


Figura6.9. (a) Curvas de conversión frente al tiempo para la oxidación aeróbica de derivados *para* sustituidos del alcohol bencílico: ■ H, □ CH_3, ● CH_3O usando $G_{\alpha CD}$ como catalizador. (b) Gráfica de selectividad frente la conversión para la oxidación aeróbica de alcohol 4-metilbenzilo catalizado por $G_{\alpha CD}$ (■) 4-metilbenzaldehído, (□) 4-ácido metilbenzoico y (●) 4-metilbencil 4-metilbenzoato.

La eficiencia como catalizador heterogéneo de la muestra $G_{\alpha CD}$ para promover la oxidación aeróbica de alcoholes se comprobó también en

las mismas condiciones de reacción para alcoholes alifáticos primarios (1-octanol) y secundarios (2-octanol), los cuales se transforman en los correspondientes compuestos carbonílicos. De acuerdo con la correlación esperada entre la estructura del alcohol y su reactividad, los alcoholes alifáticos sufren una conversión a los correspondientes compuestos carbonílicos a menor velocidad que los alcoholes bencílicos. La Figura 6.10 muestra los perfiles temporales de conversión de los alcoholes alifáticos. Sin embargo, a pesar de la menor reactividad se consiguió una conversión significativa para estos alcoholes alifáticos incluso a tiempos de reacción cortos.

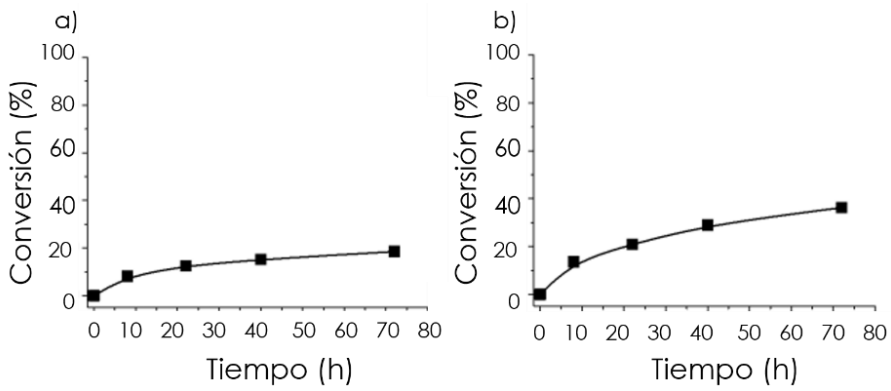


Figura 6.10. Gráfica de conversión frente al tiempo para la oxidación aeróbica de alcoholes alifáticos: (a) 1-octanol y (b) 2-octanol.

Con respecto al mecanismo de reacción y particularmente la naturaleza de las especies de oxígeno reactivas implicadas en la oxidación aeróbica de alcoholes, se llevaron a cabo una serie de reacciones con alcohol bencílico en las condiciones de reacción generales. En estas reacciones se añadieron a las 20 h inhibidores selectivos de alguna especie de oxígeno a fin de determinar la influencia de estos inhibidores en la evolución de la reacción. El hecho de que la reacción ya se hubiera iniciado en ausencia de inhibidores y que los productos de reacción

estuvieran ya presentes en un porcentaje en torno al 40 %, asegura que todas la especies reactivas de oxígeno implicadas han sido generadas en la mezcla de reacción que debe de haber alcanzado una concentración estacionaria para estas especies. La cantidad de inhibidor añadido a la reacción fue de 20 % en moles con respecto a la cantidad inicial de alcohol bencílico. Puesto que las reacciones que implican especies reactivas de oxígeno siguen típicamente mecanismos radicalarios en cadena, la presencia de inhibidor en esta proporción debería reflejarse en un cambio significativo en el perfil temporal de conversión tras su adición. Los resultados se presentan en la Figura 6.11.

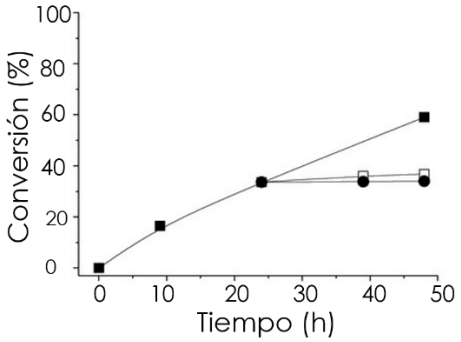
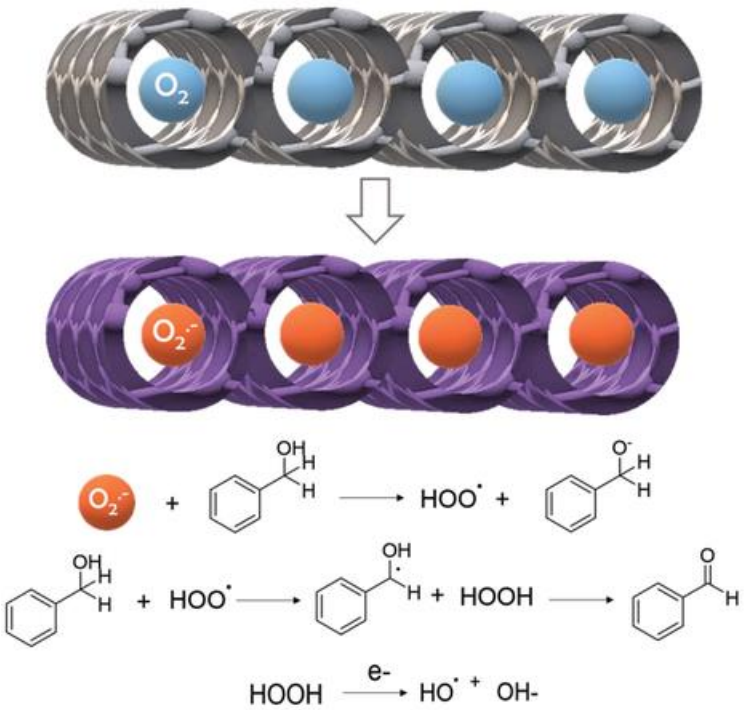


Figura 6.11. Curva de conversión frente a tiempo para la oxidación del alcohol bencílico usando $G_{\alpha CD}$ como catalizador en presencia de diferentes inhibidores selectivos de especies reactivas de oxígeno: ■ sin inhibidor, □ 20 % DMSO y ● 20 % *p*-benzoquinona.

Como puede verse la reacción se interrumpe usando *p*-benzoquinona como inhibidor, indicando que el superóxido ($O_2^{\cdot-}$) formado por reducción del oxígeno molecular con un único electrón es la primera especie implicada en la oxidación.[29–32] Sin embargo, más sorprendente es la influencia del dimetilsulfóxido (DMSO)[33–35] que inhibe el 85 % de la oxidación del alcohol bencílico. Esta inhibición indicaría que a través

de una serie consecutiva de etapas protonación/reducción electrónica, la especie O_2^- evoluciona probablemente a la formación de H_2O_2, la cual generaría radicales hidroxilo. Estos radicales ·OH serían responsables de la mayor parte de la oxidación del alcohol bencílico. El Esquema 6.3 ilustra nuestra propuesta del mecanismo de reacción.



Esquema 6.3. Propuesta de mecanismo de reacción indicando la generación inicial del superóxido (naranja) dentro de los canales a partir de oxígeno molecular (azul) y generación posterior de radicales hidroxilo a partir del H_2O_2.

6.4. CÁLCULOS TEÓRICOS

A fin de entender las razones para las diferencias en la adsorción de gases observadas para $G_{\alpha CD}$, así como su mayor actividad catalítica para promover la oxidación aeróbica de alcoholes en comparación con los otros materiales análogos, se llevaron a cabo

cálculos teóricos de densidad funcional a nivel PBE-D3/def2-SVPd. Con este propósito tres tipos de nanotubos sin defectos (G_{CD-1}-G_{CD3}) fueron construidos para establecer la posible influencia del tamaño de poro en la adsorción de N_2 y Ar. Conviene recordar que las dimensiones y longitudes de los poros y los modelos no coinciden con los datos experimentales por motivos de conveniencia en el cálculo. Los modelos se construyeron a fin de racionalizar la tendencia en la influencia de las dimensiones de los poros con un coste computacional razonable. La energía de estos modelos cuando las moléculas de N_2 y Ar pasan a través del tubo de G_{CD} fue determinada mediante cálculos. La Figura 6.12 resume los resultados de estos cálculos.

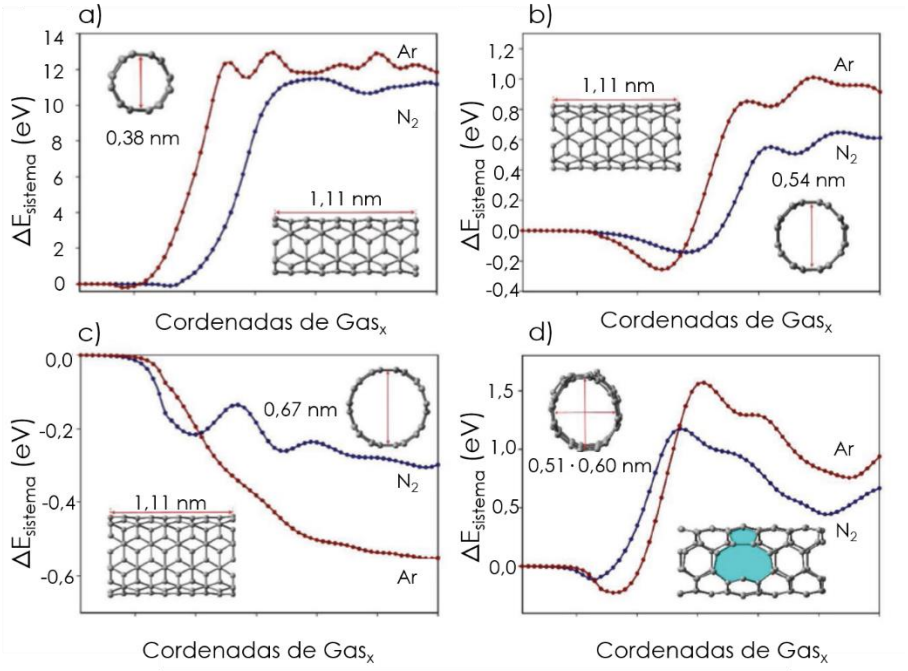


Figura 6.12. Perfiles de energía para la adsorción de N_2 y Ar en cuatro modelos G_{CD} diferentes: (a) G_{CD-1}; (b) G_{CD-2}, (c) G_{CD-3} y (d) G_{CD-4} con defectos. Los átomos de hidrógeno en las aperturas de los poros han sido omitidos para mayor calidad.

En general los contactos entre N_2 o Ar con la entrada de los tubos de los modelos G_{CD} proporcionaron una estabilización local (hasta - 0,2 eV), debido a la interpretación entre estas moléculas y los átomos de hidrógeno en la periferia de los modelos tubulares. A pesar de esta estabilización los resultados para el modelo G_{CD-1} con el tamaño de poro más pequeño (0,38 nm) muestran que la interacción con los tubos es desfavorable, las barreras de energía estimadas para la entrada de estos gases dentro del tubo sugieren que estas energías no pueden ser alcanzadas incluso a temperatura ambiente. Un segundo modelo G_{CD-2} presenta un mayor tamaño de poro (0,54 nm) que el modelo G_{CD-1}. Basándonos en el perfil de adsorción y la barrera de energía calculada (hasta 0,85 eV para Ar), sería posible que este tamaño de poro permitiera entrar a ambos gases al interior del modelo G_{CD-2} a temperatura ambiente. Sin embargo, ni N_2 ni Ar deberían dar valor de área superficial alguno puesto que las adsorciones isotermas se llevan a cabo a 77 K y, por consiguiente, la barrera de energía del modelo G_{CD-2} es demasiado alta para ser alcanzada en estas condiciones.

El último tamaño de poro estudiado (0,67 nm) corresponde a G_{CD-3} tal como muestra la Figura 6.12, el perfil de energía calculado indica que para este modelo sería perfectamente posible la adsorción de ambos gases incluso a temperaturas por debajo de 298 K. Además, la interacción entre el tubo de G_{CD-3} y N_2 o Ar siguen la tendencia esperable teniendo en cuenta el diámetro cinético de ambos gases. Así, el diámetro cinético menor del argón (0,340 nm) respecto al N_2 (0,364 nm) determina que el átomo de argón quepa mejor dentro del tubo siendo estabilizado con un valor de energía de -0,15 eV con respecto al N_2.

Partiendo de los datos experimentales, se ha seleccionado $G_{CD\text{-}2}$ (el tamaño de por 0,54 nm) para entender la activación de la molécula de O_2. Es sabido que la activación de diferentes moléculas tales como H_2O_2 por grafenos con defectos pueden tener lugar en las vacantes de átomos de carbono (V_c),[36] que es un defecto probable en la muestra $G_{\alpha CD}$. Como se ha comentado anteriormente, los espectros de Raman de los materiales G_{CD} presentan los picos esperados correspondientes a grafenos con defectos y el alto contenido en carbono de $G_{\alpha CD,}$ hace que la presencia de grupos oxigenados sea menos probable. Por esta razón, se optimizó una variante del modelo $G_{CD\text{-}2}$, introduciendo una vacante de un átomo de carbono. La optimización del modelo resulta en la aparición de anillos de 5 y 9 miembros por lo que la vacante atómica se denota como 5/9 (Figura 6.12).

Como se viene indicando, el área superficial del material $G_{\alpha CD}$ pudo ser medida usando CO_2. Por consiguiente, además de N_2 y Ar, era de interés calcular los perfiles de adsorción del CO_2 gas tanto para los modelos sin vacantes de carbono como el modelo con una vacante atómica. Los resultados obtenidos indican que la molécula de CO_2 puede difundir a temperatura ambiente en ambos modelos de $G_{CD\text{-}2}$ tanto sin defecto en las paredes como con una vacante monoatómica. La Figura 6.13 presenta el perfil de energía para este proceso.

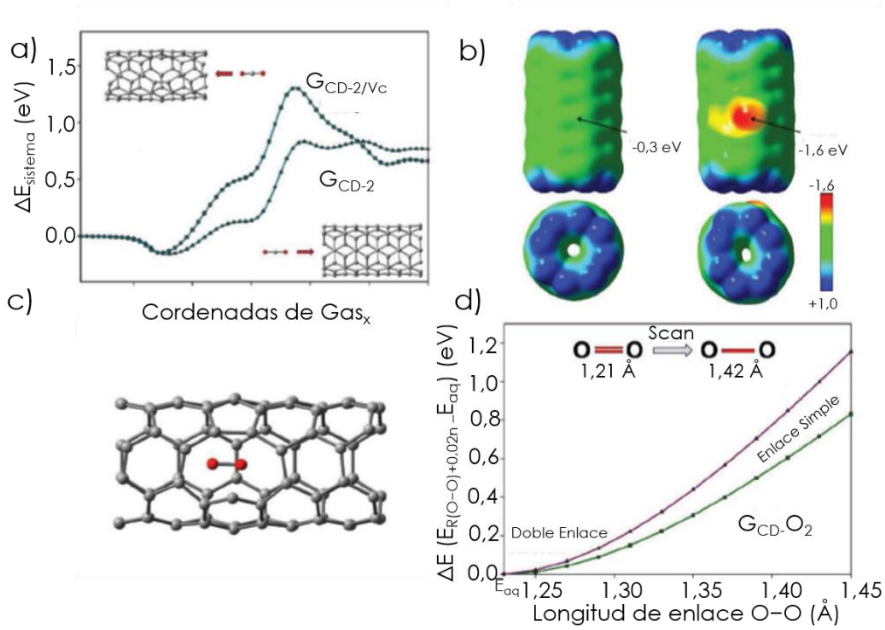


Figura 6.13. Resultados de los cálculos teóricos a nivel PBE-D·/def2-SVP para los perfiles de (a) adsorción de CO_2 para los modelos G_{CD-2}, (b) superficie MEP (0,001 u.a.) para G_{CD-2} (izquierda) y $G_{CD-2/Vc}$ (derecha); (c) adsorción de una molécula de O_2 en su estado fundamental en el modelo $G_{CD-2/Vc}$ y (d) gráfica de incremento de energía de enlace respecto al valor de la molécula O=O en función de la longitud del enlace O/O para el vacío y calculado en el interior del modelo G_{CD-2}.

La introducción de una vacante de un átomo de carbono en el modelo G_{CD-2} produce diferentes consecuencias. Primero una distorsión pequeña del tubo del modelo G_{CD2} cuyo tamaño de poro calculado es en este caso de 0,51 x 0,60 nm, modificando las energías de adsorción y las barreras de energía para penetrar moléculas en el interior del tubo (Figura 6.12 y 6.13). En segundo lugar, el potencial electroestático molecular (MEP de sus siglas en ingles "*Molecular Electroestatic Potencial*") de la superficie puesta en una región negativa (-1,6 eV) alrededor del hueco de la vacante atómica en comparación al modelo sin defecto en la pared (Figura 6.13). La vacante de carbono y los

átomos vecinos tienen una influencia directa en la adsorción de los gases N_2, Ar, CO_2, estabilizándolos en su proximidad. Por consiguiente, la presencia de defectos se considera como óptima para la activación de moléculas de oxígeno en el interior del tubo de carbono. En ese contexto, se ha calculado un valor de ΔE_{ads} =- 9,6 kcal/mol, indicando una estabilización favorable del O_2 en el hueco de la vacante (Figura 6.13). Además, otros parámetros también conducen a la activación efectiva de las moléculas de O_2 puesto que se ha calculado un ligero alargamiento del enlace O–O (ΔR= 0,02 Å), así como un diferencia de densidad de carga entre los átomos de oxígeno (Diferencia de carga de Mulliken = 0,04 u.a.).

La activación de una molécula de O_2 en su estado fundamental debería proceder mediante un alargamiento suficiente en la longitud del enlace O–O desde el valor en equilibrio para el enlace doble O=O al valor del enlace simple. La principal característica del modelo G_{CD} deriva de la capacidad de estabilizar las moléculas de O_2, resultado del alargamiento del enlace O–O (Figura 6.13). De hecho, el coste energético derivado del alargamiento del enlace O–O dentro del tubo es solo de 0,5 eV (0,5 kcal/mol) a longitudes de enlace alrededor de 1,4 Å mientras que se estima un coste 0,7 eV (16,2 kcal/mol) para un alargamiento similar de la molécula O_2 en el vacío. Por consiguiente, la activación de O_2 en el interior del tubo de G_{CD} es más favorable.

6.5. CONCLUSIONES

El presente Capítulo ha mostrado que la pirólisis de α, β y γ ciclodextrinas forma carbonos grafíticos microporoso con canales de dimensiones regulares que se correlacionan con el diámetro de las ciclodextrinas de partida. Especialmente en el caso del material G_{CD} la

discrepancia entre los valores de adsorción isoterma de N_2 con los de CO_2 a la misma temperatura, indica que este material exhibe ultramicroporosidad siendo capaz de discriminar entre los tamaños cinéticos de estos gases. La modelización molecular indica que la adsorción de energía para las moléculas de N_2 en el interior de los tubos cilíndricos constituido por átomos de carbono sp^2 con geometría hexagonal depende del diámetro del tubo en el rango desde 0,38 a 0,67 nm, habiendo un umbral que hace posible la entrada de N_2 al interior del tubo. La interacción con O_2 muestra que la elongación del enlace resultando en la formación de superóxido que es menos desfavorable cuando esta molécula se encuentra alojada dentro de canales de grafeno de dimensiones adecuadas con vacantes atómicas.

De acuerdo con la actividad general de los materiales de carbono como catalizadores de oxidación, los tres carbonos G_{CD} promueven la oxidación aeróbica del alcohol bencílico en ausencia de base. Sin embargo, se ha observado que las velocidades de reacción se correlacionan con los diámetros de poro. Así el material $G_{\alpha CD}$ es el más eficiente de la serie y es capaz de promover la oxidación aeróbica de alcoholes bencílicos primarios y secundarios, así como de alcoholes alifáticos a través de un mecanismo que implica la formación inicial de superóxido y en donde radicales ·OH contribuyen en un 85 % aproximadamente a la formación de producto.

De esta manera los resultados del presente Capítulo ilustran la posibilidad de obtener carbones grafíticos estructurados con microporosidad regular en el rango subnanométrico a partir de ciclodextrinas. Es probable que la misma metodología pueda aplicarse a otras moléculas orgánicas con geométrica de cápsula hueca y a sus derivados.

6.6. REFERENCIAS

1. Choi, B.G.; Yang, M.; Hong, W.H.; Choi, J.W.; Huh, Y.S. 3D Macroporous Graphene Frameworks for Supercapacitors with High Energy and Power Densities. *ACS Nano* **2012**, *6*, 4020.

2. Cao, X.; Shi, Y.; Shi, W.; Lu, G.; Huang, X.; Yan, Q.; Zhang, Q.; Zhang, H. Preparation of Novel 3D Graphene Networks for Supercapacitor Applications. *Small* **2011**, *7*, 3163.

3. Mao, S.; Lu, G.; Chen, J. Three-dimensional graphene-based composites for energy applications. *Nanoscale* **2015**, *7*, 6924.

4. Muñoz, R.; Gómez-Aleixandre, C. Review of CVD Synthesis of Graphene. *Chem. Vap. Depos.* **2013**, *19*, 297.

5. Ruiz-Hitzky, E.; Darder, M.; Fernandes, F.M.; Zatile, E.; Palomares, F.J.; Aranda, P. Supported Graphene from Natural Resources: Easy Preparation and Applications. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 5250.

6. Zhang, L.; Zhang, F.; Yang, X.; Long, G.; Wu, Y.; Zhang, T.; Leng, K.; Huang, Y.; Ma, Y.; Yu, A. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1408.

7. Trandafir, M.-M.; Florea, M.; Neaţu, 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*, 1565.

8. Primo, A.; Sánchez, E.; Delgado, J.M.; García, H. High-yield production of N-doped graphitic platelets by aqueous

exfoliation of pyrolyzed chitosan. *Carbon N. Y.* **2014**, *68*, 777.

9. 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. *Catal. Commun.* **2015**, *65*, 10.

10. Primo, A.; Atienzar, P.; Sanchez, E.; Delgado, J.M.; García, 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*, 9254.

11. Baldoví, H.G.; Albarracín, F.; Álvaro, M.; Ferrer, B.; García, H. Influence of Dopant Loading on the Photo- and Electrochemical Properties of (N, O)-Co-doped Graphene. *ChemPhysChem* **2015**, *16*, 2094.

12. Esteve-Adell, I.; He, J.; Ramiro, F.; Atienzar, P.; Primo, A.; García, H. Catalyst-free one step synthesis of larvertically stacked N-doped graphene-boron nitride heterostructures from biomass source. *Nanoscale* **2018**, *10*, 4391.

13. Bender, M.L.; Komiyama, M. Cyclodextrin Chemistry **1978**.

14. Szejtli, J. Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1743.

15. Saenger, W. Cyclodextrin-Einschlußverbindungen in Forschung und Industrie. *Angew. Chemie.* **1980**, *92*, 343.

16. Connors, K.A. The Stability of Cyclodextrin Complexes in Solution. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1325.

17. St. Dennis, J.E.; Venkataraman, P.; He, J.; John, V.T.; Obrey,

S.J.; Currier, R.P.; Lebrón-Colón, M.; Sola, F.J.; Meador, M.A. Rod-like carbon nanostructures produced by the direct pyrolysis of α-cyclodextrin. *Carbon N. Y.* **2011**, *49*, 718.

18. Trotta, F.; Zanetti, M.; Camino, G. Thermal degradation of cyclodextrins. *Polym. Degrad. Stab.* **2000**, *69*, 373.

19. Mettler, M.S.; Mushrif, S.H.; Paulsen, A.D.; Javadekar, A.D.; Vlachos, D.G.; Dauenhauer, P.J. Revealing pyrolysis chemistry for biofuels production: Conversion of cellulose to furans and small oxygenates. *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 5414.

20. Navalon, S.; Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Antonietti, M.; García, H. Active sites on graphene-based materials as metal- free catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 4501.

21. Malard, L.M.; Pimenta, M.A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M.S. Raman spectroscopy in graphene. *Phys. Rep.* **2009**, *473*, 51.

22. Ferrari, A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 47.

23. 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. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52*, 11813.

24. Breck, D.W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use **1974**.

25. Marsh, H. Adsorption methods to study microporosity in coals

and carbons—a critique. *Carbon N. Y.* **1987**, *25*, 49.

26. Rouquerol, F. Adsorption by powders and porous solids : principles, methodology and applications /. *Adsorpt. by powders porous solids* **2013**.

27. Groen, J.C.; Peffer, L.A.A.; Pérez-Ramı´rez, J. Pore size determination in modified micro- and mesoporous materials. Pitfalls and limitations in gas adsorption data analysis. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *60*, 1.

28. Primo, A.; Parvulescu, V.; Garcia, H. Graphenes as Metal-Free Catalysts with Engineered Active Sites. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 264.

29. Santiago-Portillo, A.; Blandez, J.F.; Navalón, S.; Álvaro, M.; García, H. Influence of the organic linker substituent on the catalytic activity of MIL-101(Cr) for the oxidative coupling of benzylamines to imines. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7*, 1351.

30. Santiago-Portillo, A.; Cabrero-Antonino, M.; Álvaro, M.; Navalón, S.; García, H. Tuning the Microenvironment of Gold Nanoparticles Encapsulated within MIL-101(Cr) for the Selective Oxidation of Alcohols with O2: Influence of the Amino Terephthalate Linker. *Chem. – A Eur. J.* **2019**, *25*, 9280.

31. Maurette, M.-T.; Oliveros, E.; Infelta, P.P.; Ramsteiner, K.; Braun, A.M. Singlet Oxygen and Superoxide: Experimental Differentiation and Analysis. *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 722.

32. Guiraud, H.J.; Foote, C.S. Chemistry of superoxide ion. III. Quenching of singlet oxygen. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 1984.

33. Page, S.E.; Arnold, W.A.; McNeill, K. Terephthalate as a probe for photochemically generated hydroxyl radical. *J. Environ. Monit.* **2010**, *12*, 1658.

34. Espinosa, J.C.; Navalón, S.; Álvaro, M.; García, H. Reduced Graphene Oxide as a Metal-Free Catalyst for the Light-Assisted Fenton-Like Reaction. *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2642.

35. Li, L.; Abe, Y.; Kanagawa, K.; Usui, N.; Imai, K.; Mashino, T.; Mochizuki, M.; Miyata, N. Distinguishing the 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO)-OH radical quenching effect from the hydroxyl radical scavenging effect in the ESR spin-trapping method. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *512*, 121.

36. Primo, A.; Franconetti, A.; Magureanu, M.; Mandache, N.B.; Bucur, C.; Rizescu, C.; Cojocaru, B.; Parvulescu, V.I.; Garcia, H. Engineering active sites on reduced graphene oxide by hydrogen plasma irradiation: mimicking bifunctional metal/supported catalysts in hydrogenation reactions. *Green Chem.* **2018**, *20*, 2611.

CAPÍTULO 7

7. Actividad fotocatalítica en la ruptura de la molécula de agua de carbones grafíticos microporosos dopados con nitrógeno.

7.1. INTRODUCCIÓN

Como se ha comentado en el Capítulo anterior la pirólisis a 900 ºC de ciclodextrinas da lugar a carbonos grafíticos (G_{CD}) en forma de nanopartículas de tamaño en torno a 20 nm y con una dimensión de poros uniforme en el rango de los ultramicroporos.[1–5] Las dimensiones de las ciclodextrinas determinan las dimensiones de los poros de los carbonos grafíticos (G_{CD}) que resultan.[6–10] Se ha propuesto que la formación de canales es debida al autoensamblaje espontáneo que ocurre a temperaturas en torno a 300 ºC, cuando las ciclodextrinas funden al estado líquido sin haber sufrido descomposición química. La transformación química de las ciclodextrinas autoensambladas ocurriría a temperaturas superiores dando lugar a residuos carbonosos que retienen la estructura porosa del precursor.

La porosidad juega un papel muy importante en fenómenos como la adsorción y la catálisis.[11,12] Cuando las dimensiones de los poros son similares al tamaño molecular de sustratos introducidos, se observan efectos notables en las propiedades que surgen de la fuerte interacción de los reactivos y sustratos con las paredes de los materiales porosos.[13,14] Un claro ejemplo de estos efectos de porosidad es el aumento de acidez de Brønsted en zeolitas, que es mucho más fuerte de la esperada en base a la estructura de los centros y que se explica por efectos de confinamiento. Esta mayor acidez permite emplear las zeolitas para el craqueo catalítico de hidrocarburos.[14,15] De forma

análoga, se podría esperar que los carbonos grafíticos porosos pudieran exhibir una actividad catalítica mejorada cuando se hallen estructurados con unas dimensiones de poro en el rango de los tamaños moleculares de sustratos y reactivos.

En este contexto, hemos descrito en Capítulos anteriores, que comparados con grafenos 2D no porosos, los carbones grafíticos microporosos formados en la pirólisis de ciclodextrinas presentan una mayor actividad catalítica para el acoplamiento oxidativo de alcoholes bencílicos promovido por oxígeno. Esta actividad catalítica es mayor para el $G_{\alpha CD}$ proveniente de la pirólisis de α-ciclodextrina, el cual tiene un diámetro de poro capaz de discriminar entre la adsorción de N_2 y CO_2.

Otra reacción comentada en Capítulos anteriores, y que deriva de la semiconductividad de grafenos con defectos, es la ruptura fotocatalítica del agua.[1] En este caso, hemos descrito que dichos carbonos nanoparticulados son capaces de generar hidrógeno y oxígeno por hidrólisis del agua. Cálculos teóricos a nivel DFT, han mostrado que el potencial de oxidación de estos materiales aumenta con el contenido de oxígeno residual del material G_{CD} con defectos.[4] Continuando con esta línea de investigación, se consideró importante determinar la influencia de defectos formados por el dopaje con nitrógeno en la actividad fotocatalítica de carbonos grafíticos estructurados.

Para el caso relacionado de grafenos con defectos susceptibles de ser exfoliados como monoláminas, se ha observado que el dopaje con nitrógeno aumenta la actividad fotocatalítica en la generación de hidrógeno por ruptura de la molécula de agua en presencia de

diferentes agentes de sacrificio dadores de electrones.[16] Por consiguiente, es razonable anticipar que la actividad fotocatalítica determinada para los materiales de G_{CD} debería aumentar con la presencia de nitrógeno, siendo esperable un valor de contenido de nitrógeno óptimo para alcanzar la mayor actividad fotocatalítica.

Así, en este Capítulo se describirá el dopaje con nitrógeno de los materiales $(N)G_{CD}$ y como este dopaje influencia la actividad fotocatalítica de esos materiales, los cuales son capaces de efectuar la ruptura fotocatalítica del agua en ausencia de agentes de sacrificio.

7.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Considerando la habilidad de las ciclodextrinas para formar complejos de inclusión,[6] el dopaje con nitrógeno se llevó a cabo de forma simple mezclando urea como fuente de nitrógeno y cualquiera de las ciclodextrinas y sometiendo posteriormente esta mezcla a pirólisis en un horno eléctrico bajo atmósfera de argón a 900 ºC.

Tres muestras $(N)G_{\alpha CD}$ con diferentes contenidos de nitrógeno entre 4,7 y 13,7 % fueron inicialmente preparadas y caracterizadas. Se debe hacer notar que además de nitrógeno, las muestras contienen un porcentaje de oxígeno residual que procede de la composición de las ciclodextrinas. Sin embargo, el contenido de oxígeno de las tres muestras $(N)G_{\alpha CD}$ es similar, alrededor de 9 % en peso.

Además de α-ciclodextrina se prepararon dos muestras adicionales de $(N)G_{CD}$, usando β y γ ciclodextrina como precursores y añadiendo un contenido de urea intermedio. Las muestras de $(N)G_{CD}$ preparadas en el presente Capítulo y sus datos analíticos se muestran en la Tabla 7.1.

Muestra	% C	% N	% H
(N)G$_{\alpha CD}$-4,2	85,72	4,24	0,70
(N)G$_{\alpha CD}$-6,7	84,32	6,74	0,40
(N)G$_{\alpha CD}$-13,7	75,23	13,75	0,44
(N)G$_{\beta CD}$	84,15	3,91	0,53
(N)G$_{\gamma CD}$	86,70	2,43	1,53

Se asume o que el resto hasta el 100 % corresponde al oxígeno residual.

Tabla7.1. Datos analíticos de residuos de carbono grafítico obtenidos por pirólisis de α-, β- y γ-ciclodextrinas con urea.

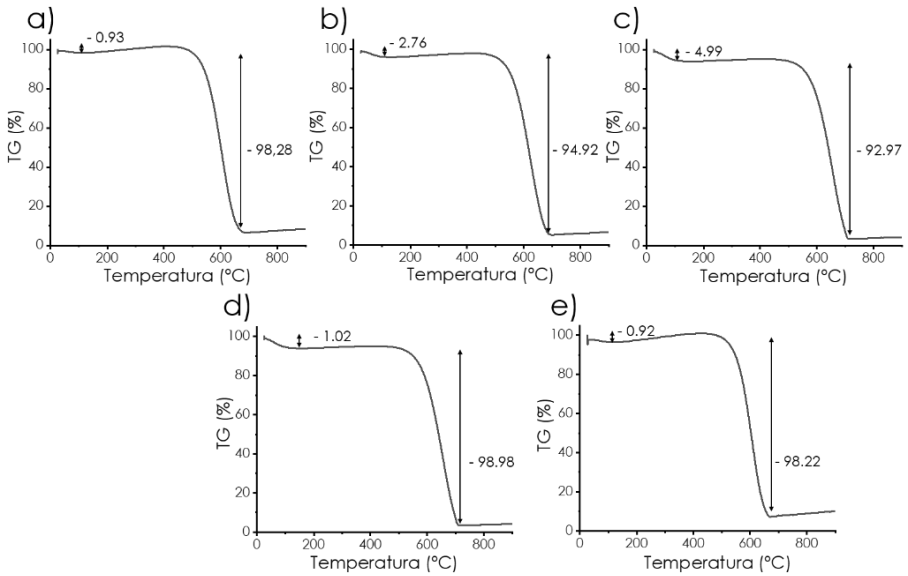


Figura 7.1. Análisis termogravimétrico de (a) (N)G$_{\alpha CD}$-4,2, (b) (N)G$_{\alpha CD}$-6,7, (c) (N)G$_{\alpha CD}$-13,7, (d) (N)G$_{\beta CD}$ y (e) (N)G$_{\gamma CD}$.

El análisis termogravimétrico de las muestras (N)G$_{\alpha CD}$ indican que son estables térmicamente en aire hasta 500 ºC, sufriendo una combustión completa en el rango de temperaturas entre 500 y 700 ºC. Sin embargo,

como se puede observar en la Figura 7.1, existen diferencias valor de temperatura del máximo de calor de la combustión de los materiales (N)$G_{\alpha CD}$ que varía desde 580 ºC a 600 ºC dándose a medida que aumenta el contenido de nitrógeno. Esta variación de temperatura refleja una mayor estabilidad térmica del material a medida que el contenido de nitrógeno aumenta. En comparación con (N)$G_{\alpha CD}$ para valores similares en contenido de nitrógeno, los materiales (N)$G_{\beta CD}$ y (N)$G_{\gamma CD}$ presentan una notable mejora respecto a la estabilidad (en torno a los 590 ºC).

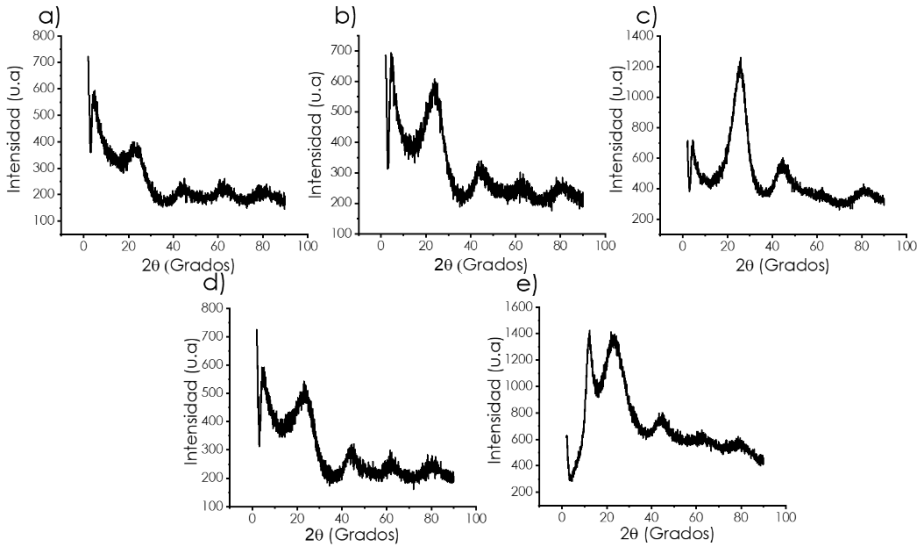


Figura 7.2. Difractogramas de Rayos X de (a) (N)$G_{\alpha CD}$-4,2, (b) (N)$G_{\alpha CD}$-6,7, (c) (N)$G_{\alpha CD}$-13,7, (d) (N)$G_{\beta CD}$ y (e) (N)$G_{\gamma CD}$.

Los difractogramas de Rayos X de las muestras (N)$G_{\alpha CD}$ fueron similares para todas ellas, exhibiendo picos a valores de ángulo de 24 º, 45 º y 62 º. Estos picos de difracción son típicos de carbonos grafíticos y pueden atribuirse a difracción de los planos 002, 101, 104.[17] En el presente caso, la anchura del pico más intenso puede estar relacionado

con pequeños tamaños de partícula y/o la menor cristalinidad del material comparado con el grafito. La Figura 7.2 muestra los difractogramas registrados para las muestras preparas.

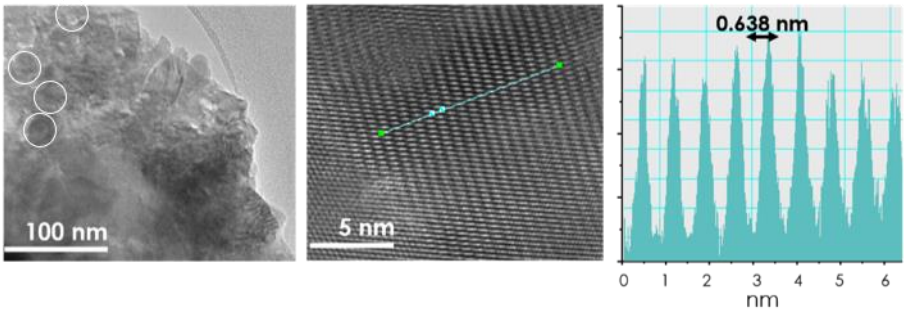


Figura 7.3. Imágenes de TEM de alta resolución que muestran la estructura del canal y las dimensiones de los canales correspondientes de (N)$G_{\alpha CD}$-6,7.

Tal y como era de esperar en vista de los precedentes para materiales G_{CD} descritos en Capítulos anteriores, las imágenes de TEM de las muestras (N)$G_{\alpha CD}$ revelaron su naturaleza grafítica y su estructura microporosa. A modo de ejemplo la Figura 7.3 muestra que el residuo carbonoso de la muestra nanoparticulada (N)$G_{\alpha CD}$-6,7, está constituido por nanopartículas de forma irregular en las que es posible visualizar la presencia de canales en estas nanopartículas. La medida de variación periódica del contraste en ciertas áreas de la imagen a través de la distancia lateral de los canales muestra las dimensiones regulares de los poros con un valor de 0,638 nm.

El análisis del espectro general de XPS para las muestras (N)$G_{\alpha CD}$ revela la presencia de carbono, nitrógeno y oxígeno. La cuantificación de la relación atómica N/C por XPS sigue el orden esperado de acuerdo con los datos de análisis elemental de combustión. La deconvolución del pico de XPS C 1s experimental dio lugar a un ajuste adecuado mostrando la presencia de cuatro componentes correspondientes al

carbono grafítico (284,8 eV), carbono enlazado a nitrógeno (285,7 eV), carbono enlazado a oxígeno mediante enlace simple o doble (286,6, eV) y átomos de carbono de grupos carboxílicos (289,5 eV). La Figura 7.4 muestra un ejemplo representativo en el que el pico experimental correspondiente al nivel C 1s se representa junto con el mejor ajuste a los cuatros componentes indicados. Como era de esperar, la proporción de los átomos de carbono grafítico disminuye desde 42 al 33 % con el aumento de átomos de nitrógeno y la proporción de los otros componentes crece en igual medida. Particularmente, la muestra (N)$G_{\alpha CD}$-13,8 exhibe un aumento claro hasta el 51 % de los átomos totales de carbono para el componente que corresponde al carbono enlazado a Nitrógeno.

Un análisis análogo del pico de XPS correspondiente al nivel N 1s de las muestras (N)$G_{\alpha CD}$ establece que el pico experimental puede ajustarse a cuatro componentes correspondientes a átomos de nitrógeno del tipo piridínico (398,3 eV), pirrólico (400,5 eV), grafíticos (401,5 eV) y el pico correspondiente a átomos de nitrógeno del tipo nitróxido (405,5 eV), respectivamente. La Figura 7.4 muestra también un ejemplo representativo para el nivel N 1s en XPS junto con su mejor ajuste. La distribución de estos cuatro picos de nitrógeno varia con el contenido de nitrógeno, siendo el nitrógeno piridínico el mayoritario para niveles de carga de nitrógeno bajos mientras que el nitrógeno pirrólico se convierte en el componente mayoritario de las muestras de (N)$G_{\alpha CD}$ con la carga de nitrógeno más elevada.

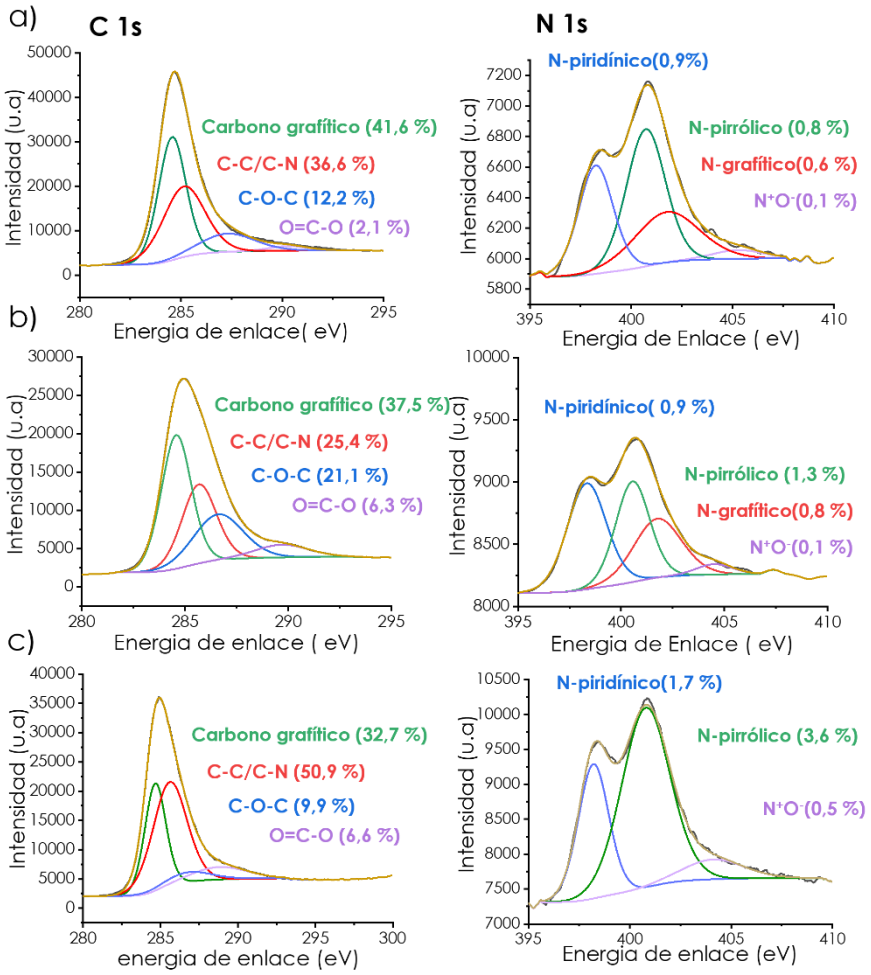


Figura 7.4. Picos C 1s y N 1s determinados por XPS y su mejor ajuste a los componentes individuales indicados en las figuras para (a) (N)$G_{\alpha CD}$-4,2, (b) (N)$G_{\alpha CD}$-6,7, y (c) (N)$G_{\alpha CD}$-13,7.

La naturaleza grafítica con defectos para los carbones (N)G_{CD} fue establecida mediante espectroscopía Raman. Los tres picos característicos a 2850, 1590 y 1350 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones 2D, G y D en grafenos con defectos fueron observadas con pequeñas variaciones para todas las muestras. La Figura 7.5 presenta

los espectros de Raman para esas muestras por excitación con un láser de 514 nm. Como hemos explicado en Capítulos anteriores, la intensidad de la banda G frente a la D es considerada como un indicador cuantitativo de la densidad de defectos en las láminas de grafeno.[18] Para las muestras de (N)G_{CD} preparadas en el presente Capítulo la relación I_G/I_D fue entre 1,1 y 1,2, que son valores en el rango comúnmente esperado para materiales grafíticos con defectos, dopados con nitrógeno obtenidos por pirólisis de carbohidratos.[3]

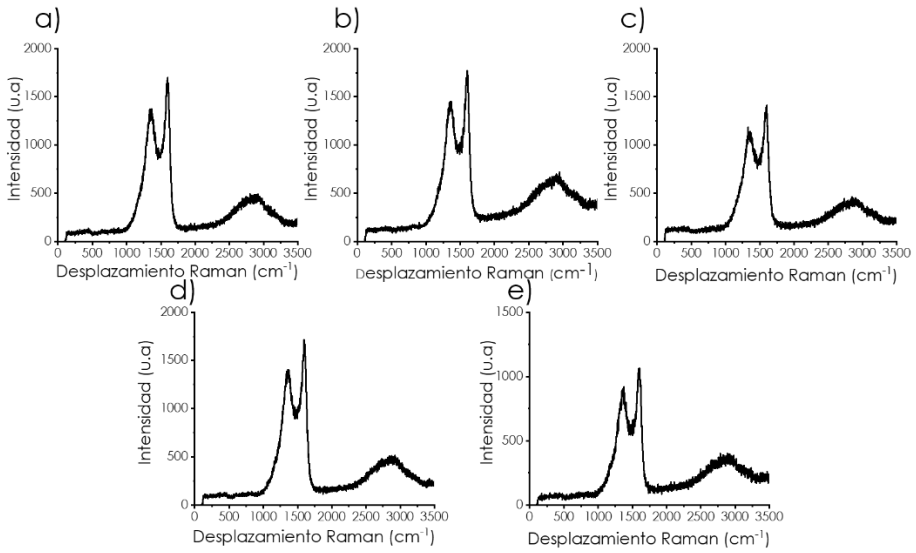


Figura7.6. Espectros Raman de (a) (N)$G_{\alpha CD}$-4,2, (b) (N)$G_{\alpha CD}$-6,7, (c) (N)$G_{\alpha CD}$-13,7, (d) (N)$G_{\beta\text{-}CD}$ y (e) (N)$G_{\gamma\text{-}CD}$.

7.3. ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA

Todas las muestras preparadas fueron evaluadas respecto a su capacidad para promover la generación de hidrógeno por irradiación con UV/Vis, luz solar simulada y luz visible. Las irradiaciones se llevaron a cabo dispersando (N)$G_{\alpha CD}$ en mezclas 3:1 H_2O:MeOH, bajo agitación magnética continua y a temperatura ambiente. Como era de

esperar en vista al comportamiento de otros materiales grafénicos con defectos,[16] los carbonos G_{CD} comentado en Capítulos anteriores, todas las muestras (N)$G_{\alpha CD}$ fueron capaces de promover la formación de H_2 en diferente cantidad dependiendo del material y de las condiciones de irradiación. Las medidas iniciales fueron encaminadas a establecer la cantidad óptima de sólido mediante la irradiación UV/Vis en presencia de metanol a temperatura ambiente. Cabe señalar que, generalmente dependiendo de la intensidad de luz, de la geometría del reactor y otras condiciones experimentales, existe una cantidad óptima de fotocatalizador para alcanzar el volumen de producción de hidrógeno más elevado. Cantidades de este catalizador menores resultan en un menor número dees absorbidos, mientras que cantidades de catalizador mayores influye en la penetración de la luz en el fotorreactor debido a fenómenos de reflexión y dispersión, dando lugar en ambos casos una menor generación de H_2. En los estudios del presente Capítulo se ha encontrado que una concentración de 0,1 g/mL es la que produce los valores más altos de evolución de H_2 para el material (N)$G_{\alpha CD}$-6,7, alcanzándose una producción de H_2 de 1,8 mmoles/g en 4 h de irradiación. Este valor de productividad es muy destacable, especialmente considerando que se trata de un catalizador sin contener ningún metal.

Los perfiles temporales de evolución de H_2 exhiben un período de inducción en todas las gráficas. Se propone que durante este período de inducción los gases formados se encuentran adsorbidos en el material (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 hasta que la capacidad de adsorción del sólido resulta completamente saturada. Los resultados se representan en la Figura 7.7.

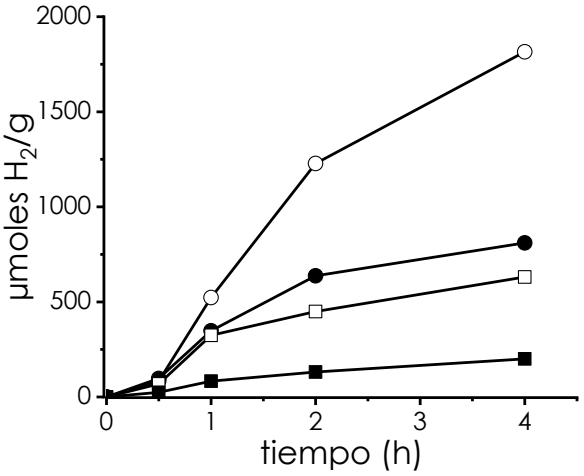


Figura 7.7. Perfiles temporales. de evolución de H_2 empleando diferentes concentraciones del catalizador (N)$G_{\alpha CD}$-6,7: ❍ 0.1 g/L, ● 0,25 g/L, □ 0.5 g/L y ■ 1,0 g/L.

La influencia del contenido de nitrógeno en la muestra de (N)$G_{\alpha CD}$ fue igualmente estudiada en presencia de metanol como agente de sacrificio, comparando los perfiles temporales de evolución de H_2 para las tres muestras (N)$G_{\alpha CD}$ con las de una muestra de $G_{\alpha CD}$ sin contener nitrógeno en las mismas condiciones de reacción. Los resultados se presentan en la Figura 7.8. Se encontró que la presencia de nitrógeno como elemento dopante aumenta la actividad catalítica de estos carbonos grafíticos, existiendo un máximo para el material (N)$G_{\alpha CD}$-6,7, cuya actividad catalítica aumenta por un factor de tres con respecto a la producción de H_2 del material sin dopar $G_{\alpha CD}$. Estos datos muestran el beneficio en la actividad fotocatalítica que se puede conseguir mediante el dopaje. Sin embargo, si la densidad de átomos de nitrógeno es demasiado grande, la actividad catalítica disminuye,

debido probablemente al aumento de la recombinación electrón-hueco tal y como se ha propuesto para otros semiconductores.[19,20]

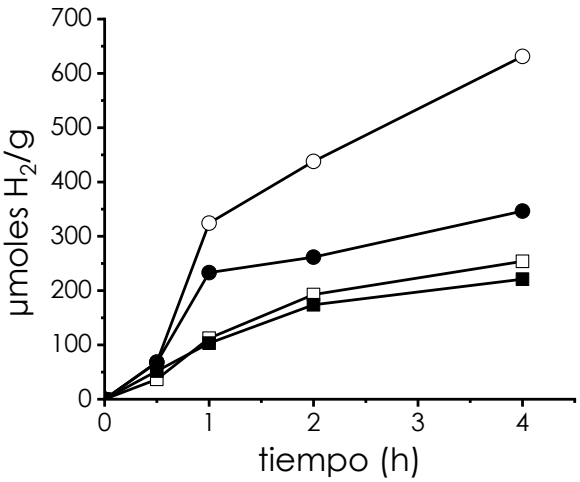


Figura 7.8. Perfiles temporales de evolución de H_2 empleando: ❍ (N)$G_{\alpha CD}$-6,7, ● (N)$G_{\alpha CD}$-13,7, □ (N)$G_{\alpha CD}$-4,2 y ■ $G_{\alpha CD}$.

El siguiente parámetro objeto de estudio fue la influencia del tamaño de poro y, por consiguiente, el número de unidades de glucosa en la ciclodextrina precursora. Tal y como se ha sido observado en Capítulos anteriores para el caso de la oxidación catalítica con G_{CD}, también para las muestras (N)G_{CD} al mismo nivel de contenido de nitrógeno, el carbono grafítico derivado de la pirólisis de α-ciclodextrina es el que exhibe la eficiencia fotocatalítica más elevada. En contraste. el comportamiento fotocatalítico de (N)$G_{\beta CD}$ y (N)$G_{\gamma CD}$ es casi coincidente. La Figura 7.9 presenta los perfiles temporales de evolución de H_2 para las muestras (N)G_{CD} en función de la ciclodextrina precursora. Se propone que el menor tamaño de poro del material (N)$G_{\alpha CD}$ da lugar a una actividad mayor debido al efecto favorable del confinamiento de moléculas de agua y/o metanol en el interior de los

canales de menor dimensión que se adaptan mejor al tamaño de estas moléculas.

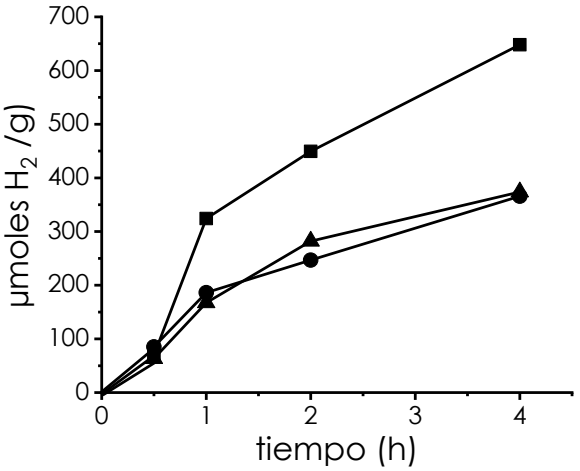


Figura 7.9. Perfiles temporales de evolución de H_2 empleando (N)G_{CD} en función de la ciclodextrina precursora: ■ (N)$G_{\alpha CD}$-6,7, ▲ (N)$G_{\beta CD}$ y ● (N)$G_{\gamma CD}$.

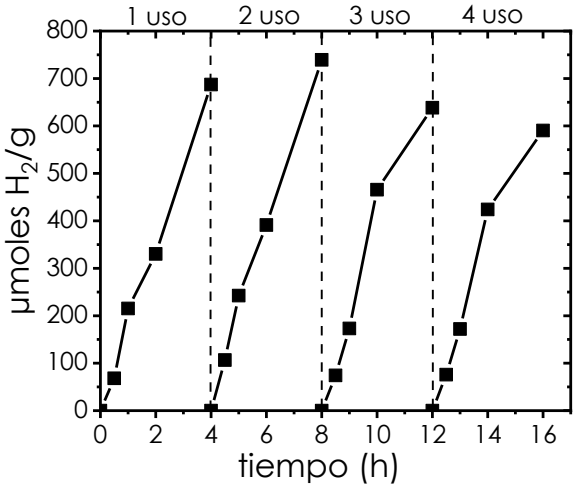


Figura 7.10. Perfiles temporales de evolución de H_2 en cuatro reusos del catalizador (N)G_{CD}-6,7.

La estabilidad de la actividad fotocatalítica para la muestra (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 fue establecida llevando a cabo cuatro usos consecutivos de la misma muestra y determinando los perfiles temporales para la evolución de H_2. Los resultados se presentan en la Figura 7.10. Como se observa en la misma, la actividad fotocatalítica sufre un deterioro para el tercer y cuarto uso disminuyendo la productividad de H_2 desde 680 a 640 y 600 μm/g.

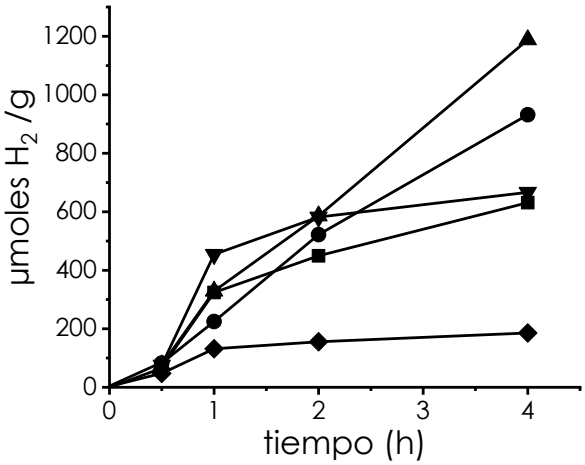


Figura 7.11. Perfiles temporales de evolución de hidrógeno usando como catalizador (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 a diferentes temperaturas: ▼ 40 ºC, ● 50 ºC, ▲ 60 ºC, ■ 65 ºC y ◆ 70 ºC.

La influencia de la temperatura se analizó realizando una comparación de los perfiles temporales de la evolución de H_2 a diferentes temperaturas y en presencia de metanol como agente de sacrificio (Figura 7.11). Se encontró que la producción de H_2 aumenta con la temperatura en el rango de 40 a 60 ºC, alcanzando un máximo de 1200 μmoles H_2/g a 60 ºC en comparación con los 680 μmoles H_2/g a temperatura ambiente. Al aumentar más la temperatura (65 o 70 ºC) se observa en una disminución notable en la eficiencia de producción

de H_2. Este comportamiento se puede racionalizar teniendo en cuenta una difusión de poro más favorable y la activación de etapas térmicas en el mecanismo de hasta 60 ºC que serían sobrecompensados por una recombinación indeseable de electrón-hueco a temperaturas más altas.

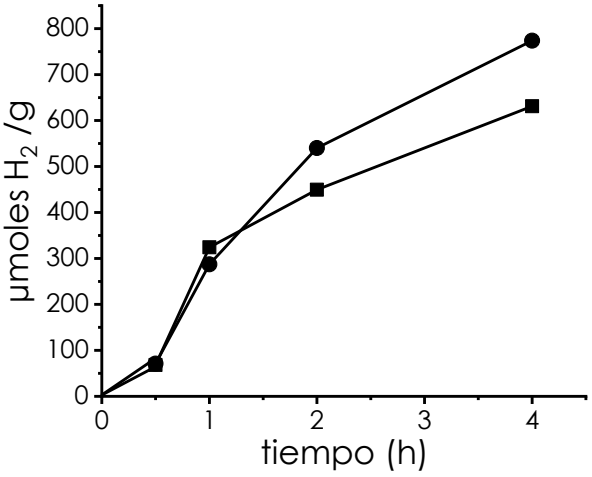


Figura 7.12. Perfiles temporales de la evolución de H_2 usando como catalizador (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 en presencia de ● trietanolamina o ■ metanol a como agente donador de electrones.

La influencia de la naturaleza del agente dador de electrones también fue analizada llevando a cabo una comparación de los perfiles temporales de evolución de H_2 en presencia de metanol o trietanolamina como agente de sacrificio. La Figura 7.12 muestra los resultados obtenidos. Es conocido que las aminas terciarias poseen un potencial de oxidación inferior al de los alcoholes[21] y, por consiguiente, este hecho podría reflejarse en unos valores de producción de H_2 más altos usando trietanolamina con respecto a los que resultan empleando metanol. La diferencia entre trietanolamina y metanol sería mayor cuando el potencial de oxidación del hueco electrónico en la banda de

valencia es próximo al que se requiere para producir la oxidación de alcoholes.

En el caso presente las velocidades iniciales para producción de H_2 con metanol y trietanolamina fueron casi coincidentes, pero la producción de H_2 empleando trietanolamina a las 4 h fue de 780 μmoles/g que es significativamente mayor que el valor alcanzado con metanol al mismo tiempo de irradiación, que fue de 650 μmoles/g.

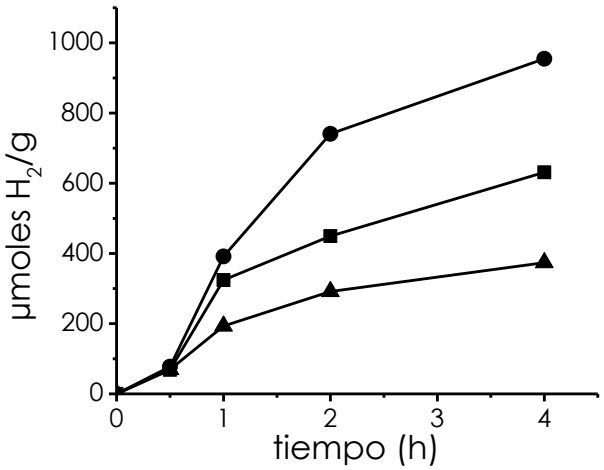


Figura 7.13. Perfiles temporales de evolución de hidrógeno usando como catalizador (N)$G_{a\text{-}CD}$-6,7 bajo irradiación con: ● UV-Vis, ▲ simulador solar y ■ luz visible (λ>450 nm).

A fin de determinar la zona de longitudes de onda responsable de la actividad fotocatalítica de la muestra (N)$G_{\alpha CD}$-6,7, se llevó a cabo la irradiación en presencia de metanol como agente dador de electrones de sacrificio empleando radiación UV/Vis, luz solar simulada y luz visible (λ>450 nm), comparándose los valores de velocidad de evolución de H_2. Los resultados se presentan en la Figura. 7.13. Cómo

puede verse en la Figura, parte de la actividad fotocatalítica proviene de la radiación con luz visible. Sin embargo, el porcentaje menor de ultravioleta presente en la luz solar simulada (380<λ<420 nm) es altamente eficiente para promover la generación catalítica de H_2. Esta fotorrespuesta está de acuerdo con el ancho de banda óptico de los materiales (N)G_{CD} determinado a partir de los espectros de adsorción UV/Vis que es de 2,9 eV para (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 como se comentará más adelante.

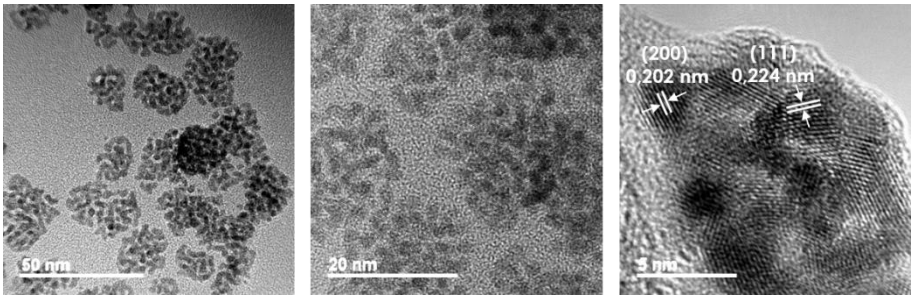


Figure 7.14. Imágenes de TEM de (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 después de la irradiación en presencia de H_2PtCl_6, donde se puede observar claramente la formación de pequeñas nanopartículas Pt después de la irradiación.

El hecho de que la irradiación produzca la generación de un estado de separación de cargas fotoinducido, con formación de electrones en la banda de conducción y huecos electrónicos en la banda de valencia, se puede apoyar de una forma experimentalmente simple de una forma simple llevando a cabo un ensayo de fotodeposición de metales, midiendo la formación de nanopartículas metálicas mediante medidas de TEM. Por irradiación con luz UV/Vis de una disolución de Pt en H_2O conteniendo metanol en presencia de (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 como fotocatalizador, se pudo observar mediante TEM la formación de nanopartículas de Pt con un tamaño promedio en torno 1-2 nm. Estas nanopartículas de Pt se pudieron caracterizar por la distancia

interplanar de la cara 111, con un valor de 0,224 nm. La Figura 7.14 muestra las imágenes de TEM seleccionadas de estas nanopartículas de Pt formadas por fotodeposición.

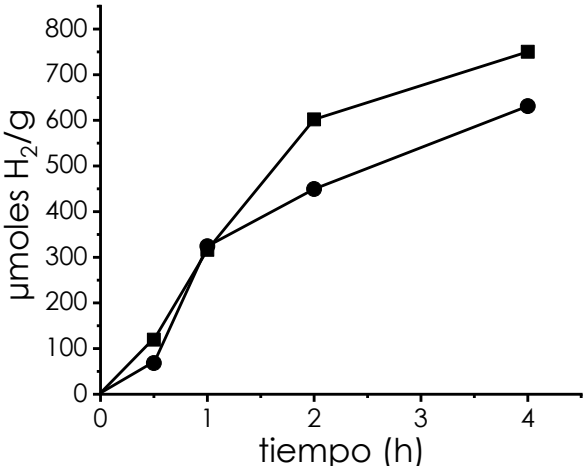


Figure 7.15. Perfiles temporales de evolución de hidrógeno usando como catalizador: ● (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 y ■ (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 conteniendo nanopartículas de Pt fotodepositadas.

La preparación de una muestra (N)G_{CD} conteniendo Pt permite establecer la actividad fotocatalítica del material de carbono grafítico poroso en la generación de H_2 en presencia de metanol cuando existen nanopartículas de Pt como catalizador. Se observó un incremento moderado en la evolución de H_2 a tiempos de irradiación largos desde 650 µm/g en ausencia de Pt a 790 µm/g en presencia de Pt (Figura 7.15). El Pt se encuentra entre los metales nobles usados más frecuentemente como co-catalizador para favorecer la evolución de H_2 en semiconductores.[19] De hecho, ha sido frecuentemente descrito que la fotodeposición de Pt en semiconductores conduce a un aumento en las velocidades de evolución de H_2 superiores a un orden de magnitud.[20] Por consiguiente, la pequeña diferencia en la cantidad de H_2 medida para la muestra con Pt sobre el material (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 con

respecto a la muestra que no contiene Pt, indica que para este material de carbono la evolución de H_2 no es un proceso cinéticamente costoso, ya que ocurre a una velocidad similar que en la superficie del Pt. Así en la literatura se han descrito ejemplos donde la presencia de Pt depositado por fotodeposición aumenta la eficiencia en la evolución de H_2 más de un orden de magnitud y en ciertos casos incluso casi dos órdenes de magnitud comparado con la actividad fotocatalítica del mismo semiconductor en ausencia de Pt.[19,20] Por lo tanto, la influencia de la presencia del Pt relativamente pequeña observada en la actividad fotocatalítica de la muestra (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 indica que para este material la evolución de H_2 no es un proceso determinante de la velocidad y cinéticamente demandante. De hecho, la evolución de O_2 que implica la oxidación de cuatro electrones y la eliminación de cuatro protones de dos moléculas de agua es frecuentemente el proceso limitante en la velocidad de la reacción fotocatalítica de la ruptura del agua.

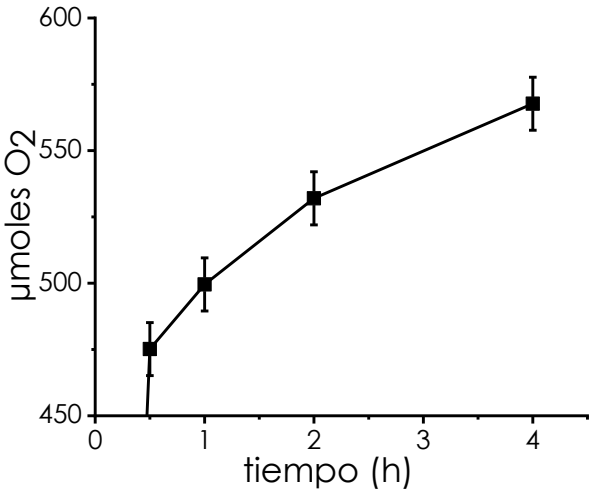


Figure 7.16. Perfiles temporales de evolución de O_2 usando como catalizador (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 en presencia de CrO_2 y Ag^+.

En el caso presente del material (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 como catalizador y usando Ag^+ como agente aceptor de electrones, se pudo observar que la evolución de O_2 aumentaba y además que la reacción era acelerada tras la fotodeposición de CrO_2 como co-catalizador. La Figura 7.16 presenta los perfiles temporales de evolución de O_2 en estas condiciones.

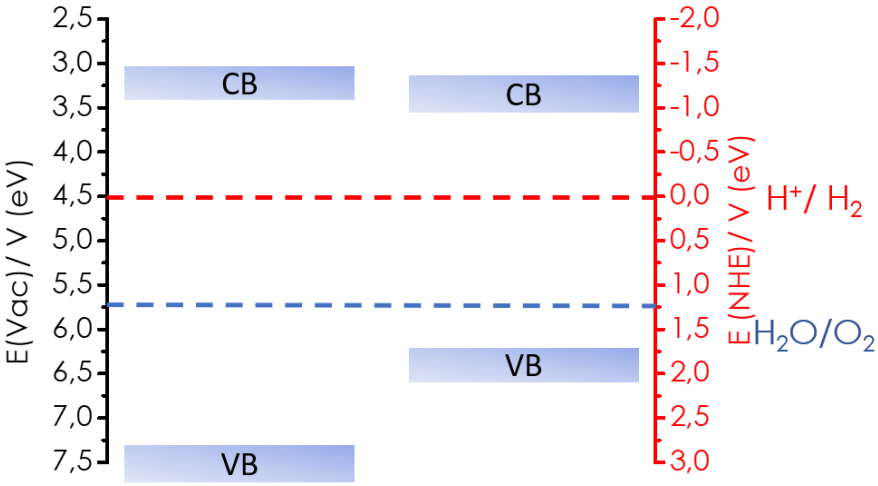


Figure 7.17. Energía del máximo de la banda de valencia (E_v) y del mínimo de la banda de conducción (E_c) para el $G_{\alpha CD}$ (izquierda) y (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 (derecha).

La estimación del potencial de oxidación de los huecos electrónicos en la banda de valencia se pudo llevar a cabo mediante medidas de XPS determinado la energía mínima necesaria para empezar a observar electrones. Estas medidas de XPS dan un potencial de oxidación para los huecos electrónicos (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 de 1,33 V frente al electrodo normal de H_2 (Figura 7.17). Este valor es suficiente para promover la evolución de O_2 a partir del agua a pH neutro, cuyo valor termodinámico E^o= 0,82 V más un sobrepontencial para favorecer la velocidad de la reacción.

Por último, evaluamos la actividad fotocatalítica en la ruptura del agua usando (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 como fotocatalizador por irradiación con luz UV-Vis. En estos experimentos de observó la evolución simultánea de H_2 y O_2 a partir de agua miliQ en ausencia de cualquier agente de sacrificio. Como era de esperar en vista de los precedentes sobre la ruptura catalítica del agua en comparación con la evolución de H_2 y O_2 independiente, la eficiencia de la ruptura fotocatalítica fue mucho menor, no obstante, cabe destacar que los valores alcanzados a las 4 h de irradiación son muy notables comparados con otros catalizadores conteniendo metales. La Figura 7.18 muestra los perfiles temporales para la evolución de H_2 y O_2 en ausencia de agentes dadores y aceptores de electrones.

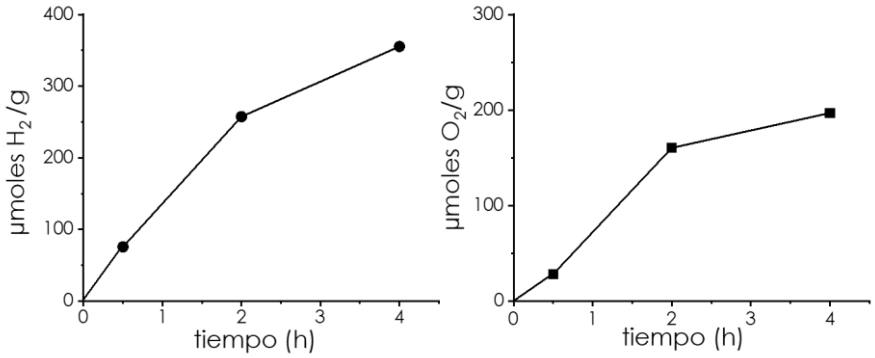


Figure 7.18. Perfiles temporales de evolución de ● H_2 y ■ O_2utilizando como catalizador $G_{\alpha CD}$-6,7.

Las mediciones de fotocorriente confirman la generación de separación de carga tras la irradiación de (N)$G_{\alpha CD}$-6,7. Los electrodos se prepararon a partir de una suspensión de (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 que contiene 1 % de Paraloid como aglutinante sobre FTO. La irradiación con luz UV-Vis de (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 da como resultado la observación de una fotocorriente que

aparece bajo la iluminación y desaparece rápidamente en la oscuridad (Figura 7.19).

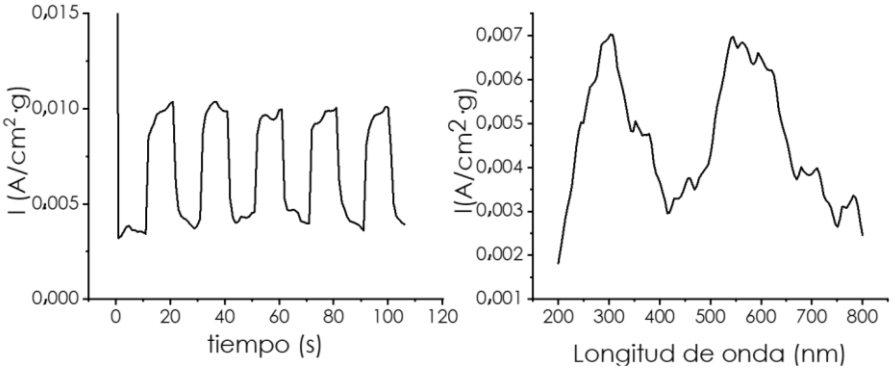


Figura 7.19. Medidas de fotocorriente con luz UV-Vis (izquierda) y medidas de fotorrespuesta con luz monocromática (Derecha) del catalizador (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 depositado sobre FTO.

El espectro de fotorrespuesta se registró al irradiar con luz monocromática. Este espectro muestra que, además de en la región UV, (N)$G_{\alpha CD}$-6,7 también tiene una banda de respuesta en la zona de 470-625 nm en la región visible, estando ello de acuerdo con la actividad fotocatalítica observada anteriormente bajo irradiación con luz visible (Figura 7.19).

7.4. CONCLUSIONES

Los resultados del presente Capítulo demuestran que la actividad fotocatalítica de generación de H_2 en carbonos grafíticos microporosos derivados de las ciclodextrinas aumenta con el dopaje por átomos de N. Se ha determinado que existe un valor óptimo para este dopaje disminuyendo la eficiencia de la generación de H_2 a valores de contenido de N más altos. También se ha observado una notable influencia de la porosidad del material en la actividad siendo el carbono

grafítico poroso derivado de α-ciclodextrina (N)$G_{\alpha CD,}$ dimensiones de poro 0,67 nm) el que exhibe el valor de producción de H_2 más alto, alcanzándose una productividad de 1,8 mmoles de H_2/g en 4 h de irradiación solar simulada. Este valor es muy destacable y probablemente entre los más altos descritos hasta ahora para materiales sin metales. Estos carbonos grafíticos porosos poseen también respuesta por irradiación con luz visible (λ> 450 nm), aunque la eficiencia en la zona del UV es mayor. Esta fotorrespuesta está de acuerdo con la energía de ancho de banda estimada para este material que es ligeramente inferior a 3,0 eV. La generación de electrones y huecos por irradiación se demostró mediante experimentos de fotodeposición de metal u óxido metálico. Los materiales grafíticos conteniendo metales son además capaces de promover la ruptura fotocatalítica del agua por irradiación con luz UV-Vis aunque con mucha menor eficiencia que cuando se encuentran presente agentes de sacrificio donadores o aceptores de electrones. Sin embargo, los valores de producción de H_2 y O_2 para estos materiales se encuentra entre las más elevadas descritas actualmente en la bibliografía.

7.5. REFERENCIAS

1. Peng, Y.; Rendón-Patiño, A.; Franconetti, A.; Albero, J.; Primo, A.; García, H. Photocatalytic Overall Water Splitting Activity of Templateless Structured Graphitic Nanoparticles Obtained from Cyclodextrins. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 6623.

2. Niu, J.; Domenech-Carbó, A.; Primo, A.; Garcia, H. Uniform nanoporous graphene sponge from natural polysaccharides as a metal-free electrocatalyst for hydrogen generation. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 99.

3. He, J.; Anouar, A.; Primo, A.; Garcia, H. Quality Improvement of Few-Layers Defective Graphene from Biomass and Application for H2 Generation. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 895.

4. Rendón-Patiño, A.; Santiago-Portillo, A.; Vallés-Garcia, C.; Palomino, M.; Navalón, S.; Franconetti, A.; Primo, A.; Garcia, H. Templateless Synthesis of Ultra-Microporous 3D Graphitic Carbon from Cyclodextrins and Their Use as Selective Catalyst for Oxygen Activation. *Small Methods* **2020**, *4*, 1900721.

5. Primo, A.; Atienzar, P.; Sanchez, E.; Delgado, J.M.; García, 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*, 9254.

6. Ramnik, S.; Nitin, B.; Jyotsana, M.; Hiremath, S. Characterization of Cyclodextrin Inclusion Complexes A Review. *J. Pharm. Sci. Technol.* **2010**, *2*.

7. Li, Z.; Wang, M.; Wang, F.; Gu, Z.; Du, G.; Wu, J.; Chen, J. γ-Cyclodextrin: a review on enzymatic production and applications. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, *77*, 245.

8. Kurkov, S. V; Loftsson, T. Cyclodextrins. *Int. J. Pharm.* **2013**, *453*, 167.

9. Del Valle, E.M.M. Cyclodextrins and their uses: a review. *Process Biochem.* **2004**, *39*, 1033.

10. Rekharsky, M. V; Inoue, Y. Complexation Thermodynamics of Cyclodextrins. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875.

11. Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve

Materials and Their Use in Catalysis. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373.

12. Martínez, C.; Corma, A. Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1558.

13. Corma, A.; García, H.; Sastre, G.; Viruela, P.M. Activation of Molecules in Confined Spaces: An Approach to Zeolite–Guest Supramolecular Systems. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4575.

14. Boronat, M.; Corma, A. What Is Measured When Measuring Acidity in Zeolites with Probe Molecules? *ACS Catal.* **2019**, *9*, 1539.

15. Primo, A.; Garcia, H. Zeolites as catalysts in oil refining. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7548.

16. 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. *Chem. – A Eur. J.* **2014**, *20*, 187.

17. Li, Z.Q.; Lu, C.J.; Xia, Z.P.; Zhou, Y.; Luo, Z. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 1686.

18. Eckmann, A.; Felten, A.; Mishchenko, A.; Britnell, L.; Krupke, R.; Novoselov, K.S.; Casiraghi, C. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy. *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3925.

19. Martha, S.; Padhi, D.K.; Parida, K. Reduced Graphene

Oxide/InGaZn Mixed Oxide Nanocomposite Photocatalysts for Hydrogen Production. *ChemSusChem* **2014**, *7*, 585.

20. Mishra, S.; Acharya, R. Photocatalytic applications of graphene based semiconductor composites: A review. *Mater. Today Proc.* **2021**, *35*, 164.

21. Pellegrin, Y.; Odobel, F. Sacrificial electron donor reagents for solar fuel production. *Comptes Rendus Chim.* **2017**, *20*, 283.

22. Yang, J.; Wang, D.; Han, H.; Li, C. Roles of Cocatalysts in Photocatalysis and Photoelectrocatalysis. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1900.

23. 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. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2013**, *52*, 11813.

CAPÍTULO 8

8. Sección experimental

8.1. SÍNTESIS DE MATERIALES

8.1.1. Preparación de películas de grafeno a partir de poliestireno

El poliestireno (PM: 280.00 u.a.m, Aldrich) se disolvió en diclorometano a una concentración de 3-30 mg/mL. Las películas se obtuvieron empleando la técnica de recubrimiento por giro, depositándolas sobre sustratos de cuarzo, cerámica o cobre de 1 x1 cm^2. (APT-POLOS spin-coater: 4000 rpm, 30 s). El poliestireno fue pirolizado bajo atmósfera de argón utilizando el siguiente programa de temperatura de horno: calentamiento a 5 ºC/min hasta 900 ºC durante 1 h. Una vez finalizada la rampa seleccionada se dejó enfriar el horno hasta temperatura ambiente. Tanto en el calentamiento como en el enfriamiento se mantuvo un flujo de Ar de 200 mL/min.

En un experimento adicional la conversión de poliestireno expandido en grafeno se realizó por pirólisis bajo atmósfera de argón en un horno tubular a una velocidad de 5 ºC/min hasta 900 ºC y se mantuvo la temperatura durante 2 h. En todo momento se utilizó un flujo de Ar de 200 mL/min.

8.1.2. Preparación de esferas de sílice

En un matraz de 500 mL se añadió 17 mL H_2O milliQ, 4 mL NH_3 y 153 mL de etanol. Esta mezcla se agitó durante 30 min a 500 rpm a una temperatura de 50 ºC. Seguidamente, se añadió 22 mL de TEOS (tetraetil ortosilicato, 98 %, Aldrich) y se mantuvo en las mismas condiciones durante 24 h. Después de este proceso, se centrifugó la

disolución durante 30 min a 14.000 rpm. Finalmente, la muestra se secó en una estufa a 100 ºC y se calcinó con una rampa de 10 ºC/min hasta 500 ºC y se mantuvo esta temperatura durante 30 min.

8.1.3. Preparación de esponjas de grafeno

Se dispersó un 1 g de esferas de sílice (diámetro de 80 nm) en diclorometano con poliestireno a una concentración de 50 mg/mL y se mantuvo con agitación constante a 40 ºC durante 24 h. Finalizado este proceso, la mezcla se centrifugó a 4000 rpm durante 5 min (Hettich Zentrifugen EBA 21). El residuo sedimentado se lavó dos veces con diclorometano y se secó en un baño de silicona a 80 ºC. La conversión de poliestireno en grafeno se realizó bajo atmósfera de Ar utilizando un horno eléctrico tubular a una velocidad de 2 ºC/min hasta 900 ºC durante 2 h. A continuación, las esferas de sílice se eliminaron empleando una solución NaOH de 2 M agitando durante 2 h a 80 ºC. Por último, el producto se recogió por filtración y secado en una estufa a 100 ºC.

8.1.4. Exfoliación de nitruro de boro

Para realizar el estudio de exfoliación se añadió 1,5 mg/mL de nitruro de boro (Aldrich) a una disolución de poliestireno (Aldrich) de 30 mg/mL. La mezcla fue sonicada usando un sonicador de punta (FisherbrandTM Model 705, de 700 W) al 50 % de potencia con un método de secuencia 1 s encendido y 1 s apagado. Después de sonicar, la dispersión resultante se centrifugó a 1500 rpm por 45 min (Hettich Zentrifugen EBA 21) y se recogió el sobrenadante. Para la preparación de las películas, se llevó a cabo dejando evaporar el sobrenadante a temperatura ambiente y redisolviendo el sólido obtenido en 10 mL de diclorometano.

8.1.5. Preparación de películas de la heterounión grafeno y nitruro de boro

La preparación de películas de heteroestructuras G-BN se llevó a cabo mediante la técnica de recubrimiento por giro sobre sustratos limpios de cuarzo de 1 x 1 cm^2 y de 2 x 2 cm^2 (APT-POLOS spin-coater: 4000 rpm, 30 s). Seguidamente, las películas fueron pirolizadas bajo una atmósfera de Ar (flujo de 200 mL/min usando el siguiente programa de horno: rampa de calentamiento 5 ^oC/min hasta 900 ^oC durante 1 h. El grosor de las películas PS-BN y la película G-BN resultante se controló variando la concentración de PS de 300 a 30 mg.

8.1.6. Exfoliación de sulfuro de molibdeno

La exfoliación de sulfuro de molibdeno se llevó a cabo empleando poliestireno como agente exfoliante (PM: 280.000 u.a.m., Aldrich). El poliestireno se disolvió en diclorometano a una concentración de 30 mg/mL y el sulfuro de molibdeno en polvo se suspendió a una concentración de 1,5 mg/mL. La muestra se sonicó con un sonicador de punta (FisherbrandTM Modelo 705 de 700W) al 50 % durante 5 h con un método de secuencia 1 s encendido y 1 s apagado. Después de la sonicación, la dispersión se centrifugó a 1500 rpm durante 45 min (Hettich Zentrifugen EBA 21) Para la preparación de películas de la heteroestrucura G-MoS_2, el sobrenadante fue preconcentrado y el sólido obtenido se redisolvió en 10 mL de dicloromentano.

Para la preparación de películas de heterouniones G-MoS_2con configuración aleatoria, se preparó una disolución de diclorometano con una concentración de 1,5 mg/mL de sulfuro de molibdeno (Aldrich), 0,075 mg/mL de grafeno comercial con una superficie de

700 m^2 (Strem Chemical) y 30 mg/mL de poliestireno. El procedimiento se continuó de forma idéntica al empleado para las películas con heterounión en configuración en superestructura de sulfuro de molibdeno.

8.1.7. Preparación de películas de la heterounión grafeno y sulfuro de molibdeno en configuración de superestructura y aleatoria

Las películas de MoS_2 dispersado en poliestireno con o sin grafeno comercial se depositaron en sustratos de cuarzo de 1 x 1 cm^2, empleando la técnica de recubrimiento por giro (APT-POLOS spin-coater: 4000 rpm, 30 s). La pirólisis de las películas poliestireno se realizó utilizando un horno electrónico con una rampa de calentamiento de 5 ºC/min a 900 ºC y se mantuvo durante 2 h.

8.1.8. Preparación de carbono grafítico 3D ultramicroporoso

La pirólisis de ciclodextrinas comerciales (Aldrich) se llevó a cabo en un horno horizontal eléctrico bajo flujo de 200 mL/min de Ar y utilizando el siguiente programa de calentamiento: precalientamiento a 300 ºC durante 2 h aumentando la temperatura a una velocidad de 5 ºC/min y luego calentando a 10 ºC/min hasta 900 ºC durante 2 h. Entonces, la muestra se enfrió a temperatura ambiente manteniendo el flujo Ar.

8.1.9. Preparación de carbono grafítico 3D ultramicroporoso dopado con nitrógeno

200 mg α-ciclodextrina (0,41 mmol, 972,8 g/mol (Aldrich) se disolvieron en 20 mL de agua milliQ. Bajo agitación magnética

constante, se añaden diferentes volúmenes de una disolución de urea para obtener el 10 %, 50 % y 300 % molar de nitrógeno en relación con la ciclodextrina. Después de 24 horas de agitación, el agua se evaporó calentando la disolución en un baño de silicona a 60 ºC durante un día.

La pirólisis para dar lugar a (N)$G_{\alpha CD}$ se realizó en un horno eléctrico y utilizando el siguiente programa de calentamiento: precalentamiento 300 ºC con una rampa de 5 ºC/min y manteniendo esta temperatura final durante 2 h. Después se calentó hasta a 900 ºC durante 2 h con una rampa 10 ºC/min. El material de carbono grafítico se molturó para su caracterización y para realizar las pruebas de actividad fotocatalítica pertinentes.

Para β-ciclodextrina (0,352 mmol, 1135 g/mol, Aldrich) y γ- ciclodextrina (0,308 mmol, 1297,12 g/mol, Aldrich) el procedimiento de preparación es el mismo que se ha descrito anteriormente para (N)$G_{\alpha CD}$.

8.2. MEDIDAS DE ACTIVIDAD FOTO-(ELECTRO) CATALÍTICAS

8.2.1. Medidas electroquímicas para las láminas de grafeno de poliestireno y las heterouniones de G-BN en configuración de superestructura

Las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) y voltarométrica cíclica (CV) se realizaron en una celda electroquímica convencional de un solo compartimento de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo láminas de grafeno depositadas en soportes de cobre de 1 x 1 cm^2, un electrodo de referencia de Ag|AgCl (3M NaCl) y un electrodo auxiliar de Pt

utilizando un potenciostato CH660I. Se utilizó una disolución tampón de fosfato potásico de 0,10 M saturada de aire de pH 7,0 como electrolito. Además al electrolito se le incorporo como sonda el par redox 0,5 mM $K_3Fe(CN)_6$/0,5 mM $K_4Fe(CN)_6$. Los experimentos de EIS se realizaron tras la aplicación de una modulación potencial sinusoidal de ±5 mV amplitud en el rango de 105 Hz-101 Hz. 0,24 V frente a Ag | AgCl.

El mismo procedimiento se llevó a cabo para las medidas electroquímicas para la heterounión G-NB con configuración de superestructura.

8.2.2. Medidas electroquímicas para las heterouniones G-MoS_2 en configuración de superestructura

Las mediciones electroquímicas del compartimiento de heterouniones de G-MoS_2 también se realizaron en una celda electroquímica convencional de un único compartimiento de tres electrodos empleando un electrodo de pseudo-referencia de disco de Pt y un electrodo auxiliar de alambre de Pt. Los experimentos voltamperométricos se llevaron a cabo con un dispositivo potenciostático CH 920c, utilizando H_2SO_4 1,0 M saturado de aire como electrolito. Los electrodos de trabajo eran las películas G-MoS_2 que se depositaron sobre grafito. El grafito se depositó en las películas de cuarzo utilizando una recubridora automática de carbono (BALTEC-SCD005).

8.2.3. Oxidación aeróbica de alcoholes empleando G_{CD} como catalizador

10 mg de los carbones grafíticos microporosos de G_{CD} dispersados en 2,5 mL de tolueno se introdujeron en un reactor de 5 mL. A continuación, se introduce el alcohol empleado como reactivo (1 mmol). El sistema se presurizó con O_2 (5 atm). En todos los casos, las reacciones se llevaron a cabo a 160 ºC bajo agitación magnética. El análisis de los productos obtenidos se llevó a cabo extrayendo una alícuota de cada una de las reacciones, las cuales se filtraron y se diluyeron en una disolución de tolueno que contenía una cantidad conocida de nitrobenceno como patrón externo. La alícuotas se analizaron por cromatografía de gases utilizando un detector de ionización de llama.

Los experimentos con la adición de DMSO y p-benzoquinona (20 % mol con respecto al sustrato) se llevaron a cabo en las mismas condiciones, añadiendo el reactivo transcurrida 1 h del inicio de la reacción.

8.2.4. Procedimiento general para la reacción de ruptura fotocatalítica del agua utilizando (N)$G_{\alpha CD}$ como catalizador

Todas las pruebas fotocatalíticas se realizaron utilizando un fotorreactor de cuarzo cilíndrico de 51 mL y se irradiaron utilizando una lámpara 300 W Xe (Potencia solar Hamamatsu;1,6) o el simulador solar (OrielTM; 0,8 de potencia solar como fuente de luz). El (N)$G_{\alpha CD}$ se dispersó en 30 mL de agua ultrapura (1,5 mg/mL) con un sonicador de punta (FisherbrandTM Model 705, de 700 W). Para las pruebas de evolución del hidrógeno, se dispersaron 10 mg de catalizador en 20 mL

de una disolución acuosa de metanol (20 % p/v) o una disolución acuosa de trietanolamina (20% p/v). Las suspensiones se introdujeron en el reactor y el sistema se purgó la disolución de reacción con un flujo de argón durante al menos 15 min. Para las pruebas de evolución del oxígeno, se dispersaron 10 mg de catalizador en 20 mL de disolución acuosa $CrCl_2$ (1 mM) y disolución acuosa de Ag (0,1 mM). El curso de evolución de H_2 y O_2 se determinó mediante el uso de un cromatógrafo de gases (Agilent 490 MicroGC) equipado con una columna de tamiz molecular de 5 Å con detector de conductividad térmica y usando Ar como gas portador.

8.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

8.3.1. Microscopía de fuerza atómica y efecto túnel

En el microscopio de fuerza atómica (AFM), una punta afilada situada en el extremo de una palanca flexible recorre la superficie de una muestra manteniendo constante una pequeña fuerza de interacción. Las medidas de AFM de contacto se llevaron a cabo con un instrumento Multimode Nanoscope que posee resolución vertical 3 Å y horizontal de unos 5 nm. Esta técnica nos permitió medir la topografía deslizando la punta sobre la superficie de la muestra. El espesor de la película se determinó haciendo un rasguño en el película con un cortador y determinando los cambios del perfil perpendicular.

Las medidas de microscopía de efecto túnel (STM) se llevaron a cabo empleando el mismo instrumento, pero midiendo la corriente que se establece entre la punta del microscopio y la muestra. Esta técnica permitió medir la topografía de superficie conductora utilizando una corriente de túnel que depende de la separación entre la punta y la superficie de la muestra.

8.3.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica que permite observar los cambios en la polarización de los enlaces moleculares debido a la interacción con la luz a una longitud de onda determinada. Los enlaces moleculares tienen transiciones de energía específicas en las que se produce un cambio de polarización, dando lugar a los modos de vibración activos en Raman. Esta técnica es fundamental para la caracterización de materiales basados en carbonos grafíticos. Las medidas de espectroscopía Raman de los materiales descritos en la presente tesis doctoral 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 Leyca que permite determinar la zona de la muestra expuesta al haz láser con una resolución de 1 μm^2. En cada punto de la muestra se registraron los espectros el intervalo de numero onda Raman entre 0 a 3500 cm^{-1} con una resolución <4 cm^{-1}. Cada espectro se realizó promediando 20 adquisiciones. Los espectros Raman se registraron de diferentes partes de las películas y/o polvos, lo que permitió realizar un mapeo de las muestras.

8.3.3. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica que consiste en la excitación mediante un haz de rayos-X de longitud de onda apropiada los niveles más internos de los átomos, provocando la emisión de fotoelectrones. El análisis de los electrones emitidos proporciona información sobre la energía de cada nivel. Esta información permite obtener la composición de superficies e interfaces, así como determinar el estado químico de los elementos en

la superficie de un material. Los espectros XPS se registraron en un espectrómetro SPECS equipado con un detector Phoibos 150-9MCD utilizando una fuente no monocromática de rayos X de Al Kα (1483,6 eV) operando a 50 W. Las muestras se evacuaron en una precámara del espectrómetro a una presión de 9-10 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 C 1s cuya energía de enlace corresponde al valor de energía de enlace de 284,5 eV.

8.3.4. Espectroscopía UV-Visible

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética, en el rango entre 200 a 800 nm que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Los espectros de absorción UV-Vis de películas fueron obtenido en un espectrofotómetro Cary 50. Los espectros UV-Vis de muestras en suspensión se realizaron en una cubeta de cuarzo de 3 mL y con un paso óptico de 1 cm. También, se llevaron a cabo mediciones de fluorescencia en estado estacionario utilizando un Espectrofluorómetro de Photon Technology International LPS-220B, equipado con monocromador en el rango de 200 a 700 nm. La longitud de onda de excitación fue 270 nm y la emisión se registró de 295 a 550 nm. Por último, las medidas de fluorescencia resueltas en el tiempo se realizaron con un fluorimetro Easylife X Fluorescence Lifetime con un tiempo de inicio 40 ns, tiempo de caída final 250 ns, tiempo de integración 0,1 s y con una ganancia entre -1,0 y 1,0. Las medidas se realizaron excitando con un diodo de UV e interponiendo un filtro de corte que permite detectar todos los fotones emitidos a longitudes de onda superior a 500 nm.

8.3.5. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica que se basa en la observación de los ángulos de difracción de una radiación monocromática de rayos X de longitud de onda de Å que corresponde con las distancias interplanares en cristales. Al variar el ángulo de detección se registraron una serie de pico de difracción de la radiación monocromática que se corresponde con todos los planos cristalinos del material y que se denominan modelo de difracción. Esta técnica proporciona información estructural, sobre la estructura cristalina, el tamaño de los cristales, la orientación preferida, la composición química, entre otras. Los patrones de XRD 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 Kα (λ_1= 1.5406 Å, λ_2= 1.5444 Å, I_2/I=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 20 mm. Los difractogramas se obtuvieron a temperatura ambiente en el rango de ángulo 2θ entre 2 y 90 º, con un incremento de 0,02 º (2θ).

8.3.6. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que mide la masa de una muestra mientras se varia la temperatura, permitiendo estudiar la estabilidad y descomposición de los materiales. 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 ºC a una velocidad de 10 ºC/min y un flujo de aire o N_2 de 20 mL/min.

8.3.7. Análisis elemental por combustión

El análisis elemental de combustión es una técnica que proporciona información cuantitativa sobre el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en las muestras. La técnica está basada en la oxidación térmica de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a temperaturas entre 166-1800 ºC analizando y cuantificando los gases de CO_2, H_2O, SO_2 y NO que se forman. Para llevar a cabo esta técnica se ha empleado un analizador Euro EA3000 Elemental Analyzer (EuroVector) y la sulfanilamida como referencia para comprobar la exactitud de las medidas.

8.3.8. Isotermas de adsorción de gases

Las isotermas de adsorción permiten determinar el volumen adsorbido de un gas a una determinada presión y de calcular con este volumen el área superficial del sólido, diámetro y forma de poro y su distribución. Las mediciones de adsorción isotérmica de N_2, Ar y CO_2 se realizaron utilizando un analizador gravimétrico IGA-3. Las mediciones de adsorción se llevaron a cabo a con N_2 y Ar a una temperatura de 77 K y con CO_2 a 283 K.

8.3.9. Microscopía electrónica de transmisión

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) emplea un haz de electrones que atraviesa con una muestra para visualizarla. La información que se obtiene es una imagen con distintas intensidades de gris que se corresponden al grado de dispersión de los electrones incidentes. 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 (EDS) X-Max 80. El microscopio está equipado con la unidad STEM y 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.

8.3.10. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) permite visualizar la superficie de la muestra a partir de la generación de haces de electrones de alta y baja energía muy focalizados que permite trabajar a potenciales muy bajos. 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 (EDS) de áreas micrométricas seleccionadas se realizaron con un detector de Oxford Instruments acoplado a estos microscopios.

8.4. OTROS PROCEDIMIENTOS

8.4.1. Métodos computacionales para G_{CD}

Los cálculos teóricos se realizaron por medio del paquete del programa Gaussian 16. Las optimizaciones geométricas se realizaron utilizando el Perdew puro, Burke, y Ernzerhof funcional[1] seleccionando la base del Ahlrich set def2-SVP.[2] Además, la aproximación del ajuste de densidad se generó automáticamente. Estudios teóricos previos[3] sobre el carbono de una sola pared de nanotubos revelaron que las fuerzas de dispersión dominaban la adsorción moléculas de CO_2 dentro del tubo, por lo tanto también se aplicó la corrección de la versión D3 implementando en Grimme, que tiene en cuenta la fuerza de dispersión.[4] Las superficies se calcularon

también en el mismo nivel de teórico y trazando en la superficie *van der Waals* (0,001 a.u. valor de isodensidad). Los modelos descritos de tubos de carbono tenían una longitud constante de 1,11 nm, mientras que el diámetro se cambió de 0,38 a 0,67 nm para simular los poros de CD de G. Los bordes de estos modelos se saturaron por átomos de hidrógeno, pero fueron omitidos en las figuras para mayor claridad. Para el cálculo de perfiles de adsorción, el gas correspondiente (N_2, Ar o CO_2) se encontraba fuera del tubo en una distancia suficiente para asegurar que no hay interacción (≈11 Å), y luego, la geometría resultante se optimizó para obtener una estructura que corresponda al mínimo (N_{imag}=0). Después de eso, se realizaron cálculos de un solo punto para tener la distancia X entre la molécula de N_2/Ar/CO_2 desde fuera hasta en el tubo hasta su centro, modelando la estructura de G_{CD}. Estas estructuras se denotaron como complejos G_{CD}-N_2 (Ar o CO_2) (distancia de paso de 0,5 a 0,2 Å). La energía (dada en eV) de cada punto de perfil se compara con el mínimo de energía calculado para la estructura.

8.4.2. Fotodeposición de Pt

20 mg de catalizador se dispersaron en 16 mL de 0,1 mM de solución H_2PtCl_4 por sonicación, y luego se añadieron 4 mL de metanol a la dispersión como dador de electrones. La disolución acuosa se purgó con Ar y se irradió con una lámpara 300 W Xe. Luego, el sólido negro fue recogido por centrifugación y se lavó tres veces con agua Milli-Q. Este material se utilizó para la prueba de evolución del hidrógeno y caracterizado por HRTEM y EDS.

8.4.3. Cálculo de la banda de valencia

El espectro de la banda de valencia se calibró por primera vez por C 1s (284,5 eV). La posición de la banda de valencia se determinó por la intersección de la línea tangente y línea de base de la banda de inicio de detección de electrones. Tras corregir con la función de trabajo del equipo, el valor obtenido se refiere a la energía de la banda de valencia frente al nivel de Fermi, E_v^f.

versus NHE:

$$E_v^{NHE} = E_v^f + (\phi_{sp} - 4{,}44) = 1{,}27 \text{ eV}$$

Versus Vacuum:

$$E_v^{Vacuum} = E_v^f + \phi_{sp} = 5{,}77 \text{ eV}$$

Donde la energía de la banda de valencia vs *NHE*, la energía de la banda de valencia frente a E Fermi NHE nivel E_v^f. Y ϕ_{sp} es la función de trabajo del espectrómetro (4,244 eV).

8.5. REFERENCIAS

1. Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.

2. Weigend, F.; Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.

3. Quiñonero, D.; Frontera, A.; Deyà, P.M. Feasibility of Single-Walled Carbon Nanotubes as Materials for CO2 Adsorption: A

DFT Study. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 21083.

4. Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.

5. Servicios de microscopia, aplicaciones disponibles http://www.upv.es/entidades/SME/menu_1016102c.html.

CAPÍTULO 9

9. Conclusions

In view of the results described in previous chapters of the present doctoral thesis, it is posible to reach the following conclusions can be readed:

1. The pyrolysis of polystyrene films or flakes leads to the formation of graphene films whose thickness depends on the thickness and morphology of polystyrene precursor particles. When micrometric polystyrene films are subjected to pyrolysis it is possible to obtain few-nanometers thick graphene, thus observing a thickness decrease of up to 3 orders of magnitude compared to the initial polystyrene film thickness.

2. Uniform silica spheres can act as hard templates for the generation of graphene sponges whose walls are composed by the stacking of 2-4 graphene layers. These silica spheres can be eliminated after the formation of the 3D graphene sponge by etching with NaOH.

3. Exfoliation of hexagonal boron nitride crystals suspended in a solution of dichloromethane containing polystyrene results in a stable dispersion of single layer boron nitride. Upon evaporation of the solvent and subsequent pyrolysis, the formation of a graphene/boron nitride heterojunction in superlattice configuration takes place. Following this procedure, it is possible to obtain films of this heterojunction in superlattice configuration with large area (cm^2) on quartz, metallic or ceramic substrates. These heterojunctions show an

enhanced electrocatalytic activity towards hydrogen evolution and oxygen reduction reactions compared to their randomly stacked counterparts.

4. It is possible to exfoliate molybdenum sulphide (MoS_2) crystals in dichloromethane solution using polystyrene as exfoliating agent. Subsequent pyrolysis of polystyrene films containing monolayers of MoS_2 leads to graphene-MoS_2 heterojunctions in superlattice configuration. These films can be prepared on different substrates such as quartz, ceramic or metallic surfaces with an area equal or higher than cm^2. These films show a dual electrocatalytic activity in the electrolysis water reaction promoting both hydrogen and oxygen evolution.

5. Pyrolysis of α-, β- and γ-cyclodextrins generates graphitic residues with regular microporosity and dimensions that are correlated with the diameter of the cyclodextrin precursor. The material derived from the pyrolysis of α-cyclodextrin selectively adsorbs CO_2, but no N_2 and Ar. Furthermore, this material shows a 0.6 nm pore size and efficiently catalyses the aerobic oxidation of benzyl alcohol in the absence of base, thus demonstrating the role of porosity in the chemical reactivity. There graphitic carbons are more efficient aerobic oxidation catalysts than doped graphenes.

6. The addition of urea during the pyrolysis of α-, β- and γ-cyclodextrins contributes to nitrogen doping of graphitic carbons. These N-doped microporous graphitic carbons are able to perform metal-free photocatalytic overall water splitting

to produce stoichiometric amounts of H_2 and O_2 under solar radiation. The efficiency in the photocatalytic overall water splitting of N-doped graphitic carbons can be.up.to three-time hydrogen than that of analogous undoped carbon.

Resúmenes tesis doctoral

Resumen

En los últimos años, la química se ha convertido en una herramienta esencial en la búsqueda de soluciones al cambio climático y la escasez de recursos. En este sentido, la catálisis ha desempeñado un papel importante en el desarrollo de materiales y procesos cada vez más limpios y eficientes. Dada la asequibilidad y la abundancia de materiales a base de carbono en comparación con los catalizadores tradicionales, como los metales preciosos y los óxidos metálicos, el grafeno es considerado un material prometedor para una amplia gama de aplicaciones. En este contexto, en la presente tesis doctoral se describe el empleo de poliestireno como precursor de grafeno, así como su uso para desarrollar un método general de exfoliación y formación de heterouniones con propiedades electrocatalíticas. Además, se describe otros materiales grafíticos, cuyas paredes están constituidas por unas pocas láminas de grafeno. Estos carbonos grafíticos 3D ultramicroporosos son capaces de promover reacciones como la oxidación aeróbica del alcohol bencílico o la ruptura fotocatalítica de la molécula del agua.

Resum

En els últims anys, la química s'ha convertit en una eina essencial en la recerca de solucions a el canvi climàtic i l'escassetat de recursos. En aquest sentit, la catàlisi ha tingut un paper important en el desenvolupament de materials i processos cada vegada més nets i eficients. Donada la assequibilitat i l'abundància de materials a base de carboni en comparació amb els catalitzadors tradicionals com ara els metalls preciosos i els òxids metàl·lics, el grafè és considerat un material prometedor per a una àmplia gamma d'aplicacions. En aquest context, en la present tesi doctoral es descriu l'ús de poliestirè com a precursor de grafè, així com el seu ús per a desenvolupar un mètode general d'exfoliació i formació de heterojuncions amb propietats electrocatalítiques. A més, es descriuen altres materials grafítics, les parets del quals estan constituïdes per unes poques làmines de grafè. Aquests carbonis grafítics 3D ultramicroporosos són capaços de promoure reaccions com l'oxidació aeròbica de l'alcohol benzílic o la ruptura fotocatalítica de la molècula d'aigua.

Abstract

In the recent years, chemistry has become a crucial tool in the quest for solutions against climate change and resource scarcity. In this regard, catalysis plays an important role in the development of more efficient and sustainable materials and processes. Given the availability and low cost of carbon-based materials compared to traditional catalysts such as noble metals or metal oxides, graphene is considered a promising candidate for a wide variety of applications. In this context, the present doctoral thesis describes the use of polystyrene not only as graphene precursor but also as exfoliating agent to prepare heterojunctions with electrocatalytic properties. In addition, a general procedure to obtain graphitic materials comprising few layers graphene walls is also described. These ultramicroporous 3D graphitic carbons can promote the aerobic oxidation of benzilic acid or the photocatalytic water splitting reaction.

Lista de publicaciones

Lista de Publicaciones

1. Rendón-Patiño,Alejandra; Jinan,Niu; Doménech-Carbó, Antonio; García, Hermenegildo; Primo Ana."Polystyrene as Graphene Film and 3D Graphene Sponge Precursor". *Nanomaterials* **2019**, *9*, 101; doi:10.3390/nano9010101.

2. Rendón-Patiño, Alejandra; Doménech-Carbó, Antonio; Primo, Ana; Garcia, Hermenegildo "Reliable Procedure for the Preparation of Graphene-Boron Nitride Superlattice as Large Area (cm × cm) Films on Arbitrary Substrates or Powders (gram scale) and Unexpected Electrocatalytic Properties". *Nanoscale* **2019**, *11*, 2981; doi:10.1039/C8NR08377K.

3. Rendón-Patiño, Alejandra; Doménech-Carbó, Antonio; Primo, Ana; Garcia, Hermenegildo "Superior Electrocatalytic Activity of MoS2-Graphene as Superlattice". *Nanomaterials* **2020**, *10*, 839; doi:10.3390/nano10050839.

4. Rendón-Patiño Alejandra; Santiago Portillo, Andrea; García-Vallés, Cristina; Palomino, Miguel; Navalón, Sergio; Franconetti, Antonio; Primo, Ana; García, Hermenegildo. "Templateless Synthesis of Ultra-Microporous 3D Graphitic Carbon from Cyclodextrins and Their Use as Selective Catalyst for Oxygen Activation". *Small methods* **2020**, *4*, 1900721; doi: 10.1002/smtd.201900721.

5. Peng, Yong; Rendón-Patiño, Alejandra; Franconetti, Antonio; Albero, Josep; Primo, Ana; Garcia, Hermenegildo. "Photocatalytic Overall Water Splitting Activity of Templateless Structured Graphitic Nanoparticles Obtained from Cyclodextrins". *ACS Appl. Energy Mater*. **2020**, *3*, 6623; doi: 10.1021/acsaem.0c00789

6. Rendón-Patiño, Alejandra; Primo, Ana; García, Hermenegildo. "Photocatalytic overall water splitting of N-doped microporous graphitic carbons". *Manuscrito en preparación*.

7. García-Mulero, Ana; Rendón-Patiño, Alejandra; Primo, Ana; García, Hermenegildo. "Photocatalytic overall water splitting by Phosphorous-doped microporous graphitic carbons from cyclodextrins". *Manuscrito en preparación*.