



Universidad de Valladolid

Escuela Técnica Superior  
de Ingenierías Agrarias

Campus de Palencia



Fundación

**IBERDROLA**

---

# NITRUROS DE CARBONO GRAFÉNICOS Y COMPOSITES $g-C_3N_4$ /GRAFENO COMO CATALIZADORES PARA LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO POR FOTÓLISIS DEL AGUA

---

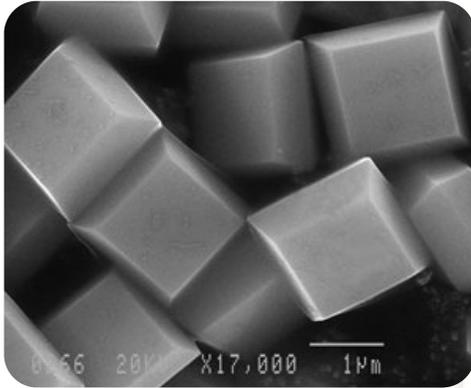
LABORATORIO DE MATERIALES AVANZADOS, ETSIIAA, UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

PONENTE: PABLO MARTÍN-RAMOS; PI: PROF. JESÚS MARTÍN-GIL

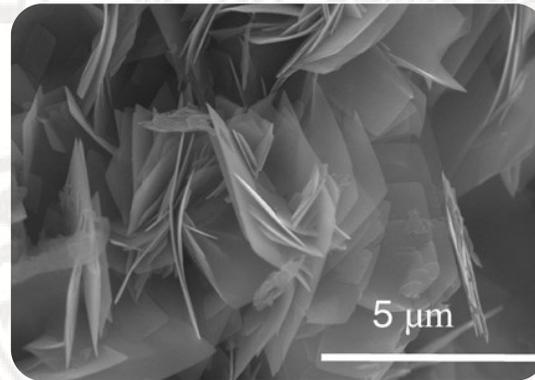
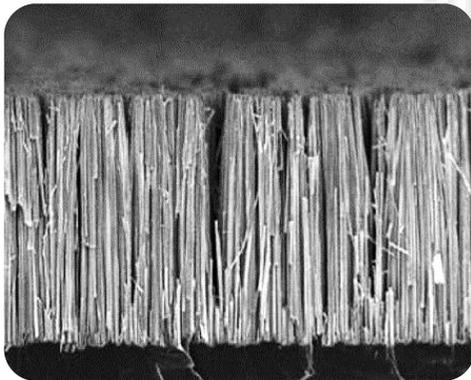
# MOTIVACIÓN DEL PROYECTO

- Crecientes necesidades energéticas a nivel global: 15 TW actuales aumentarán a 27 TW (año 2050) y a 43 TW (año 2100).
- Los problemas de cambio climático requieren desarrollar políticas y llevar a cabo acciones orientadas a un desarrollo más sostenible → Se necesitan urgentemente fuentes de energía alternativas para limitar nuestra dependencia de los combustibles fósiles, y la energía solar es sin duda la opción más atractiva por su abundancia y sostenibilidad.
- Las células fotovoltaicas transforman esa energía solar en electricidad, pero tienen desventajas asociadas: fuerte inversión económica, la fabricación de paneles fotovoltaicos requiere el uso de materiales de alta toxicidad, limitaciones de los sistemas de almacenamiento (baterías), etc.
- Una opción más eficiente se centra en la conversión directa de la luz solar en combustible, lo que habitualmente se denominan *combustibles solares*: conversión de energía solar a energía almacenada en forma de enlaces químicos con la ayuda de un fotocatalizador artificial (“función fotosintética”) → **Los combustibles solares, como el hidrógeno, son el futuro: posibilitan un almacenamiento de energía con alta densidad y tiempo de vida.**

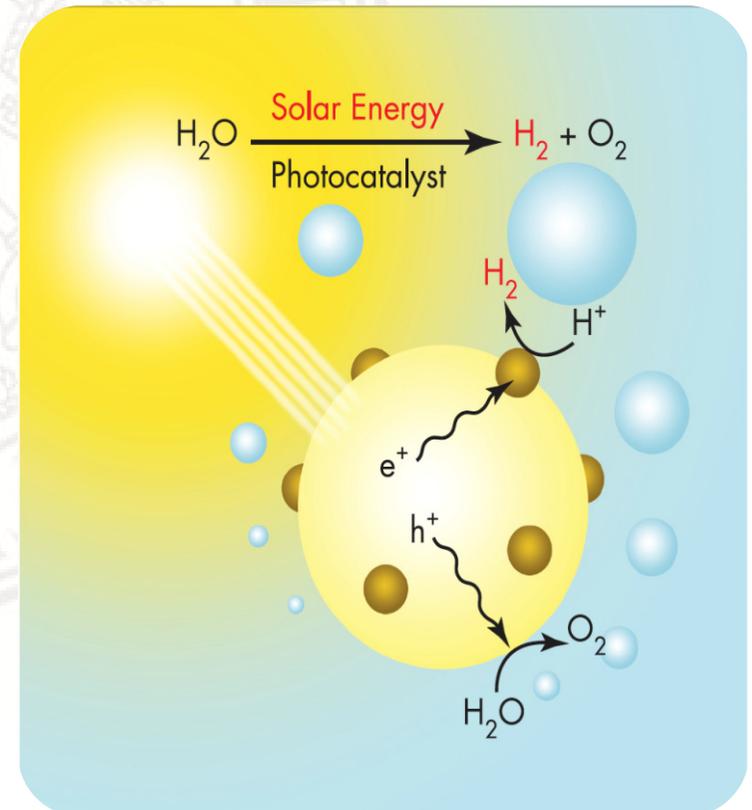
# FOTOCATÁLISIS: ESTADO DE CONOCIMIENTO



Desde el descubrimiento del desdoblamiento del agua empleando dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) en 1972 por Fujishima y Honda, la mayor parte de la investigación relativa a la fotosíntesis artificial se ha centrado en este material, por su precio y estabilidad, pese a sus importantes limitaciones en términos de eficiencia.



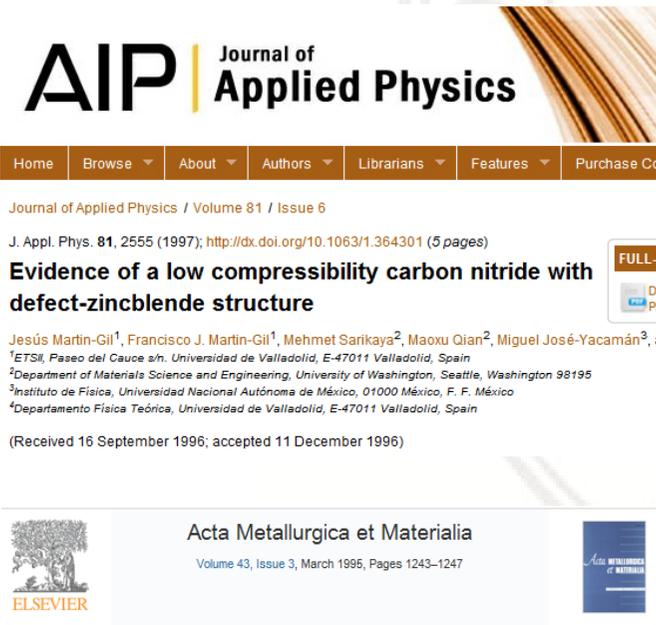
Otros materiales han sido estudiados con distinto éxito:  $\text{NaTaO}_3:\text{La}$ ,  $\text{K}_3\text{Ta}_3\text{B}_2\text{O}_{12}$ ,  $(\text{Ga}_{0.82}\text{Zn}_{0.18})(\text{N}_{0.82}\text{O}_{0.18})$ , diferentes materiales carbonáceos (grafeno, SWCN, MWCN, fullerenos...) dopados con  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiWO}_6$ ,  $\gamma\text{-Bi}_2\text{MoO}_6$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{InNbO}_4$ ...



# ALTERNATIVA OBJETO DE ESTUDIO: $C_3N_4$

## Antecedentes

En el Laboratorio de Tecnologías Avanzadas de la ETSIIAA, el grupo liderado por el Profesor Jesús Martín Gil, con la colaboración del Dr. Roberto Dante, ha reactivado en los últimos años una línea de investigación que el primero había iniciado en el año 1995, centrada en el material objeto del presente Proyecto: el nitruro de carbono.



**AIP** Journal of Applied Physics

Home Browse About Authors Librarians Features Purchase

Journal of Applied Physics / Volume 81 / Issue 6

J. Appl. Phys. 81, 2555 (1997); <http://dx.doi.org/10.1063/1.364301> (5 pages)

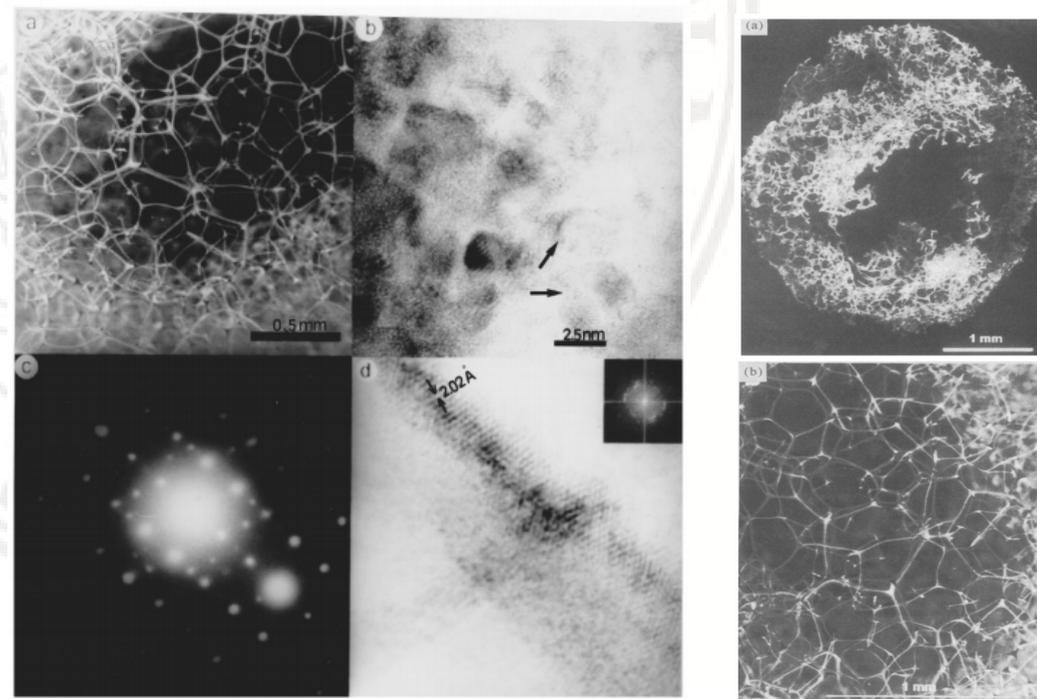
**Evidence of a low compressibility carbon nitride with defect-zincblende structure**

Jesús Martín-Gil<sup>1</sup>, Francisco J. Martín-Gil<sup>1</sup>, Mehmet Sarikaya<sup>2</sup>, Maoxu Qian<sup>2</sup>, Miguel José-Yacamán<sup>3</sup>, a

<sup>1</sup>ETSII, Paseo del Cauce s/n, Universidad de Valladolid, E-47011 Valladolid, Spain  
<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, University of Washington, Seattle, Washington 98195  
<sup>3</sup>Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, 01000 México, F. F. México  
<sup>4</sup>Departamento Física Teórica, Universidad de Valladolid, E-47011 Valladolid, Spain

(Received 16 September 1996; accepted 11 December 1996)

Acta Metallurgica et Materialia  
Volume 43, Issue 3, March 1995, Pages 1243–1247



## Synthesis of low density and high hardness carbon spheres containing nitrogen and oxygen

J. Martín-Gil<sup>1</sup>, F.J. Martín-Gil<sup>1</sup>, E. Moran<sup>2</sup>, M. Miki-Yoshida<sup>3</sup>, L. Martínez<sup>4</sup>, M. José-Yacamán<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Inorgánica, ETS, Ingenieros Industriales Paseo del Cauce s/n, 47011 Valladolid, Spain

<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid, Spain

<sup>3</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo Postal 70-360, 04510 México, D.F., México

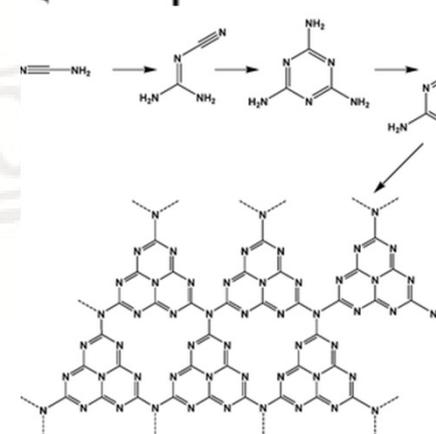
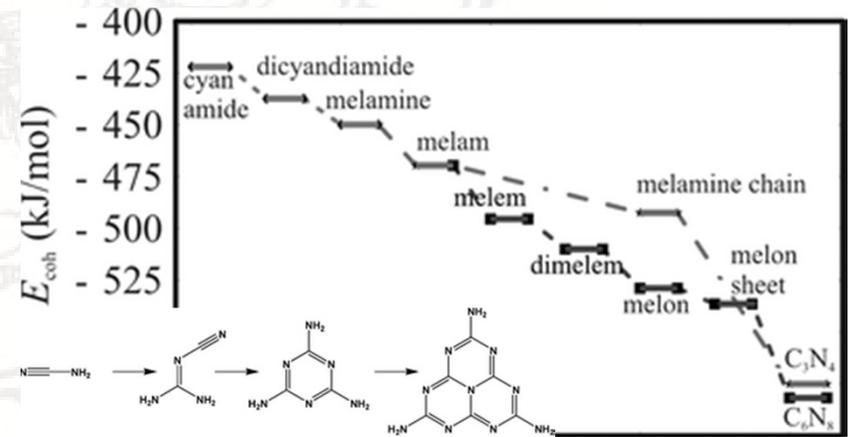
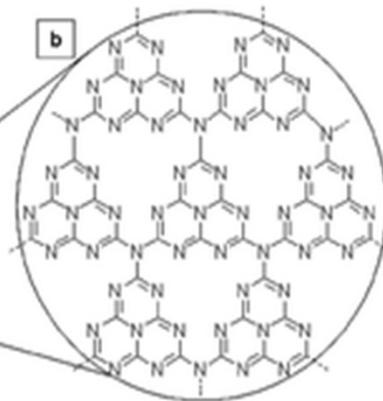
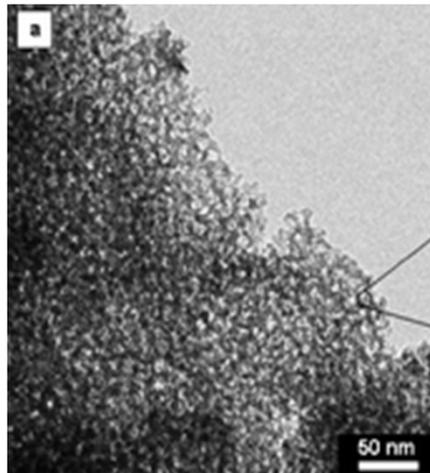
<sup>4</sup> Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Apdo Postal 20-364, 01000 México, D.F., México

Received 28 April 1994. Available online 3 December 2003.

# INTRODUCCIÓN AL $g\text{-C}_3\text{N}_4$

## Propiedades

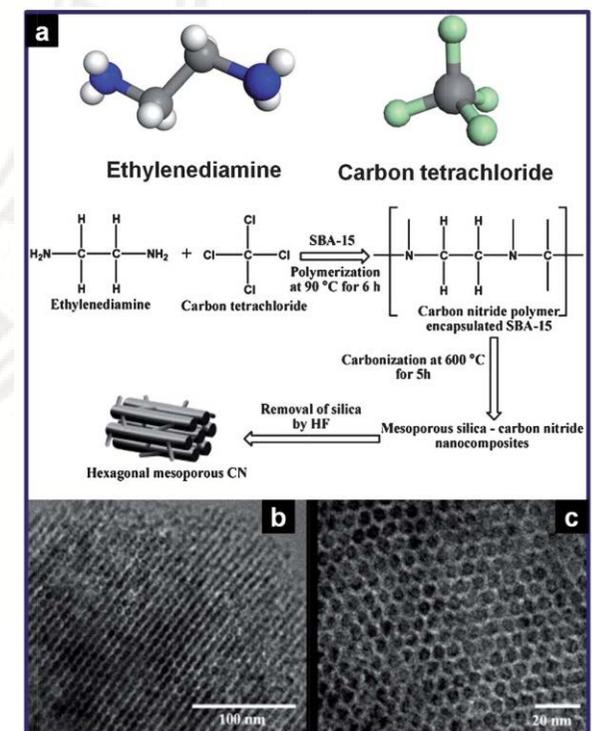
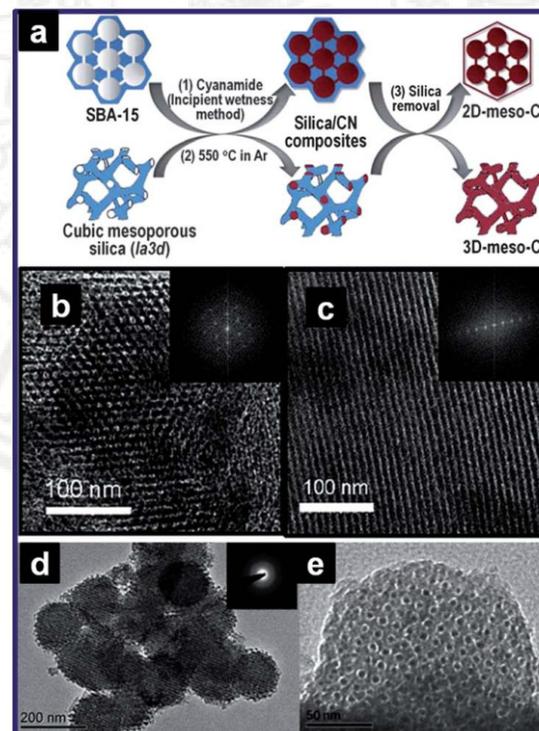
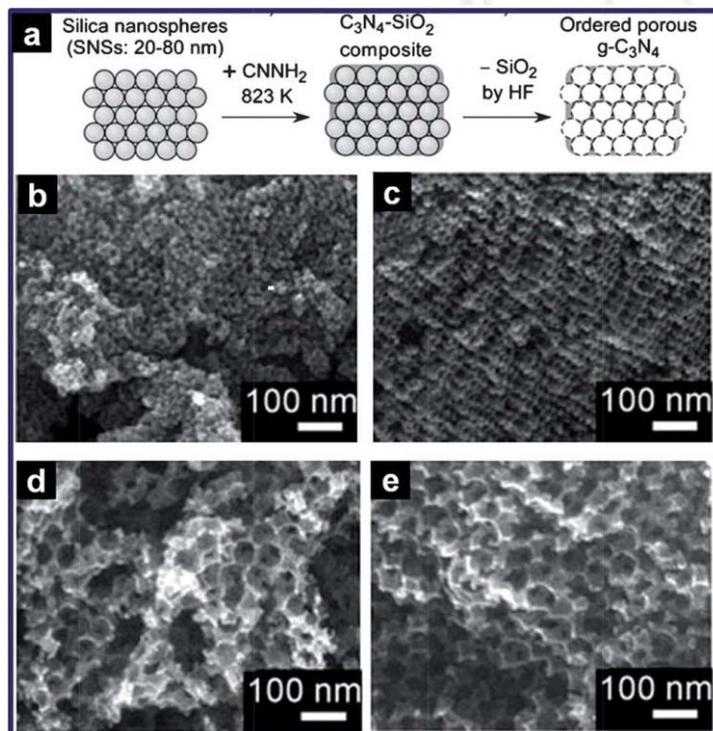
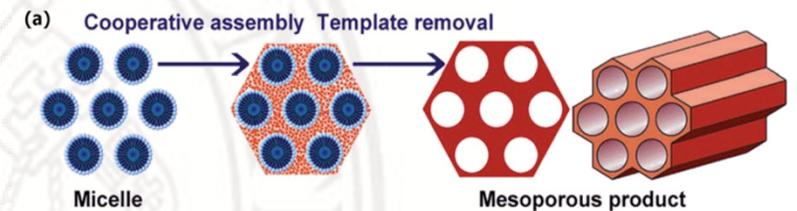
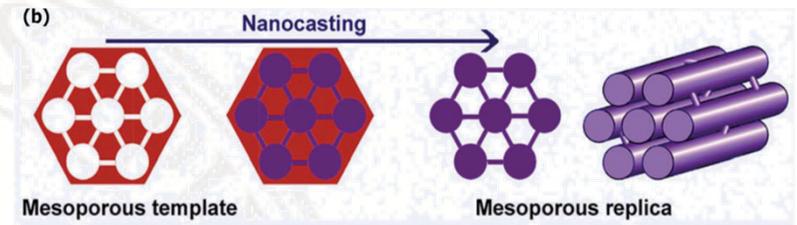
- Gran estabilidad térmica: es extraordinariamente resistente y no-volátil hasta  $600^\circ\text{C}$ , incluso en aire
- Excelente estabilidad química: resistente frente a todo tipo de ataques químicos (por ejemplo ácidos, bases y disolventes orgánicos).
- Comportamiento propio de un semiconductor de una banda prohibida o *bandgap* intermedia.



# g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: ESTRATEGIAS DE MODIFICACIÓN

## (1) Modificación de la textura: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesoporoso

- Técnicas de nanovaciado (“nanocasting”)
  - Sílice mesoporosa, SBA-15, AAO, EDA+CTC...
- Patrones blandos (“soft-templating”)
  - Líquidos iónicos, surfactantes...
- Calentamiento en presencia de azufre



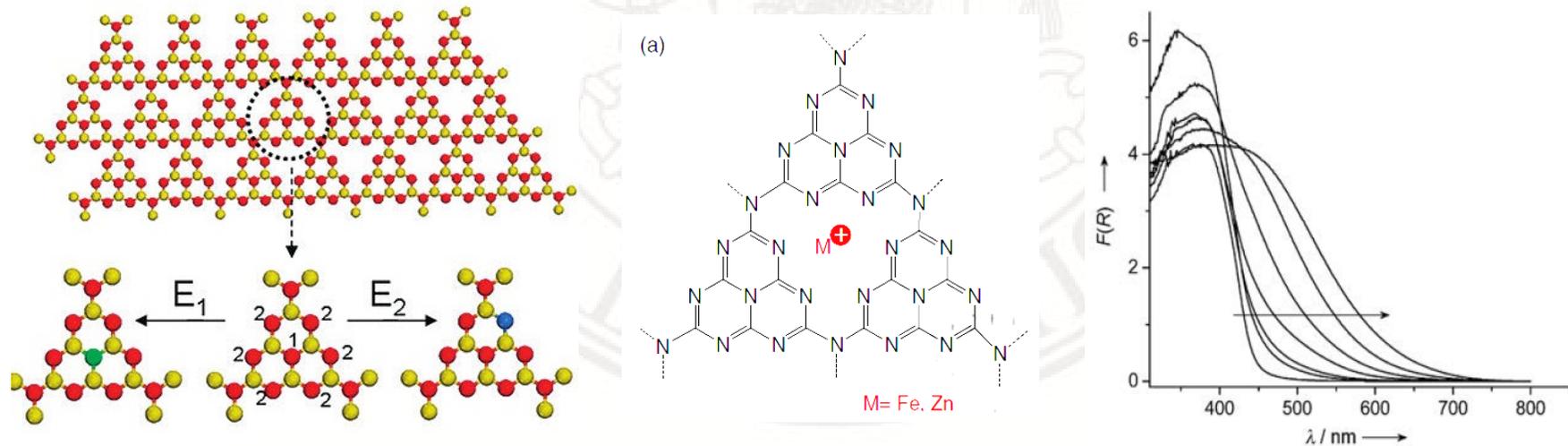
# $g\text{-C}_3\text{N}_4$ : ESTRATEGIAS DE MODIFICACIÓN (II)

## (2) Funcionalización química:

- Post-funcionalización
- Síntesis *in-situ* del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  modificado

Se puede lograr un corrimiento hacia el azul (protonación, dopado con azufre) o hacia el rojo (dopado con boro o con flúor, copolimerización con ácido barbitúrico, amidación con dianhídrido piromelítico) del límite de absorción.

Posibilidad de introducir átomos metálicos (Al, Zn, Fe) en la matriz de nitruro de carbono sin que esto afecte a la estructura gráfica del anfitrión.



(3) *Materiales compuestos grafeno/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*. Dos variantes: *composites* formados por capas apiladas de grafeno/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopado con ~1% en peso de grafeno.

# $g\text{-C}_3\text{N}_4$ : APLICACIONES EN QUÍMICA VERDE

- *Catalizador para reacciones de oxidación*: oxidación selectiva de alcanos, olefinas, alcoholes, etc.
- *Catalizador básico*: transesterificación de cetoésteres.
- *Catalizador para descomposición de óxidos de nitrógeno*
- *Catalizador para activación de enlaces  $\pi$  y sistemas aromáticos*
- ***Degradación de contaminantes ambientales***

Oxidación de contaminantes orgánicos en  $\text{CO}_2$ , agua y otros compuestos no peligrosos usando  $\text{O}_2$  como un oxidante no contaminante

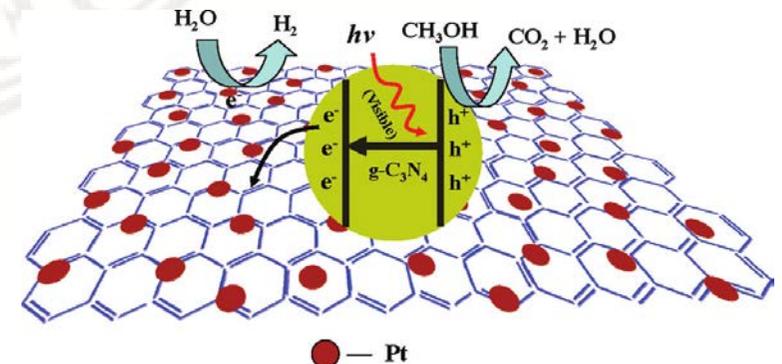
Eficacia comprobada con naranja de metilo, rodamina B, 2,4-diclorofenol, etc. para  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  puro.

La eficiencia mejora al co-dopar con grafeno, boro o nanopartículas de plata (1% en peso).



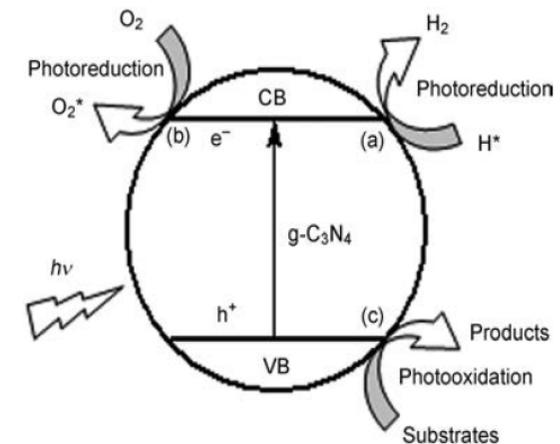
- ***Fotocatalizador para desdoblamiento de agua***

Puede utilizarse en forma pura o como co-catalizador



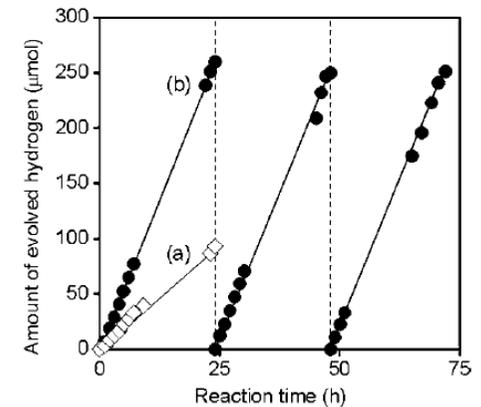
# $g\text{-C}_3\text{N}_4$ COMO FOTOCATALIZADOR PARA DESDOBLAMIENTO DE AGUA

- Debido a sus propiedades electrónicas y estructurales, el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  satisface todos los prerequisites para un fotocatalizador heterogéneo y, en especial, el de tener una estructura electrónica adecuada con un *bandgap* apropiado de 2.7 eV, lo que correspondería a una longitud de onda de 460 nm.
- Este *bandgap* es lo suficientemente grande como para compensar el carácter endotérmico de la reacción de desdoblamiento del agua, que normalmente requiere 4 fotones con una energía media de 1.23 eV.
- El  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  presenta una microestructura adecuada, con terminaciones superficiales con defectos y con átomos de nitrógeno para la localización de electrones o para el anclaje de sitios activos.
- Tanto el HOMO como el LUMO abarcan los potenciales de oxidación y reducción del agua, es decir, la ausencia de electrón o "hueco" en el HOMO es suficientemente reactiva como para oxidar el agua a oxígeno, mientras que el electrón en el LUMO tiene suficiente potencial de reducción como para reducir el agua a hidrógeno.

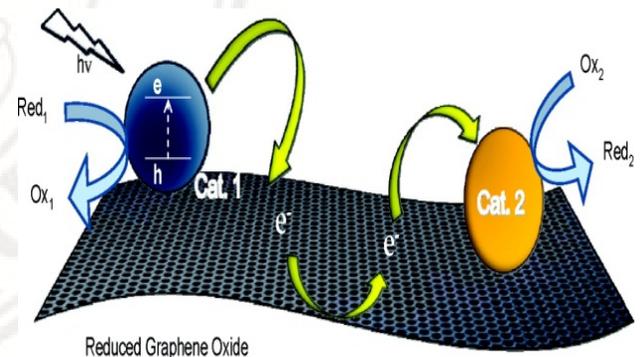


# g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> COMO FOTOCATALIZADOR PARA DESDOBLAMIENTO DE AGUA (II)

- El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como catalizador presenta actividad para la reducción de agua a H<sub>2</sub> o la oxidación de agua a O<sub>2</sub> en presencia de un donador o aceptador de electrones sacrificial, incluso sin la presencia de metales nobles como co-catalizadores.
- Mejoras de la eficiencia mediante modificación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro:



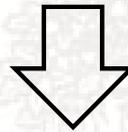
Modificación	Factor de mejora de la eficiencia
Modificación de la textura (mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ) + Pt	8.3 - 13
Nanopartículas de plata	11.3
Dopado con flúor	2.7
Funcionalización con ácido barbitúrico	4.5
Dopado con azufre	7.3-8
Dopado con grafeno	3.07



- Otras opciones incluyen el uso de nanopartículas de Au, Pd, Ru, RuO<sub>2</sub>, ácido tantálico, MgPc, etc. alcanzándose eficiencias cuánticas superiores al 5.6%.

# ABORDANDO EL PROBLEMA

- El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es el alótropo más estable en condiciones ambientales. Es innecesario centrarse en los materiales perfectamente cristalinos: el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> polimérico y con defectos, ha resultado ser mucho más activo en los experimentos catalíticos.
- La adquisición de datos precisos más allá de la estequiometría y la composición sigue siendo difícil de alcanzar debido a la baja cristalinidad y alto grado de desorden de los materiales sintetizados.
- Carencia de rutas sintéticas que permitan alcanzar rendimientos altos, pese al gran número de precursores estudiados: dicianamida, melamina, urea, tiourea...



## *Nueva ruta de síntesis propuesta:*

- Obtención del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por calentamiento entre 450°C y 700°C, en flujo de N<sub>2</sub>, de cianurato de melamina tratado con ácidos sulfúrico o selenioso como catalizadores.
- El cianurato de melamina, que es el aducto de melamina y ácido úrico, con uniones por enlace de hidrógeno, cristaliza en capas tipo grafito.
- La función del azufre (al igual que ocurre para el selenio) es mediar la condensación/polimerización del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, no la de doparlo/modificarlo

# RENDIMIENTOS DE REACCIÓN

- Pese a que los rendimientos de reacción disminuyan considerablemente al aumentar la temperatura, los valores obtenidos a 650°C son superiores al 20% y son mayores a los obtenidos a partir de otros precursores en la literatura → queda demostrada la idoneidad del producto de partida seleccionado y la bondad del procedimiento desarrollado.
- Los rendimientos al elevar la temperatura aumentan considerablemente al realizar la condensación en presencia de azufre o selenio.



Materials Chemistry and Physics

Volume 130, Issue 3, 1 November 2011, Pages 1094–1102



## Synthesis of graphitic carbon nitride by reaction of melamine and uric acid

Roberto C. Dante , Pablo Martín-Ramos , Adriana Correa-Guimaraes , Jesús Martín-Gil



Journal of Solid State Chemistry

Volume 201, May 2013, Pages 153–163



## Synthesis of crumpled nanosheets of polymeric carbon nitride from melamine cyanurate

Roberto C. Dante<sup>a</sup> , Pablo Martín-Ramos<sup>a</sup>, F.M. Sánchez-Arévalo<sup>b</sup>, L. Huerta<sup>b</sup>, M. Bizarro<sup>b</sup>, Luis M. Navas-Gracia<sup>a</sup>, Jesús Martín-Gil<sup>a</sup>

Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics

Volume 52, Issue 4, 2013

Seleccionar idioma | ▼

[Translator disclaimer](#)



## Polymeric Carbon Nitride Nanosheets

DOI: 10.1080/00222348.2012.716336

Roberto C. Dante<sup>a</sup>, Pablo Martín-Ramos<sup>a</sup>, Luis M. Navas-Gracia<sup>a</sup>, Francisco M. Sánchez-Arévalo<sup>b</sup> & Jesús Martín-Gil<sup>a</sup>  
pages 623-631

Preview

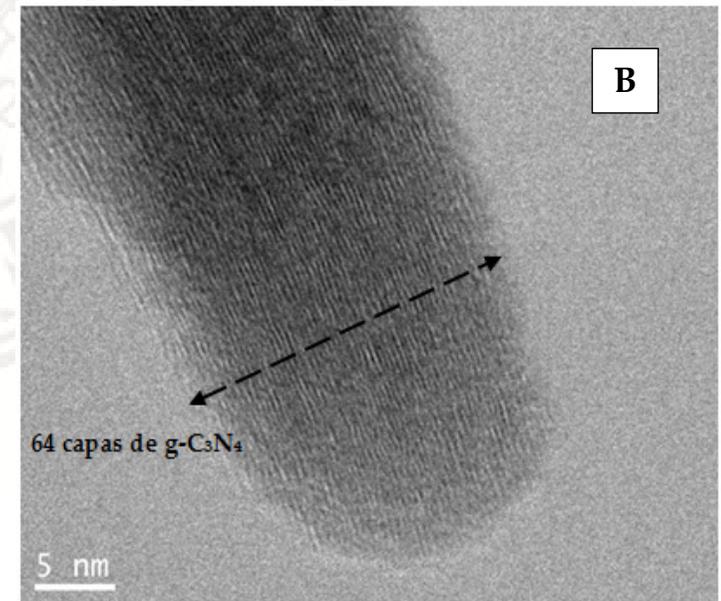
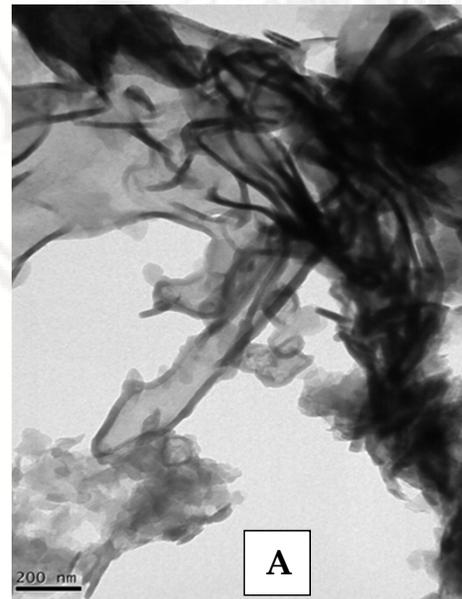
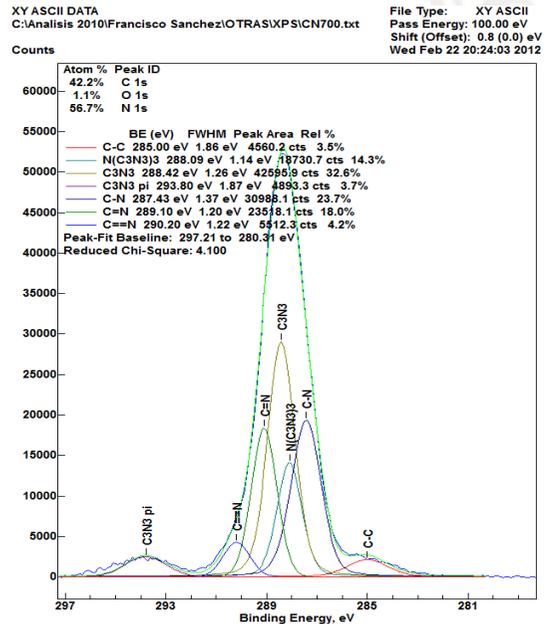
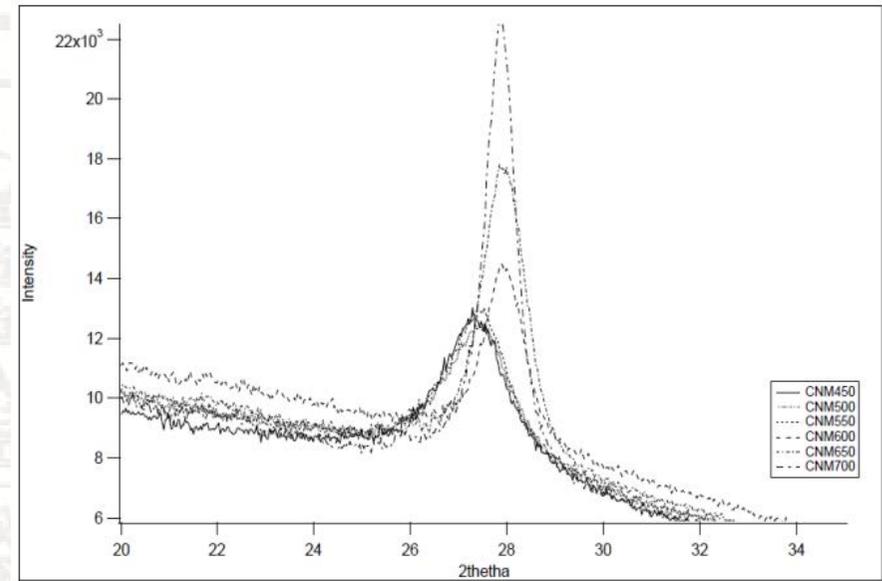
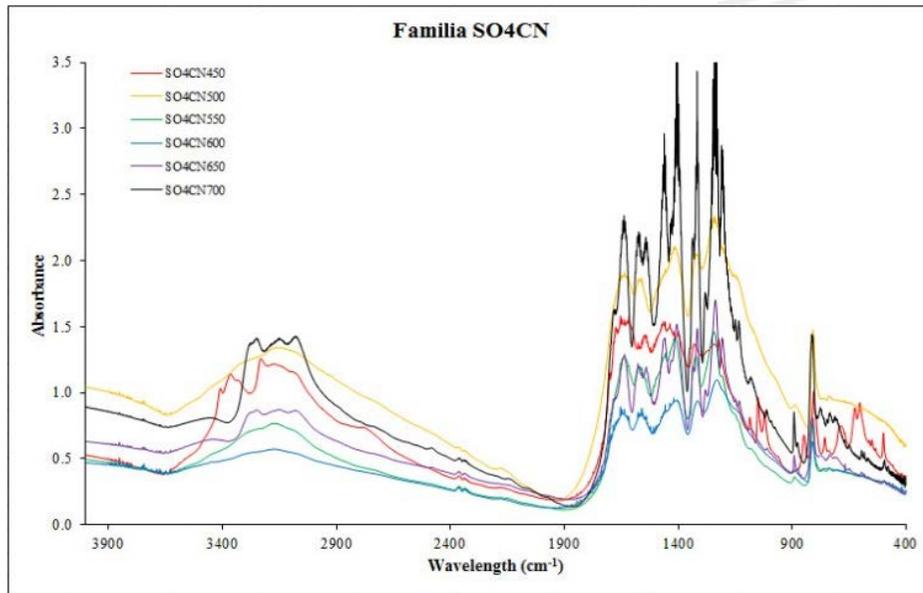
[Access options](#)

Patente: “Proceso de producción de nitruro de carbono polimérico en nanohojas”

Titular: Universidad de Valladolid

Nº solicitud: P 201330569 (X)

# CARACTERIZACIÓN DE LOS NUEVOS MATERIALES



# OBJETIVOS DEL PROYECTO

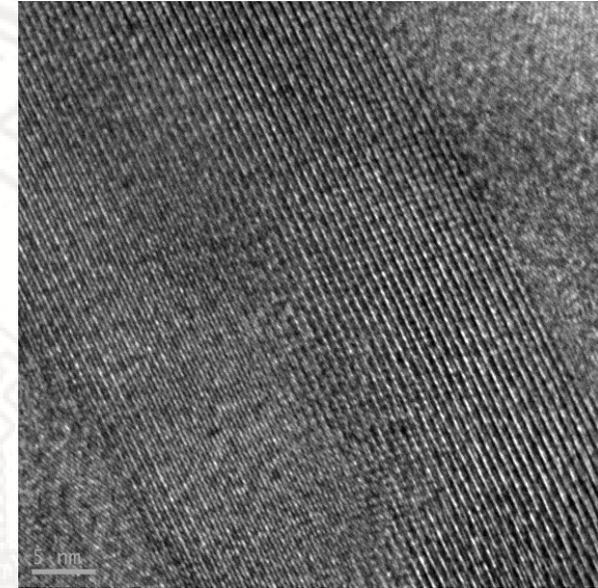
## *Objetivos específicos:*

- Ensayar *composites* de nitruros de carbono dopados con grafeno en distintas proporciones hasta determinar un contenido en grafeno óptimo en cuanto a su actividad fotocatalítica para esta aplicación, toda vez que el dopado del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en nuestros estudios preliminares va asociado a un aumento de la opacidad y de la dispersión de la luz, que a su vez conllevan una disminución de la cantidad de irradiación que atraviesa la solución con el fotocatalizador en suspensión, en concordancia con otros estudios sobre *composites* grafeno/TiO<sub>2</sub>, por ejemplo.
- Evaluación de la idoneidad de incorporar un segundo co-catalizador. Este objetivo se concreta en ensayos de co-dopado con Ru, Rh, Pd, Ir, Pt y Au, si bien no se descarta la posibilidad de recurrir a pigmentos/colorantes adsorbidos para extender la fotorrespuesta del nitruro de carbono en la región visible del espectro.
- Dar continuidad a los esfuerzos de selección de agentes de activación que permitan, además de alcanzar rendimientos de reacción viables para la utilización del producto a escala industrial, modificar la textura, las propiedades ópticas y electrónicas, y la capacidad de fotorreducción y fotooxidación, a fin de lograr la fotólisis del agua a una tasa moderada incluso sin la ayuda de cofactores.

# PREPARACIÓN DE *COMPOSITES* g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:GRAFENO

## (1) *Dopado del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con grafeno obtenido separadamente a partir de coque y/o brea*

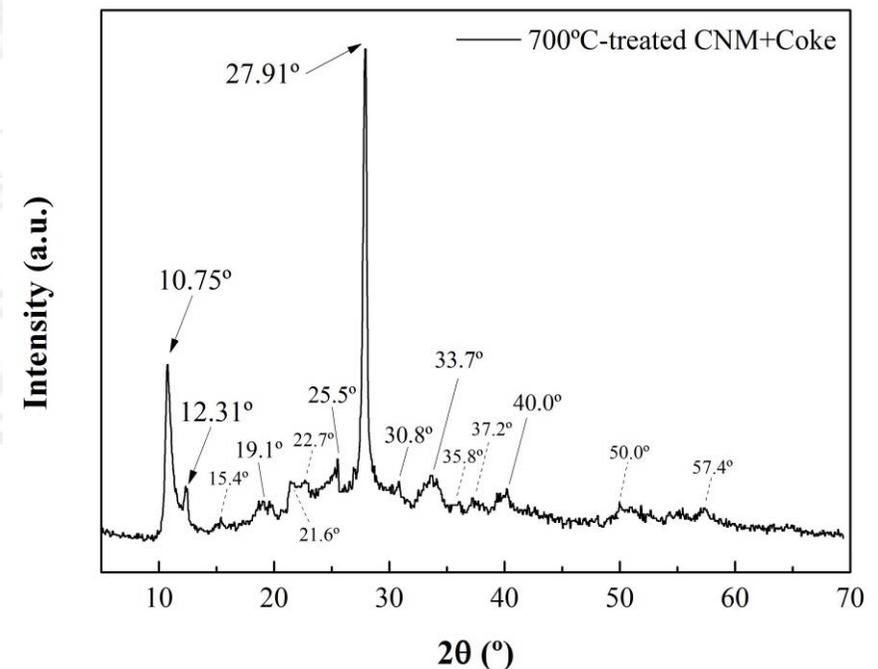
- Obtención de óxido de grafeno (GrO) por un procedimiento basado en el método de Pramanik, y posterior reducción del mismo con hidracina.
- Calidad equivalente a la del obtenido vía método de Hummers en el INCAR-CSIC.



[C. Botas *et al.*, *Carbon*, 2013, *In press*. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.009]

## (2) *Producción directa de los composites*

- Aprovechamiento del tratamiento térmico para llevar a cabo el proceso de polimerización-condensación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y la reducción térmica del óxido de grafeno de forma simultánea.





---

Universidad de Valladolid

uvva

www.uvva.es