



UNIVERSIDAD DE VALLADOLID

ESCUELA TÉCNICA SUPERIOR  
DE INGENIERÍAS AGRARIAS



PROYECTO FIN DE MÁSTER  
MÁSTER EN DESARROLLO AGROFORESTAL

NITRUROS DE CARBONO  
GRAFÉNICOS COMO CATALIZADORES  
PARA LA DESCOMPOSICIÓN DE AGUA  
Y TÓXICOS AMBIENTALES

---

**AUTOR:** Pablo Martín Ramos  
**DIRECTORES:** Dr. Salvador Hernández Navarro  
Dr. Jesús Martín Gil  
Julio 2012

**TITULO:** NITRUROS DE CARBONO GRAFÉNICOS COMO CATALIZADORES PARA LA DESCOMPOSICIÓN DE AGUA Y TÓXICOS AMBIENTALES

**AUTOR:** Pablo Martín Ramos

**DIRECTORES:** Dr. Salvador Hernández Navarro  
Dr. Jesús Martín Gil

**DEPARTAMENTO:** Departamento de Ingeniería Agrícola y Forestal

### **Miembros del Tribunal**

**PRESIDENTE:** Prof. D.

**SECRETARIO:** Prof. D.

**VOCAL:** Prof. D.

**FECHA DE LECTURA:** 02/07/2012

**CALIFICACIÓN:**

### **RESUMEN DEL PROYECTO**

Se ha desarrollado un nuevo procedimiento de síntesis de nitruros de carbono poliméricos texturizados que incluyen láminas similares al grafeno y presentan un comportamiento propio de un semiconductor de banda prohibida intermedia. El estudio de la estructura y propiedades de tres familias de estos nuevos materiales, llevado a cabo por espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X, análisis térmico (TG, DTA y DSC), espectroscopía XPS y UV-vis de reflectancia difusa, y microscopía electrónica de transmisión, ha conducido a reconocer, con carácter inequívoco, la existencia de formaciones poliméricas tipo “melón”, altamente sugestivas de proporcionar comportamientos catalíticos potenciados. A fin de comprobar tales aplicaciones, se han realizado ensayos de descomposición fotocatalítica del agua y de descomposición catalítica de tóxicos ambientales, obteniendo resultados prometedores.

### **ABSTRACT**

We have been developed a new method for the synthesis of polymeric carbon nitrides which consist of sheets analogous to graphene ones and which exhibit an intermediate bandgap semiconductor behavior. The study of the structure and properties of three families of these new materials, carried out by infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermal analysis (TG, DTA and DSC), XPS and UV-vis diffuse reflectance spectroscopy, and transmission electron microscopy, has led us to recognize, in an unequivocal way, the existence of melon-like polymer formations which are liable to showing enhanced catalytic behavior. In order to assess the suitability of these novel materials for such applications, we have been conducted tests on photocatalytic water-splitting and catalytic decomposition of toxics, with promising results.

**PALABRAS CLAVE:** nitruro de carbono, melón, cianurato de melamina, fotocatalisis, generación de hidrógeno, degradación de contaminantes.

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Dr. Salvador Hernández Navarro, por aceptar la tutoría del presente Proyecto Fin de Máster y dirigir su realización.

Al Prof. Dr. Jesús Martín Gil, co-director del Proyecto, por su juicio crítico sobre los resultados.

Al Dr. Roberto Dante, experto en materiales grafénicos, por su continuo asesoramiento.

A las Profesoras Dras. Ana Maria Tinoco de Matos Beja, Manuela Ramos Marques da Silva y Maria Ermelinda da Silva Eusébio, del Centro de Estudos de Materiais por Difracção de Raios-X (CEMDRX) y del Departamento de Química de la Universidad de Coímbra, por la extraordinaria acogida que me han dispensado y por su ayuda en la caracterización estructural de los materiales.

Al Dr. Manuel Avella, de la Unidad de Microscopía Electrónica Avanzada del Parque Científico de la Universidad de Valladolid, por su valioso apoyo con las técnicas SEM y TEM.

A los Dres. Francisco Manuel Sánchez Arévalo, Lázaro Huerta Arcos y Monserrat Bizarro Sordo, del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, por el registro y discusión de los espectros XPS y UV-vis de reflectancia difusa.

A los Profesores Dres. Luís Manuel Navas Gracia y Mercedes Sánchez Bascones, del Departamento de Ingeniería Agrícola y Forestal de la Universidad de Valladolid, por las facilidades ofrecidas para la realización de los ensayos de degradación de contaminantes.

# CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. PARTE TEÓRICA: ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO SOBRE PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS NITRUROS DE CARBONO GRAFÍTICOS .....	3
2.1. Introducción.....	3
2.2. Resumen de la historia del desarrollo de los nitruros de carbono grafiticos .....	4
2.3. Propiedades del nitruro de carbono .....	7
2.3.1. Estabilidad térmica .....	7
2.3.2. Estabilidad química .....	8
2.3.3. Propiedades ópticas y fotoelectroquímicas.....	8
2.4. Modificaciones del nitruro de carbono .....	10
2.4.1. Modificaciones de la textura del nitruro de carbono .....	10
2.4.1.1. Síntesis de nitruro de carbono mesoporoso por técnicas de nanocasting (nanovaciado) .....	10
2.4.1.2. Síntesis de nitruro de carbono mesoporoso utilizando “soft templates” (patrones blandos) .....	11
2.4.1.3. Enfoques alternativos para la modificación de la textura basados en condensación en presencia de azufre .....	12
2.4.2. Funcionalización química del nitruro de carbono.....	13
2.4.2.1. Post-funcionalización .....	13
2.4.2.2. Síntesis in-situ de nitruro de carbono modificado .....	14
2.4.3. Materiales compuestos grafeno/g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	18
2.5. Aplicaciones del nitruro de carbono .....	21
2.5.1. El nitruro de carbono como fotocatalizador para desdoblamiento del agua .	21
2.5.2. El nitruro de carbono como catalizador para reacciones de oxidación .....	28
2.5.2.1. Oxidación de alcanos.....	28
2.5.2.2. Oxidación de olefinas .....	30
2.5.2.3. Oxidación de alcoholes.....	31
2.5.2.4. Oxidación de heteroátomos.....	31
2.5.2.5. Degradación de contaminantes.....	32
2.5.3. Aplicaciones en reacciones de hidrogenación.....	33
2.5.4. Aplicaciones como un catalizador básico .....	35
2.5.5. Aplicaciones en descomposición de óxidos de nitrógeno .....	35
2.5.6. Activación de enlaces $\pi$ y sistemas aromáticos .....	36
2.6. El C <sub>x</sub> N <sub>y</sub> , más allá del C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> .....	37
2.7. Conclusiones parciales y perspectivas.....	39

3.	PARTE EXPERIMENTAL: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE NUEVOS NITRUROS DE CARBONO GRAFÉNICOS .....	40
3.1.	Material y métodos.....	40
3.1.1.	<i>Síntesis</i> .....	40
3.1.2.	<i>Rendimientos de reacción</i> .....	45
3.1.3.	<i>Instrumentación</i> .....	46
3.2.	Resultados y discusión.....	51
3.2.1.	<i>Análisis elemental</i> .....	51
3.2.2.	<i>Espectros FTIR</i> .....	53
3.2.3.	<i>Difractogramas XRD</i> .....	60
3.2.4.	<i>Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)</i> .....	65
3.2.5.	<i>Análisis térmico (TG, DTA y DSC)</i> .....	68
3.2.6.	<i>Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa</i> .....	71
3.2.7.	<i>TEM</i> .....	74
3.3.	Viabilidad de los nuevos materiales.....	75
3.3.1.	<i>Ensayo para la generación de hidrógeno mediante la descomposición fotocatalítica de agua empleando nitruros de carbono grafénicos</i> .....	75
3.3.2.	<i>Ensayo de degradación de contaminantes</i> .....	78
3.3.2.1.	Ensayos con naranja de metilo .....	78
3.3.2.2.	Ensayos con rodamina B.....	80
4.	CONCLUSIONES .....	83
5.	BIBLIOGRAFÍA.....	84

# 1. INTRODUCCIÓN

Las crecientes necesidades energéticas a nivel global y los problemas medioambientales asociados se encuentran entre los mayores retos a los que se enfrenta la comunidad científica en este s. XXI. La tasa mundial de uso de energía se ha calculado que aumentará de su nivel actual de aproximadamente 15 TW a 27 TW para el año 2050, pudiendo alcanzar los 43 TW para el año 2100.

Los problemas de cambio climático generados por la combustión de combustibles fósiles requieren políticas y 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. Cada año, la Tierra recibe energía solar a una tasa superior a 120000 TW, más de 10000 veces la demanda energética actual. Las células fotovoltaicas transforman esa energía solar en electricidad para su uso o almacenamiento en baterías, pero este enfoque tiene desventajas asociadas bien conocidas.

Una opción más eficiente es la conversión directa de la luz solar en combustible, lo que habitualmente se denominan *combustibles solares*, que involucra la transformación de energía solar a energía almacenada en forma de enlaces químicos con ayuda de un fotocatalizador artificial, replicando así la función fotosintética. De este modo, se posibilita un almacenamiento de energía con alta densidad y tiempo de vida que hace que los combustibles solares, y en especial el hidrógeno, representen el futuro de las energías renovables.

Desde el descubrimiento de la capacidad del dióxido de titanio para el desdoblamiento del agua, realizado en 1972 por Fujishima y Honda, la mayor parte de la investigación relativa a la fotosíntesis artificial se ha centrado en este material a cuenta de sus ventajas de precio y estabilidad y pese a sus importantes limitaciones en términos de eficiencia.

Otro material ensayado con distinto éxito es el disiliciuro de titanio, objeto de investigación por el autor de esta Memoria durante el curso 2009-2010 en la SDSU (San Diego, California, EEUU), como parte de los requisitos para satisfacer la suficiencia investigadora, en un proyecto financiado por la Fundación Caja Madrid.

Simultáneamente, 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, reactivaba una línea de investigación que el primero había iniciado en el año 1995 (lo que condujo a varios artículos de muy alto impacto y patentes), centrada en el material objeto del presente Proyecto: el nitruro de carbono.

Los materiales poliméricos de nitruro de carbono grafitico/grafénico (por simplicidad,  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) han sido objeto de gran atención a nivel internacional, en los últimos 5 años, principalmente debido a sus similitudes con el grafeno. Son materiales formados únicamente por los elementos carbono, nitrógeno y un contenido residual de hidrógeno. A diferencia del grafeno, el  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  es un semiconductor banda prohibida (*bandgap*) intermedia y esta propiedad le confiere un enorme potencial como fotocatalizador y como catalizador químico para una amplia variedad de aplicaciones.

En la presente Memoria se examinan las relaciones estructura-funcionalidad para los diversos polímeros que presenta el compuesto y, en especial, las posibilidades de modificación de las posiciones de las bandas y el *bandgap* (a través del dopado y la copolimerización) para conseguir una adecuada texturización y la consiguiente transformación en un eficiente catalizador heterogéneo. El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y sus modificaciones tienen una elevada estabilidad y pueden catalizar reacciones tan importantes como la descomposición del agua, las de oxidación suave de alta selectividad y las de hidrogenación superactivas. Asimismo, al ser un fotocatalizador no metálico, el nitruro de carbono permite la funcionalización y por lo tanto, es adecuado para aplicaciones de conversión de biomasa y otras propias de la llamada Química Verde.

Finalmente, es preciso constatar que, pese a la considerable carga de Ciencia de Materiales asociada a toda investigación interdisciplinar que involucra nuevos materiales, los desarrollos metodológicos de este Proyecto y especialmente sus aplicaciones, se inscriben ampliamente en los contemplados como propios de la asignatura *Nuevas Tecnologías para el Desarrollo Agroforestal*. Es por ello, que han sido considerados idóneos para su presentación como Proyecto Fin de Máster en el Máster Oficial en Desarrollo Agroforestal cursado en el presente año académico 2011-2012.

## 2. PARTE TEÓRICA: ESTADO ACTUAL DEL CONOCIMIENTO SOBRE PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LOS NITRUROS DE CARBONO GRAFÍTICOS

### 2.1. Introducción

La química verde o sostenible se centra en el diseño de procesos químicos que minimicen el impacto ambiental y tiene por objeto reducir y prevenir la contaminación en su origen. La optimización de procesos químicos ya existentes junto con el desarrollo de procesos novedosos y respetuosos con el medio ambiente, dependen en gran medida del desarrollo de la química sostenible moderna. Los catalizadores sólidos heterogéneos son convenientes para recuperar y reciclar catalizadores de medios de reacción, lo que lleva a una mejora de las etapas de procesado, procesos más rentables desde el punto de vista económico y una fabricación más compatible con el medio ambiente. Los materiales inorgánicos tradicionales se ven limitados por la naturaleza de sus sitios activos y por ende, el ámbito de sus aplicaciones resulta reducido. Los catalizadores poliméricos orgánicos, o los soportes catalíticos orgánicos, tienen la ventaja de ser mucho más flexibles de cara a su optimización aunque normalmente adolecen de problemas de *swelling* (hinchazón, aumento de volumen) y de estabilidad. Un inconveniente añadido es la tolerancia del centro catalítico frente a grupos funcionales orgánicos. Mientras que los catalizadores tradicionales han sido optimizados para el procesado de hidrocarburos, los futuros esquemas de conversión basados en biomasa requieren claramente ser inertes frente a los grupos funcionales más sencillos, como OH, NH<sub>2</sub>, COOH, y agua. Un catalizador heterogéneo altamente activo que cumpla estos requisitos abriría la puerta a un cambio de paradigma, de ahí el gran interés de la comunidad investigadora en su consecución.

Una opción muy interesante –al menos como punto de partida– son los nitruros de carbono poliméricos. Estrictamente, no son compuestos novedosos y presumiblemente uno de los polímeros más antiguos que se han referido en la literatura científica es el denominado “*melón*”, descrito en 1834 por Liebig [1], pero que bien pudo haber sido preparado anteriormente por Berzelius. Una discusión detallada de los procedimientos sintéticos de esta especie química es recogida más adelante. No obstante, es interesante resaltar aquí que este semiconductor polimérico está compuesto principalmente de C y N, y su química orgánica permite modificar su reactividad sin tener que cambiar demasiado su composición global. De hecho, los artículos sobre cómo enfocar la síntesis de las diferentes modificaciones del nitruro de carbono y la elucidación de la composición y estructura de estos materiales aparecen en gran número en la bibliografía [2] [3] [4]. Sus aplicaciones potenciales en conversión de energía [5] [6], almacenamiento de hidrógeno [7] [8] [9] y dióxido de carbono [10], purificación de aguas contaminadas [11], células solares [12] [13] [14], sensores de humedad y de gases [15] [16], etc. también han sido suficientemente referenciadas.

El denominado g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es el alótropo más estable del nitruro de carbono y ha sido objeto de gran atención en los últimos 5-6 años [17] [18] [19] [20] [21]. La *topología marco* identificada en el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> supuestamente es una poli(tri-*s*-triazina) con puentes de N, rica en defectos. Como el anillo de la *s*-triazina (C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>) es aromático, es de esperar que

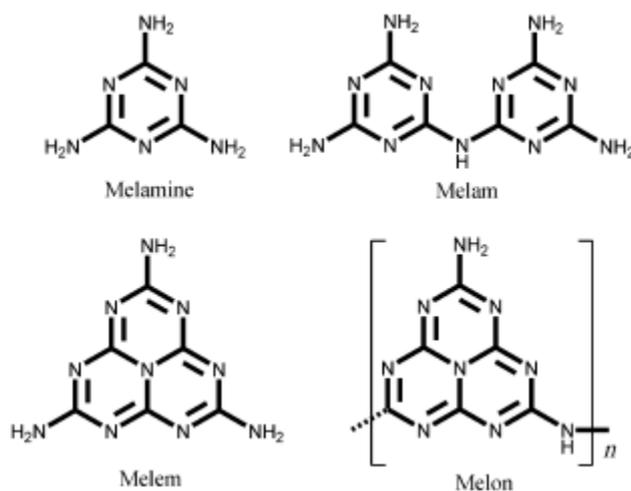
un polímero bidimensional conjugado de *s*-triazina tiende a formar capas planas  $\pi$ -conjugadas como las del grafito, como se ha confirmado por los patrones de difracción de rayos x (XRD) y mediante SEM y TEM [22] [23] [24] [25]. Por otra parte, el alto grado de condensación del anillo de tris-*s*-triazina hace que el polímero sea muy estable frente a ataques térmicos (hasta 600°C en aire) y químicos (por ejemplo ácidos, bases y disolventes orgánicos). Estas características, unidas a las de su peculiar estructura electrónica, propia de un semiconductor indirecto de banda prohibida intermedia [17] [26] [27], resultan prometedoras en Química sostenible para aplicaciones como catalizador heterogéneo multifuncional libre de metales. De hecho, se presta a una utilización ventajosa en procesos como la oxidación de hidrocarburos [18] [28] o el desdoblamiento de agua [25] [29] [30].

Curiosamente, muchos complejos inorgánicos o metales pueden ser incorporados a la estructura matriz del *g*-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, proporcionando una forma sencilla de ajustar con precisión su estructura y, si se desea, su reactividad. Tales procedimientos han sido ya ampliamente utilizados para controlar el rendimiento de este nitruro de carbono, encontrándose entre ellos la protonación [31] y el dopado con boro [28], flúor [25] o azufre [32] [33]. La introducción de átomos o grupos funcionales en la matriz (e incluso en la superficie del nitruro de carbono) indudablemente han logrado mejorar su comportamiento y ampliar su rango de aplicaciones.

Aunque existen varios *reviews* centrados en la síntesis y propiedades del nitruro de carbono grafítico [5] [17] [34], una revisión del estado del arte sobre su papel como catalizador sigue pendiente. En esta Memoria comenzaremos por presentar una breve introducción a la química general y las propiedades de este nitruro de carbono, para después pasar a discutir los recientes avances en su modificación y sus aplicaciones en química verde.

## **2.2. Resumen de la historia del desarrollo de los nitruros de carbono grafíticos**

Como se ha mencionado anteriormente, la historia de los nitruros de carbono y sus precursores puede remontarse a la época de Berzelius y Liebig en 1834 [1] (Esquema 1). Una mayor comprensión de la estructura de estos compuestos se alcanzó ya en 1922 por parte de Franklin, que introdujo el concepto de “nitruro de carbono” (C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) y sugirió que podría obtenerse como el producto final de la desaminación de la serie de ácidos amonio-carbónicos por calentamiento del *melón* [35]. Pauling y Sturdivant fueron los primeros en proponer una unidad de tri-*s*-triazina coplanar como el patrón estructural básico de estos derivados poliméricos en 1937 [36]. Posteriormente, Redemann y Lucas indicaron que hay una semejanza formal entre el *melón* y el grafito en tanto en cuanto sus moléculas son infinitamente grandes y planas. Dedujeron que el nitruro de carbono de Franklin se cierra en un producto de condensación compacto con 21 moléculas de 2,5,8-triamino-tris-*s*-triazina, C<sub>126</sub>H<sub>21</sub>N<sub>175</sub> [37]. Partiendo de estos resultados, se dedujo que no puede asignarse una sola estructura al *melón*, y que probablemente se trate más bien de una mezcla de polímeros de diferente tamaño y arquitectura.

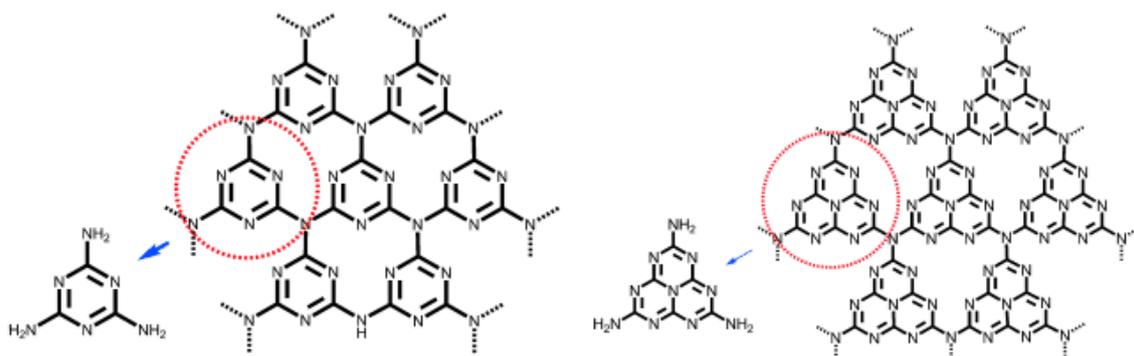


**Esquema 1. Materiales con carbono y nitrógeno obtenidos por la termólisis del tiocianato de mercurio(II), conforme a la descripción de Liebig [1].**

Los nitruros de carbono basados en *melón*, mencionados anteriormente, han sido mantenidos en el olvido mucho tiempo como especies por confirmar. De hecho, la falta de reactividad química y la baja solubilidad de estos materiales han constituido obstáculos suficientes para interferir la prosecución de su estudio y una justificación de que sus estructuras sigan siendo incompletamente elucidadas. En los años 1990, más de 150 años después de su hallazgo, el interés en estos compuestos resurgió por la predicción teórica de que la fase  $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  con hibridación  $\text{sp}^3$  densa podría tener unos valores de dureza y de módulo de compresibilidad comparables o superiores a los del diamante [38] [39] [40]. Estos resultados motivaron más esfuerzos en el plano experimental para sintetizar y caracterizar el  $\beta$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  [41] [42] [43] [44].

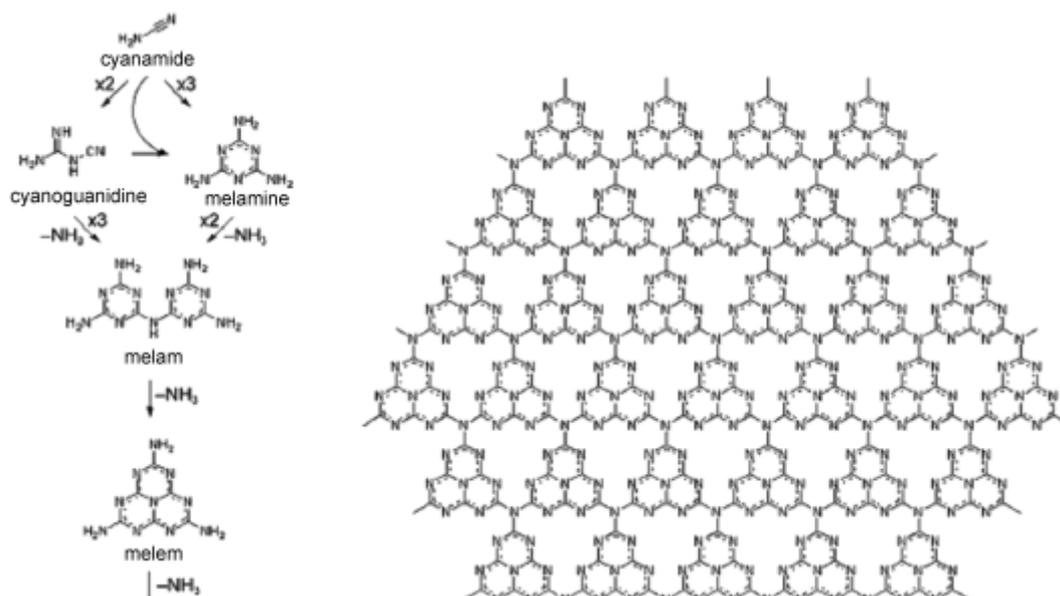
No obstante, resultó que la preparación de fases de nitruro de carbono en forma de monofases con hibridación  $\text{sp}^3$  era de extraordinaria dificultad, por su baja estabilidad termodinámica [45]. Trabajos teóricos posteriores indicaron que el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  es el alótropo más estable en condiciones ambientales [40] [46]. Esto animó la síntesis y caracterización del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  pero ambas tareas no han dejado de ser arduas en tantos cuantos intentos experimentales han sido realizados hasta la fecha [3] [47] [48] [49]. Una descripción muy detallada del desarrollo de las mismas puede encontrarse en los *reviews* de Kroke [5], Antonietti [17], Blinov [34] y Matsumoto [50].

Debido a la carencia de información experimental fidedigna, persiste la discusión sobre la existencia real de un material con la composición ideal  $\text{C}_3\text{N}_4$  y sobre los posibles modelos estructurales para el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ . En analogía a la estructura del grafito, la triazina ( $\text{C}_3\text{N}_3$ ) ha sido propuesta como el bloque constitutivo elemental del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (Esquema 2) [5] [19] [40] [46]. Sin embargo, otro posible bloque básico, los anillos de tri-*s*-triazina (heptazina), que están asociados estructuralmente al hipotético polímero melón [1] [35], se han visto favorecidos en términos energéticos respecto a la modificación basada en triazina [51]. Los anillos de tri-*s*-triazina están interconectados por átomos de nitrógeno trigonales (Esquema 2), y trabajos muy recientes han demostrado que, de hecho, la pirolisis de cianamida, dicianamida o melamina da lugar a la formación del polímero *melón* a partir de unidades *melem* [20] [23] [47] [48] [49] [51] [52] [53] [54], confirmando que este tectón molecular es el patrón de conexión local más estable.



Esquema 2. *s*-triazina (izquierda) y tri-*s*-triazina (derecha) como tectones del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [55].

Hasta la fecha, las vías de condensación de cianamida a dicianamida y posteriormente a melamina y a todos los otros materiales C/N descritos por Liebig se veían como buenas estrategias sintéticas para obtener especies poliméricas con niveles bajos de defectos (Esquema 3). No obstante, desde la perspectiva de la comprensión fundamental de la estructura del material, aun es un reto la síntesis de un nitruro de carbono perfectamente cristalino. Las rutas de síntesis en grandes cantidades basadas en estos compuestos de C/N/H no han dado, pese a los números intentos realizados, la fase deseada, idealmente condensada, cristalina de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, por lo que se acepta en general como un problema predominantemente cinético [17].



Esquema 3. Reacciones de condensación de la cianamida para dar lugar a oligómeros, polímeros y redes extensas [17].

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. Sólo unas pocas excepciones han presentado nitruros de carbono altamente texturizados, pero los resultados siguen siendo objeto de discusión. En el 2001, Komatsu presentó especies altamente cristalinas que se pensó que eran melón de alto peso molecular [53] [54]. Schnick y colaboradores fueron capaces de aislar

e identificar las estructuras cristalinas de los derivados de la heptazina *melem*  $C_6N_7(NH_2)_3$  [48] [56] y *melam*  $[(H_2N)_2(C_3N_3)]_2NH$  [52]. Este trabajo aportó valiosa información en la discusión de los posibles bloques constitutivos del g- $C_3N_4$ ; a la vez que los resultados indicaban que la síntesis de nitruros de carbonos con alto grado de empaquetamiento cristalino no es imposible. En el año 2007, McMillan *et al.* indicaron que la conversión de dicianamida en condiciones de alta presión y temperatura da lugar, de hecho, a una fase imida de nitruro de carbono cristalina,  $C_2N_2(NH)$  [57]. También recientemente, se ha publicado la formación de un nitruro de carbono altamente cristalino por auto-condensación de dicianamida en una sal fundida de cloruro de litio con cloruro de potasio [47].

No obstante, en el contexto actual, es innecesario que nos centremos en los materiales perfectamente cristalinos, puesto que en la mayoría de los experimentos catalíticos el g- $C_3N_4$ , polimérico y con defectos, ha resultado ser mucho más activo. Como en la mayor parte de las catálisis heterogéneas, las terminaciones superficiales y los defectos parecen ser los verdaderos sitios activos, mientras que la perfección cristalina influye en otras propiedades globales, como la estructura grafítica, la estabilidad térmica y química, y la estructura electrónica del semiconductor [17] [34]. Además, la comprensión del nitruro de carbono como un polímero permite la aplicación de diversas herramientas sintéticas, como la copolimerización con tectones similares, diseño de curvatura y nanoestructura, o el uso de *templates* o plantillas para obtener un elevada área específica. En opinión de muchos autores, estos métodos han resultado ser bastante más útiles que la búsqueda del monocristal.

Las aplicaciones potenciales del g- $C_3N_4$  como un semiconductor orgánico en ciencia de materiales y en catálisis no recibieron el reconocimiento merecido hasta el descubrimiento de su aplicabilidad como catalizador libre de metales en 2006 [58] [59]. Estas publicaciones inspiraron numerosos esfuerzos orientados al desarrollo de sus nuevas aplicaciones y hoy, el uso del nitruro de carbono o de sus modificaciones en química verde constituye la vanguardia de la química moderna del nitruro de carbono.

## 2.3. Propiedades del nitruro de carbono

### 2.3.1. Estabilidad térmica

El análisis termogravimétrico (TGA) del g- $C_3N_4$  muestra que este material es extraordinariamente resistente y no-volátil hasta 600°C, incluso en aire. Un profundo pico endotérmico aparece a 630°C, seguido de pérdida completa de peso, lo que indica que la descomposición térmica y evaporación de los fragmentos comienza a esta temperatura. Sellando el nitruro de carbono en ampollas de vidrio y haciendo vacío, Gillan demostró que la sublimación del nitruro de carbono comienza –muy lentamente- a 450°C y que aumenta enormemente a 650°C [60]. La descomposición completa ocurre a 750°C y no deja residuos del material. Esta estabilidad térmica es, sin embargo, una de las más altas para un material orgánico y por ejemplo, resulta superior a las de los polímeros tradicionales a altas temperaturas como las poliamidas y las poliimidas. Es preciso indicar que la estabilidad térmica del nitruro de carbono depende de los distintos métodos de preparación que figuran en la bibliografía [23] [29] [60] [61], lo que puede deberse a los distintos grados de polimerización.

### 2.3.2. Estabilidad química

Como en el caso del grafito, el apilamiento con interacciones de van der Waals optimizadas entre las capas de nitruro de carbono hacen de este material que resulte insoluble en la mayoría de los disolventes. No se ha detectado solubilidad o reactividad del nitruro de carbono en disolventes convencionales como agua, alcoholes, DMF, THF, dietileter y tolueno [60]. En un ensayo para evaluar la estabilidad y durabilidad del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en un disolvente orgánico, se dispersó polvo de nitruro de carbono en diversos medios (agua, acetona, etanol, piridina, acetonitrilo, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, DMF, ácido acético glacial y solución acuosa 0.1M de NaOH) durante 30 días. Trascurrido este tiempo y tras secado de las muestras a 80°C durante 10 horas, se registraron sus espectros IR para compararlos con el del nitruro de carbono recién sintetizado. El espectro IR de las muestras tratadas no cambió respecto al de partida. Existen dos excepciones: el tratamiento de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en hidróxidos de metales alcalinos fundidos da lugar a una *hidroxolisis* de la estructura y el tratamiento en ácidos concentrados da lugar a la formación de una dispersión coloidal que, no obstante, es totalmente reversible [31].

### 2.3.3. Propiedades ópticas y fotoelectroquímicas

Las propiedades ópticas del nitruro de carbono han sido investigadas por absorción en el UV/vis y a través de experimentos de fotoluminiscencia. En concordancia con los cálculos teóricos, el nitruro de carbono polimérico es un semiconductor típico con una banda prohibida o *bandgap* de hasta 5 eV, en función de las variantes estructurales o adátomos [62]. El nitruro de carbono normal muestra el espectro de absorción típico de un semiconductor orgánico, con una absorción fuerte en aproximadamente 420 nm (Figura 1a). Esto es coherente con su color amarillento, como ya ha sido referido por otros autores [17] [27] [63].

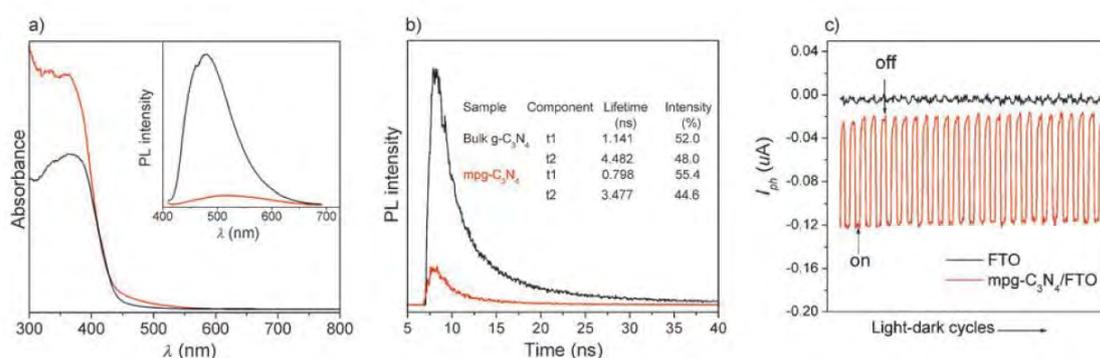


Figura 1. (a) Espectro de absorción por reflectancia difusa y espectro de fotoluminiscencia (detalle) para nitruros de carbono tras excitación a 420 nm; (b) espectros de fotoluminiscencia frente a tiempo, monitorizados a 525 nm bajo excitación a 420 nm a 298K para g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (negro) y mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (rojo); (c) respuesta periódica (encendido/apagado) de la fotocorriente  $I_{ph}$  de un electrodo de mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M bajo un voltaje nulo en una celda electroquímica con dos electrodos [64].

Es preciso indicar que el método de preparación, incluyendo los precursores utilizados y la temperatura de condensación, tienen un ligero efecto sobre los límites de absorción del nitruro de carbono, lo que puede deberse a la diferente estructura local, empaquetamiento, y defectos formados durante la preparación o los procesos de modificación [27] [29]. Por ejemplo, algunas modificaciones del nitruro de carbono llevan a un corrimiento del límite de absorción hacia la región azul del espectro (como la protonación [31] o el dopado con azufre [32]) y otras hacia el rojo (dopado con boro o con flúor [25], copolimerización con ácido barbitúrico [65], amidación con dianhídrido piromelítico [66], etc.).

Se han documentado varias especies fotoluminiscentes y algunas presentan emisión en el azul. Parece que el espectro de fotoluminiscencia depende sensiblemente del grado de condensación y del empaquetamiento entre capas [17] [48] [63]. Generalmente, el nitruro de carbono polimérico ordinario muestra una fuerte emisión fotoluminiscente en el azul a temperatura ambiente. La luminiscencia se observa en un rango amplio (430-550 nm), con un máximo en torno a 470 nm.

Su adecuada estructura de bandas también convierte al nitruro de carbono en candidato prometedor para sistemas de conversión de energía solar, como células electroquímicas (Figura 2) [13]. De hecho, se observa fotocorriente incluso en el caso de *bulk* g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bajo iluminación de luz visible ( $\lambda > 420$  nm) [13] [18] [65]. La elevada estabilidad química y térmica del nitruro de carbono hace que las celdas electroquímicas sean estables en atmósfera de oxígeno. Además, la estructura de bandas del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puede ajustarse por modificaciones en la nanomorfología o mediante dopado, lo que permite aumentar la fotocorriente (Figura 2). Por ejemplo, el nitruro de carbono mesoporoso (mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) puede mejorar la capacidad de absorción de luz gracias a su mayor superficie y a múltiples efectos de dispersión de Rayleigh (*scattering*), y por tanto se logra un aumento en la corriente fotogenerada [64]. Otras modificaciones, como el dopado o la protonación, también mejoran la fotocorriente [13] [18] [65].

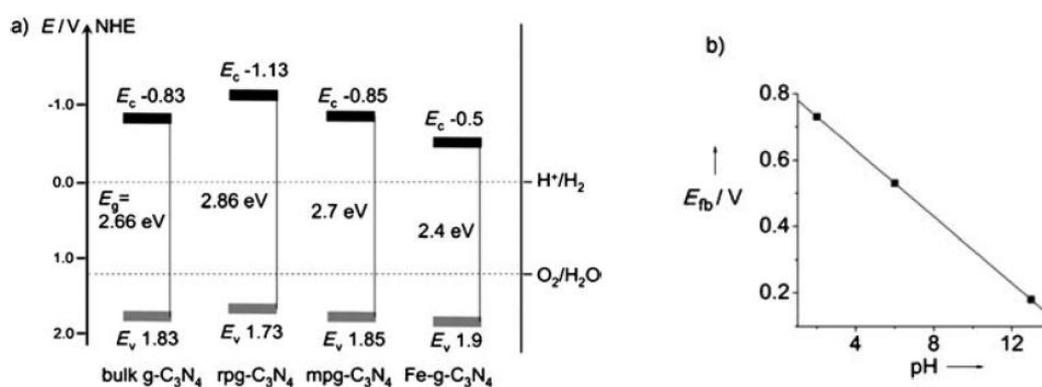


Figura 2. Estructura de bandas para diferentes tipos de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. (a) HOMO y LUMO; (b) correlación del potencial de banda plana (vs. E<sup>0</sup>, electrodo normal de hidrógeno o NHE) del mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> frente a pH en una solución acuosa 0.1M de KCl [55].

Debe constatar que, aunque la modificación del nitruro de carbono mejora la fotocorriente, a fecha de hoy las corrientes obtenidas son aun bastante bajas a causa de defectos en los límites de grano y a la incapacidad de sintetizar dominios mayores con

los esquemas sintéticos actuales. Considerando distintas modificaciones para propósitos específicos de nitruros de carbono y haciendo uso de la rica química del carbono y del nitrógeno disponible, resulta razonable pensar que este problema puede ser resuelto en un futuro cercano si persiste la investigación enfocada en estos aspectos.

## 2.4. Modificaciones del nitruro de carbono

### 2.4.1. Modificaciones de la textura del nitruro de carbono

#### 2.4.1.1. Síntesis de nitruro de carbono mesoporoso por técnicas de nanocasting (nanovaciado)

Los materiales de nitruro de carbono obtenidos directamente por auto-condensación de sus precursores orgánicos se caracterizan por tener una superficie específica muy pequeña, normalmente inferior a  $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Para las aplicaciones de estos materiales como soportes catalíticos, la introducción controlada de una cierta porosidad a escala nano resulta imprescindible para mejorar sus propiedades. El hecho de partir de un precursor líquido y fabricar el material por condensación permite una serie de pasos de procesado que no están disponibles en la química de estado sólido convencional, por ejemplo: impresión, estampado, recubrimiento por rotación (*spin-coating*), *casting* de películas, moldeado, *templating*, extrusión, etc. Para la obtención de valores altos de superficie específica, el nanovaciado o *nanocasting* es la solución más empleada [67].

El primer  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  mesoporoso ( $\text{mpg-C}_3\text{N}_4$ ) se obtuvo por nanocasting/replicación de matrices mesoporosas de sílice, bien conocidas por su uso en la fabricación de nanoestructuras de carbono [22] [68]. En un procedimiento sintético típico, el *template* (plantilla, patrón) de sílice y el precursor orgánico (por ejemplo cianamida) son primero mezclados en solución, luego secados y más tarde calentados a  $550^\circ\text{C}$  durante 4 horas, para asegurar la condensación del precursor en  $\text{C}_3\text{N}_4$  polimérico. La eliminación del *template* de sílice con una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  lleva a la obtención de una réplica de nitruro de carbono como polvo amarillo. Las medidas de XRD e IR revelan la formación de una estructura de nitruro de carbono grafitico en las paredes de los poros. Utilizando este método de "*hard template*", las propiedades morfológicas del nitruro de carbono pueden ser controladas en cierta medida, obteniéndose superficies específicas entre  $86 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y  $439 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  [17] [58]. Nitruros de carbono mesoporosos ordenados con diferentes mesoestructuras han sido también sintetizados utilizando SBA-15 como *hard template* [69] [70].

Otras estrategias abarcan el uso de etilendiamina (EDA) y tetracloruro de carbono (CTC) como precursores [6] [10] [71] [72] [73]. Por ejemplo, Vinu *et al.* refirieron la síntesis de nitruro de carbono mesoporoso utilizando técnicas de nanovaciado a través de una sencilla reacción de polimerización entre CTC y EDA [71] [72]. Aunque los materiales obtenidos presentaban poros ordenados y parámetros de textura controlados, las medidas de difracción de rayos x mostraron que la cristalinidad en las paredes de los poros era baja, y la proporción molar C/N (aproximadamente 5) indicaba la pérdida de la mayor parte del nitrógeno. Proporciones molares similares han sido referidas también por Bian *et al.* utilizando los mismos precursores y *templates* de óxido de aluminio, en la fabricación de nanotubos de "nitruro de carbono" [74].

#### 2.4.1.2. Síntesis de nitruro de carbono mesoporoso utilizando “soft templates” (patrones blandos)

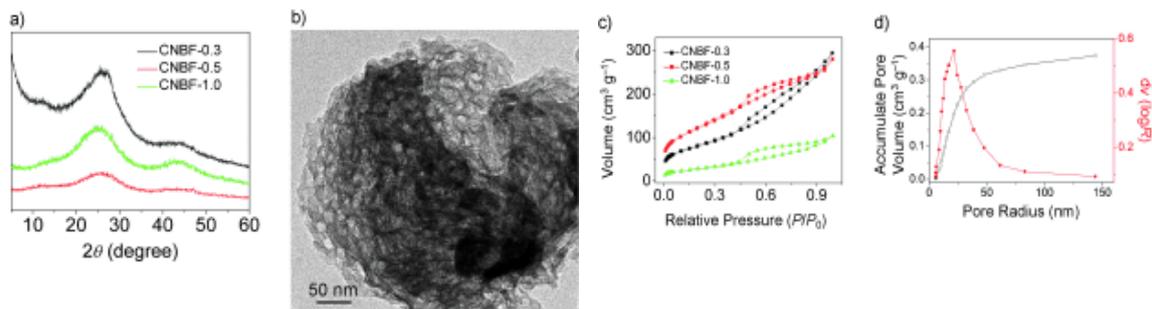
Los métodos de nanovaciado son adecuados como pruebas de concepto (PoC), pero el paso que requiere el ataque con bifluoruro de amonio acuoso ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) o con fluorhídrico (HF) no solo es peligroso y contaminante desde un punto de vista medioambiental, sino que impide la funcionalización posterior. El desarrollo de estrategias fiables y sencillas para la producción de materiales mesoporosos empleando “soft templates” es, por tanto, objeto de creciente interés [75] [76] [77]. Por razones termodinámicas y fisicoquímicas, la preparación de materiales mesoporosos utilizando *soft templates* aún sigue siendo un reto [68].

Introduciendo secuencias de retención en el programa de calentamiento conforme a las temperaturas de descomposición de los surfactantes, se ha sintetizado con éxito  $\text{C}_x\text{N}_y$  utilizando surfactantes o copolímeros anfifílicos como *soft templates*, pero la mayor parte de los experimentos dieron como resultados sistemas con poros cerrados, pues la descomposición prematura del *template* en etapas demasiado tempranas permite el resellado de los poros [78]. El Triton X-100 se cuenta entre las excepciones favorables. En el TEM se observa una textura porosa bien desarrollada que refleja las propiedades geométricas de los agregados supramoleculares originales del Triton X-100, y las isothermas de adsorción de nitrógeno del  $\text{mpg-C}_x\text{N}_y$  así preparado mostraron una superficie específica Brunauer-Emmett-Teller (BET) de  $76 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

Otra de las excepciones es el Pluronic P123, referido muy recientemente por Yan [79], que permite BET superiores a  $90 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  cuando se combina con melamina (proporción en peso melamina/P123 5:1) como precursor. Además de este aumento de superficie específica, el uso de este surfactante conlleva una ampliación del espectro de absorción hasta los 800 nm, pudiendo observarse la actividad catalítica incluso con irradiación a  $\lambda > 700 \text{ nm}$ .

Los líquidos iónicos son otra opción prometedora como *soft-templates* para sólidos de nitruro de carbono [18] [78]. Como nuevo tipo de disolvente iónico, los líquidos iónicos ofrecen algunas propiedades físicas y químicas ventajosas para el *templating* a altas temperaturas, como su elevada estabilidad térmica (en algunos casos por encima de  $400^\circ\text{C}$ ) y su presión de vapor despreciable. De hecho, los líquidos iónicos dan lugar a estructuras nanoporosas con niveles de porosidad aceptables. Por ejemplo, utilizando butilmetilimidazol dicianamida como líquido iónico para el *soft-templating*, se alcanzó una BET de  $81 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  [78]. No obstante, parte de este líquido iónico basado en C,N entra en los materiales durante la condensación como un co-monómero, lo que conduce a materiales de nitruro de carbono dopados con diferentes heteroátomos. Esto puede resultar desfavorable, pero puede también favorecer su rango de aplicaciones, dependiendo de la química específica.

Es digno de mención que, de este modo, ha sido obtenido un nuevo tipo de nitruro de carbono polimérico dopado con boro y flúor, empleando butilmetilimidazol tetrafluoroborato como *soft-template* [18]. Estos materiales de nitruro de carbono dopados presentan excelentes propiedades en cuanto a su textura mesoporosa, con volúmenes y tamaños de sus poros iguales a los de los materiales obtenidos por medio de *hard-templating* referidos anteriormente. Por ejemplo, la muestra CNBF-0.5 presenta una BET de  $444 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  y volumen total de poros de  $0.32 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , con una casi total inexistencia de poros a nivel micro en el material (Figura 3).



**Figura 3.** (a) Patrones de difracción de rayos x (XRD) del CNBF- $r$  (donde  $r$  es la proporción de masa de  $\text{BmimBF}_4/\text{DCDA}$ ) para  $r=0.3$  (negro), 0.5 (rojo) o 1.0 (verde); (b) imagen TEM del CNBF-0.5; (c) isotermas  $\text{N}_2$  de los materiales CNBF; (d) distribuciones de tamaños de poro para el CNBF-0.3 (negro) y el CNBF-0.5 (rojo) [18].

El análisis de las imágenes TEM (Figura 3) confirma la organización de una morfología en forma de colmena en la mesoescala, que presenta una distribución estrecha de los tamaños de poro, también confirmada por los estudios de sorción de  $\text{N}_2$ . Hay que indicar que estos materiales mesoporosos dopados con boro y flúor han demostrado un excelente rendimiento catalítico para la oxidación selectiva del ciclohexano (que se discute más adelante).

#### 2.4.1.3. Enfoques alternativos para la modificación de la textura basados en condensación en presencia de azufre

Un enfoque que no requiere el uso de ningún tipo de *template* para el aumento de la superficie específica ha sido presentado muy recientemente por Zhang *et al.* [80] consiste en la utilización de tiourea ( $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ ) como precursor para la condensación del nitruro de carbono. El azufre en este caso no actúa como dopante, sino que funciona únicamente como mediador en la reacción de condensación/polimerización. Pese a que el material inicialmente presenta una BET de  $18 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (frente a los  $58 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  obtenidos cuando se emplea urea como material de partida [81] [82] [83]), con un tratamiento térmico adecuado a  $650^\circ\text{C}$  –que conlleva una descomposición parcial, controlada, del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$ – se logran BET del orden de  $52 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ .

Un efecto similar se consigue al tratar con ácido sulfúrico la melamina utilizada como precursora del nitruro de carbono [84]. Este tratamiento (que nuestro grupo también ha venido utilizando de forma paralela y antes de su publicación por Yan *et al.*) reduce considerablemente la pérdida de peso de la muestra por sublimación de la melamina, y da lugar a un producto final con una razonable relación C/N (1.53)<sup>a</sup> en el que no quedan restos de azufre y que presenta una BET que es el doble que la del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  obtenido a partir de melamina sin tratar. No obstante, si se hubiera continuado el tratamiento térmico a temperaturas más altas, como en el artículo anterior sobre la tiourea, es previsible que el aumento de la BET resulte aún mayor.

<sup>a</sup> La relación C/N, como se discute más adelante en la parte experimental de esta Memoria, es considerablemente mejor en las muestras de nuestro grupo, con un valor mucho más próximo al teórico de 1.33, fruto de una condensación más completa (el producto obtenido por Yan *et al.* [84] sería más próximo a un melem).

## 2.4.2. Funcionalización química del nitruro de carbono

La modificación química es una estrategia efectiva para ajustar las propiedades fisicoquímicas de los materiales de partida y ampliar sus aplicaciones. Una forma de conseguir este control en materiales sólidos es por dopado elemental, un método empleado con frecuencia para ajustar la textura y las propiedades químicas superficiales, así como las propiedades electrónicas del carbono [85] [86],  $\text{TiO}_2$  [87] [88] o el silicio [89], por ejemplo. Esta estrategia de dopado con heteroátomos también ha sido aplicada para ajustar las propiedades de los materiales de nitruro de carbono. Los efectos del dopado del nitruro de carbono con boro [28], flúor [25], azufre [32] y otros elementos han sido bien documentados.

### 2.4.2.1. Post-funcionalización

En términos de la modificación química de los nitruros de carbono, la post-funcionalización o post-tratamiento para introducir grupos funcionales en la superficie de los nitruros de carbono es una de las posibles estrategias. La post-funcionalización ha sido empleada anteriormente, por ejemplo, para la modificación de nanotubos de carbono y fullerenos, adecuándolos para determinadas aplicaciones. Como los nitruros de carbono son materiales ricos en nitrógeno, la protonación directa añadiendo un contraión es una ruta de modificación muy conveniente. De hecho, el nitruro de carbono puede ser protonado de forma reversible mediante agitación con un 37% de HCl durante 3 horas a temperatura ambiente [31]. Tras la protonación, el hecho de que los patrones de XRD (con dos picos de difracción en torno a  $27^\circ$  y  $13^\circ$ ) permanezcan prácticamente inalterados confirma la conservación de la matriz original de C/N (Figura 4).

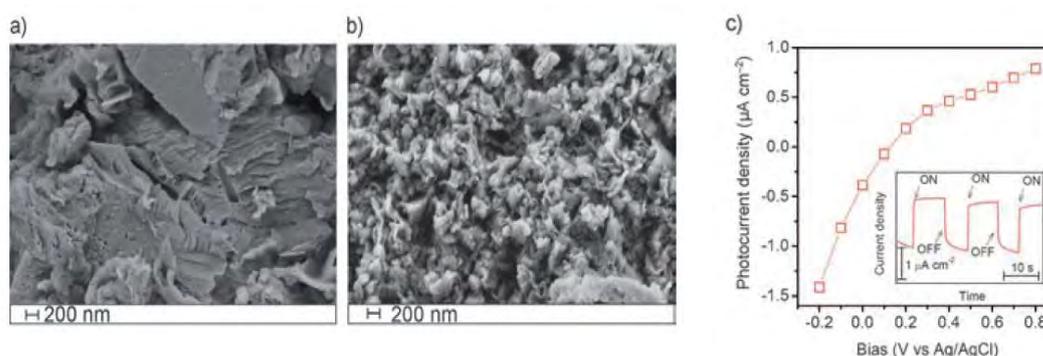


Figura 4. Imágenes SEM del g- $\text{C}_3\text{N}_4$  recién preparado (a) y regenerado (b); (c) dependencia de la fotocorriente con el potencial aplicado en el electrodo de  $\text{C}_3\text{N}_4/\text{ITO}$  en  $\text{KCl}$  0.1M bajo irradiación en el visible. El detalle muestra la fotocorriente para un voltaje aplicado de -0.2V [31].

La protonación del nitruro de carbono ajusta los *bandgap* electrónicos y conlleva una mayor conductividad iónica del nitruro de carbono. La generación de  $\text{H}_2$  bajo irradiación en el visible mejora en un factor de 2. El añadir protones también mejora su dispersión en soluciones acuosas lo que facilita su caracterización y procesado. Es más, este método puede ampliarse mediante un sencillo cambio de contraión.

Otro ejemplo de post-funcionalización es el nitruro de carbono dopado con azufre [32]. Cheng *et al.* presentaron un nitruro de carbono dopado con azufre ( $g\text{-C}_3\text{N}_{4-x}\text{S}_x$ ) obtenido por tratamiento de  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  a  $450^\circ\text{C}$  en atmósfera gaseosa de  $\text{H}_2\text{S}$ . Las imágenes de TEM con filtrado de energía muestran un dopado homogéneo del azufre (Figura 5b). Los detalles estructurales relativos a la incorporación del azufre en la red de C/N, obtenidos por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y espectroscopía de absorción de rayos X cerca de la estructura de borde (XANES), sugieren la formación de enlaces C-S en el  $g\text{-C}_3\text{N}_{4-x}\text{S}_x$  por sustitución del nitrógeno por azufre en la red estructural (Figura 5d). De forma análoga a la protonación, el dopado con azufre también modifica la superficie específica y la morfología del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , lo que es de interés para aplicaciones catalíticas.

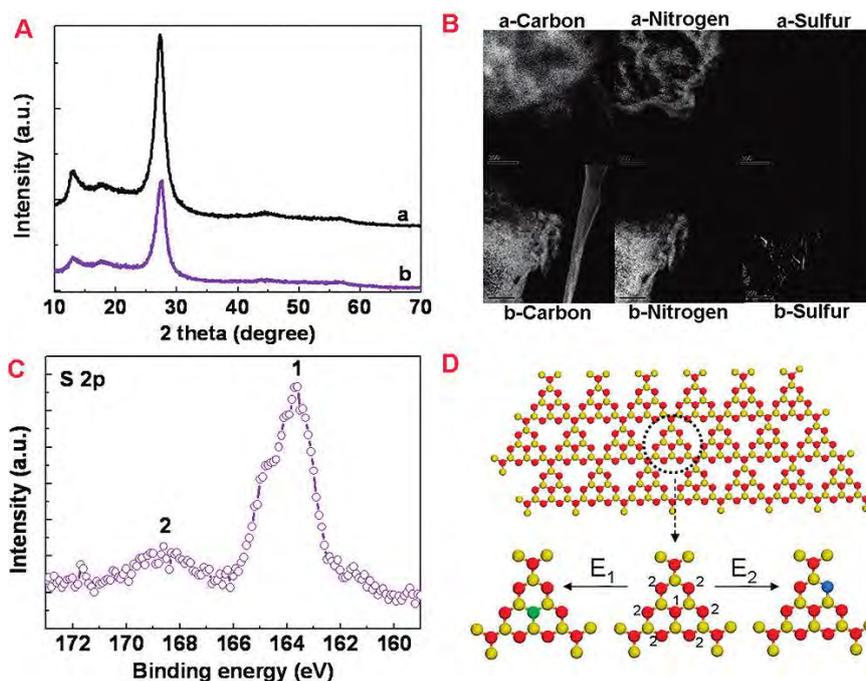


Figura 5. (a) Difractogramas de polvo del  $\text{C}_3\text{N}_4$  (negro) y del  $\text{C}_3\text{N}_{4-x}\text{S}_x$  (azul); (b) imágenes TEM con filtrado de energía para carbono, nitrógeno y azufre en el  $\text{C}_3\text{N}_4$  y en el del  $\text{C}_3\text{N}_{4-x}\text{S}_x$ ; (c) espectro XPS de alta resolución del azufre recogido en la superficie del del  $\text{C}_3\text{N}_{4-x}\text{S}_x$ ; (d) modelo de la estructura atómica de una lámina perfecta de del  $\text{C}_3\text{N}_4$  grafítico formada por unidades melem, y dos unidades melem con un átomo de nitrógeno sustituido n distintas posiciones por azufre (C amarillo, N rojo, S verde/azul) [32].

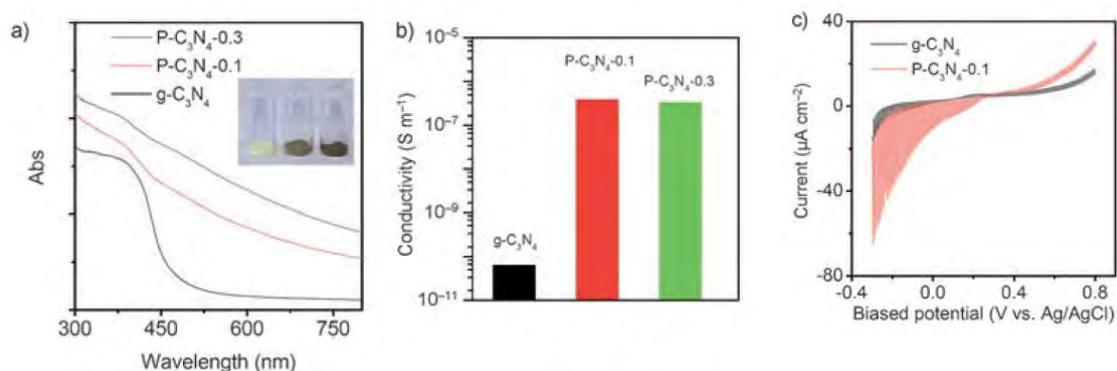
Otra posible post-funcionalización consiste en llevar a cabo una reacción de amidación de *dianhídrido benceno-1,2,4,5-tetracarboxílico* (*dianhídrido* piromelítico, PDMA) con los grupos  $\text{NH}_2$  del nitruro de carbono. Este enfoque también permite modular la estructura electrónica del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , ampliando su rango de absorción hasta 600 nm [66].

#### 2.4.2.2. Síntesis *in-situ* de nitruro de carbono modificado

La segunda estrategia se basa en la síntesis *in situ* del nitruro de carbono modificado. En este enfoque, el aditivo es incorporado antes de que se forme la estructura cristalina, y los heteroátomos como el boro, el flúor, etc. pasan a formar parte *in situ* de la matriz.

Un ejemplo típico es la síntesis de nitruros de carbono mesoporosos que contengan boro y flúor, como los mencionados anteriormente [18]. Este enfoque utiliza líquidos iónicos con el anión  $\text{BF}_4^-$ , que entra en el proceso de condensación del C-N durante la auto-condensación del precursor, por ejemplo dicianamida.

En un estudio análogo, se eligió el líquido iónico 1-butil-3-metil-imidazol hexafluorofosfato ( $\text{BmimPF}_6$ ) como fuente de fósforo para el dopado del nitruro de carbono. Este dopado con fósforo no sólo proporciona una conductividad eléctrica hasta 4 órdenes de magnitud mayor, sino que también mejora la corriente fotogenerada hasta en un factor de 5 (Figura 6) [90].



**Figura 6. (a) Espectro UV/vis y (b) conductividad eléctrica del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  dopado con P y sin dopar. Detalle: fotografías del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  (izqda.),  $\text{P-C}_3\text{N}_4\text{-0.1}$  (centro) y  $\text{P-C}_3\text{N}_4\text{-0.3}$  (dcha.); (c) curva corriente-voltaje para electrodos de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  dopados con P y sin dopar en solución acuosa de  $\text{KCl}$  0.1M bajo luz visible [90].**

Este método, basado en líquidos iónicos, puede hacerse extensivo a otros heteroátomos cambiando el anión o el catión de los líquidos iónicos, lo que abre la puerta a realizar una síntesis a medida para cada aplicación.

En otro conjunto de experimentos posteriores, materiales de nitruro de carbono dopados por separado con boro y con flúor fueron sintetizados empleando aminoborano y fluoruro de amonio como co-monómeros. La fluoración se realizó en la condensación inducida térmicamente de la dicianamida [25]. Tanto la espectroscopía XPS como la resonancia magnética nuclear con rotación en ángulo mágico (MAS NMR) de estado sólido indican la incorporación de los átomos de flúor (~3 at%) en la matriz como enlaces C-F (Figura 7), lo que lleva a una conversión parcial del  $\text{C sp}^2$  a  $\text{C sp}^3$  en la matriz de nitruro de carbono y que puede conducir a una menor organización en planos (*lower plane order*) de los materiales. En comparación con el  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  no modificado, el apilamiento grafitico es mucho más débil después de la fluoración (de acuerdo a los resultados de XPS, Figura 7).

El uso de  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  modificado con aminoborano, reemplazando los átomos de carbono en la red cristalina por boro, da lugar a una configuración plana como la del melón. En este caso, la estructura macrocíclica heterocíclica todavía está presente, y los átomos de boro en la superficie actúan como sitios de ácidos de Lewis fuertes, complementando por tanto a los sitios básicos asociados al nitrógeno para catálisis bifuncional [28]. Los detalles estructurales referentes a la incorporación del boro en la matriz de C/N se

obtuvieron mediante ensayos con  $^{11}\text{B}$  MAS NMR en estado sólido y XPS. El espectro de  $^{11}\text{B}$  NMR muestra dos picos, lo que indica dos posiciones distintas en la estructura, es decir, boro *corner* o boro *bay*, según la terminología inglesa (Figura 8).

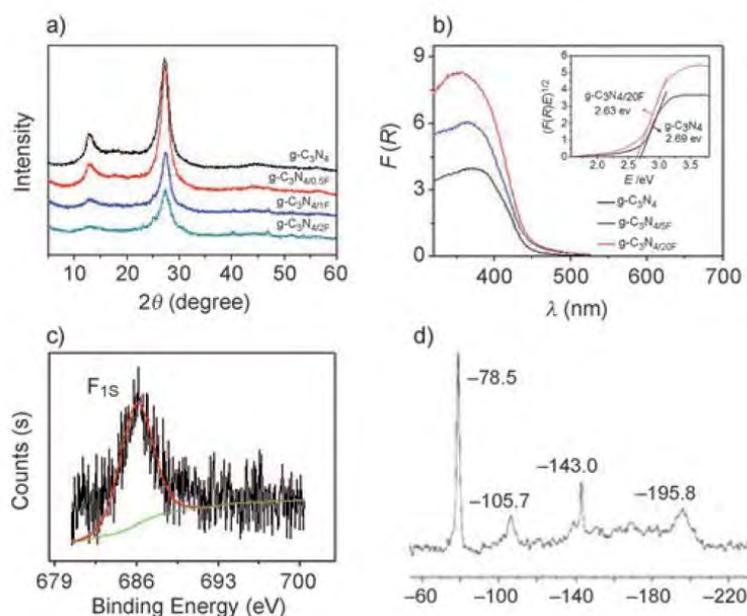


Figura 7. (a) difractogramas de polvo y (b) espectros UV/vis del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y del CNF-x, y *bandgap* del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  y del CNF-2.0 (detalle); (c) espectro XPS del CNF-2.0; (d) espectro  $^{19}\text{F}$  MAS NMR del CNF-2.0 [25].

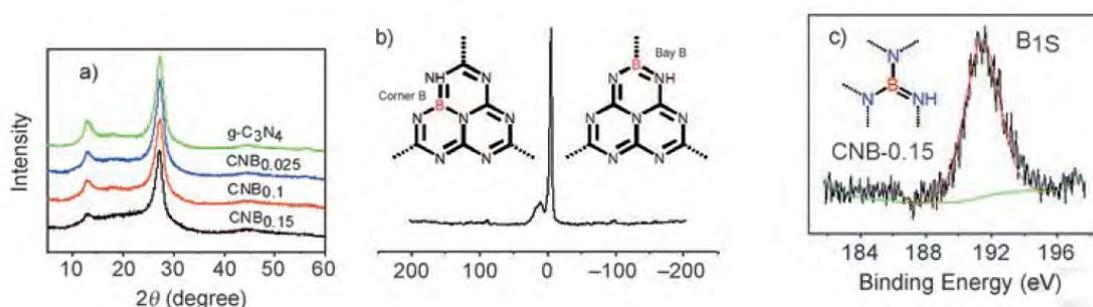
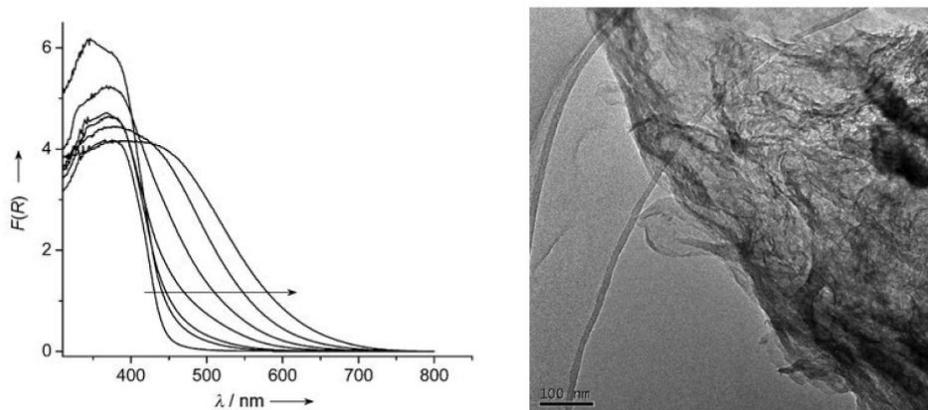


Figura 8. (a) Difractogramas de polvo del  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  puro y dopado con B; (b)  $^{11}\text{B}$  MAS NMR del  $\text{CNB}_{0.15}$  (detalle: unidad básica del  $\text{C}_3\text{N}_4$  con dopado de boro en posición *corner* (izquierda) o posición *bay* (derecha)); (c) espectro XPS del  $\text{CNB}_{0.15}$  [28].

Otros métodos de modificación incluyen la co-polimerización del precursor nitrogenado (por ejemplo dicianamida) con otros aditivos orgánicos, como el ácido barbitúrico [65]. Al contrario que en los métodos de modificación inorgánicos, el nitrato de carbono basado en co-polimerización orgánica muestra un importante desplazamiento hacia el rojo de su espectro de absorción (de 470 nm a 750 nm) a medida que aumenta el contenido en ácido barbitúrico, lo que permite su aplicación fotoquímica en longitudes de onda en las que el flujo luminoso solar es máximo (Figura 9).



**Figura 9. (Derecha) espectro de reflectancia difusa UV/vis del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y del CNB (en la dirección de la flecha: g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, CNB<sub>0.05</sub>, CNB<sub>0.1</sub>, CNB<sub>0.2</sub>, CNB<sub>0.5</sub> y CNB<sub>2.0</sub>); (Izquierda) imagen TEM de la mesoestructura lamelar del CNB<sub>0.5</sub> [65].**

Aparte del dopado con átomos covalentes, también se pueden disolver sales metálicas en las cavidades de nitrógeno de la matriz de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Kawaguchi *et al.*, en 1995, fueron los primeros en presentar síntesis de nitruro de carbono modificado con metales [61]. Sugirieron que la estructura propuesta del nitruro de carbono contiene un hueco rodeado por tres radicales amino en la celda unidad. Este hueco permitiría la incorporación de determinadas especies químicas, por ejemplo átomos metálicos. Calentaron polvo de [(C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>] con cloruros metálicos (por ejemplo AlCl<sub>3</sub> o ZnCl<sub>2</sub>) a 500°C durante una hora, obteniendo un material amarillento. El espectro de IR del material modificado con metales era muy similar el del material huésped de nitruro de carbono, lo que sostiene que se produce retención en la matriz anfitriona. Aunque se observa un ensanchamiento y debilitamiento de la difracción (002) en el material dopado con metal, la posición no cambia, lo que sugiere que se mantiene una estructura apilada tipo grafito en el material anfitrión. En los “huecos” de nitrógeno, se puede incorporar parcialmente gran cantidad de metal (hasta un 59% en peso). No se observa difracción del metal (Al o Zn) o de la sal metálica (AlCl<sub>3</sub> o ZnCl<sub>2</sub>) en los difractogramas de polvo. Este resulta sugiere que el metal se ha insertado de forma homogénea en la matriz de material anfitrión. Por otra parte, sólo se encuentran pequeñas cantidades de contraiones en la matriz, lo que significa que las cargas negativas son aceptadas por el CN.

De forma similar, se ha demostrado que átomos de hierro pueden también ser incorporados a la matriz de nitruro de carbono sin que esto afecte a la estructura gráfica del anfitrión [91]. Los estudios de patrones de XRD y espectros ópticos de absorción indicaron que la incorporación de hierro en la matriz de nitruro de carbono modifica considerablemente las propiedades electrónicas del nitruro de carbono, y da lugar a sistemas con nuevas funcionalidades adicionales (Figura 10).

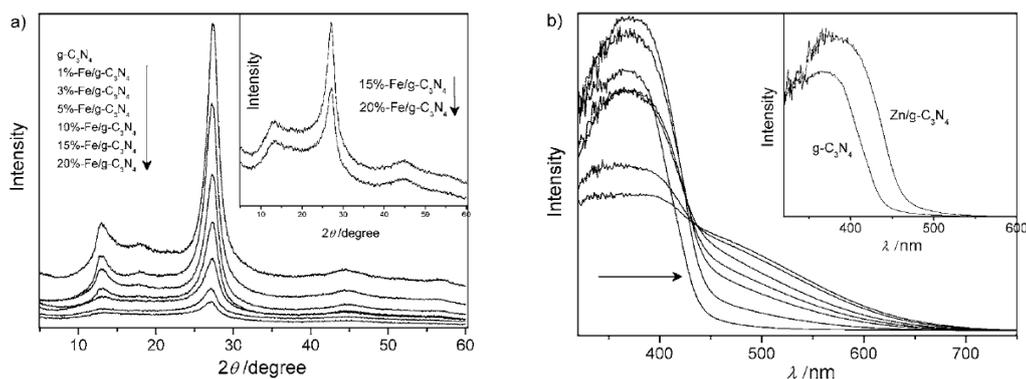


Figura 10. Comparación de (a) difractogramas de polvo y (b) espectros de absorción del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  y los híbridos  $\text{Fe}/g\text{-C}_3\text{N}_4$  para distintos contenidos de Fe. Detalle en (a): ampliación del espectro de XRD para un 15% y un 20% de  $\text{Fe}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ . Dirección de la flecha en (b):  $g\text{-C}_3\text{N}_4$ , 1%, 3%, 5%, 10%, 15% y 20%  $\text{Fe}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ . El *bandgap* se desplaza hacia longitudes de onda más cortas para los materiales híbridos. Detalle en (b): espectro óptico del 10%  $\text{Zn}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ , que también muestra la disminución del *bandgap* del  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  al introducir el metal [91].

#### 2.4.3. Materiales compuestos grafeno/ $g\text{-C}_3\text{N}_4$

El grafeno es sin duda uno de los materiales a los que más atención se ha prestado en los últimos años. Este interés en la actualidad se ha extendido también a sus aplicaciones en fotocatalisis, al objeto de emplearlo como soporte fotocatalítico bidimensional y debido a que el aprovechamiento de sus propiedades redox posibilitaría nuevos enfoques de cara a la próxima generación de sistemas fotocatalizadores.

A continuación, de forma muy breve, se resumen las principales propiedades de este material: (i) desde el punto de vista electrónico, los portadores de carga se comportan en el grafeno como partículas relativísticas sin masa, o fermiones de Dirac. Se ha demostrado que el grafeno es un semimetal bidimensional con una banda prohibida nula (de hecho hay un pequeño solapamiento entre las bandas de valencia y conducción), en el que los portadores de carga pueden moverse sin apenas sufrir *scattering* a temperatura ambiente. También presenta un notorio efecto de campo eléctrico ambipolar, con concentraciones de portadores de carga de hasta  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  y movilidades del orden de  $10000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  cuando se somete a un voltaje. (ii) En lo que respecta a sus propiedades ópticas, la absorción de luz blanca de una monocapa de grafeno es del 2.3% con una reflectancia despreciable (0.1%), y su absorbancia aumenta linealmente con el número de capas. (iii) En lo referente a sus propiedades térmicas, su conductividad térmica, para una monocapa suspendida a temperatura ambiente, está en el rango de  $3000\text{-}5000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , dependiendo del tamaño de la monocapa objeto de medida (un valor 10 veces que para el cobre, y 250 veces mayor que el de silicio). (iv) En cuanto a sus propiedades mecánicas, la fuerza de ruptura es de  $42 \text{ nm}^{-1}$  y el módulo de Young es de 1 TPa, lo que lo convierten en el material más resistente conocido hasta la fecha. (v) Finalmente, un aspecto esencial que lo hace de especial interés en catálisis es su altísima superficie específica (en torno a  $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )

Tras comentar estos aspectos generales, es preciso indicar que el grafeno viene empleándose -con diferentes grados de éxito- durante los últimos 3-4 años para

determinadas aplicaciones en fotocatalisis, al igual que se hizo anteriormente con otros materiales carbonáceos (para una revisión del estado de conocimiento en ese campo, se recomienda la consulta del *review* de Leary y Westwood [92]. Se ha empleado en materiales compuestos fotocatalíticos en combinación con nanopartículas metálicas de metales nobles, TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiWO<sub>6</sub>,  $\gamma$ -Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub>, ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, InNbO<sub>4</sub>, etc. El lector interesado puede encontrar varias revisiones muy recientes (y exhaustivas) sobre el tema en la literatura, entre las que destacan [93,94,95,96,97,98].

No obstante, hasta la fecha ha habido pocos estudios sobre su aplicación conjunta con nitruro de carbono polimérico. En 2010, Sun *et al.* [99] fueron los primeros en sintetizar un *composite* formado por capas apiladas de grafeno/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con una conductividad y rendimiento fotocatalítico mejorados. En este estudio pionero, los autores incorporaron nitruro de carbono en grafeno, logrando un material con un contenido en nitrógeno del 9.5 al 11.5% en peso y que mantenía la morfología del grafeno. Además de una mayor conductividad, el material final presentaba una importante mejora de la actividad fotocatalítica para reacciones de reducción de oxígeno (ORR), comparable a la de grafeno dopado con un 23% en peso de nanopartículas de Pt.

Unos meses más tarde, Müllen *et al.* [100] presentaron una alternativa en la que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> era el componente mayoritario de las nanoláminas del *composite*. En este caso, el material nanoestructurado consistía en láminas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con láminas de grafeno intercaladas mediante un procedimiento de *nanocasting*. Concretamente, los autores empleaban nanoláminas de sílice mesoporoso basado en óxido de grafeno (*GM-silica*) como *templates*, y etilendiamina y tetracloruro de carbono como precursores del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Las nanoláminas de sílice basado en óxido de grafeno se fabrican por hidrólisis de tetraortosilicato en la superficie del óxido de grafeno, con ayuda de un surfactante catiónico. A continuación se realiza un recocido a 800°C en atmósfera de argón, obteniéndose nanoláminas mesoporosas de grafeno en forma de polvo negro, que se impregnan con los precursores del C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, completándose el proceso con una pirolisis a 600°C y un atacado químico del sílice con una solución de NaOH. El material resultante presenta un contenido alto de nitrógeno, superficie específica alta y conductividad eléctrica mejorada. Estas características favorecen el acceso del oxígeno a la superficie del catalizador y facilitan la rápida difusión de electrones en el electrodo durante el proceso de reducción de oxígeno. Además de un excelente rendimiento fotocatalítico para ORR, el material compuesto presenta elevada especificidad y estabilidad a largo plazo, con un comportamiento superior al de los catalizadores de Pt-C empleados comercialmente.

Por su parte, Zhang *et al.* [101] demostraron que la unión de nitruro de carbono polimérico con óxido de grafeno reducido (1% en peso) vía interacciones de apilamiento aromático  $\pi$ - $\pi$  da lugar a una modulación de la estructura de bandas del primero, con un aumento considerable de la fotocorriente (un 300% mayor) y de la absorción en el rango visible del espectro. Ya en 2012, Liao *et al.* [102] han presentaron un trabajo análogo, aplicado el óxido de grafeno combinado con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para la degradación de contaminantes ambientales (Sección 2.5.2.5). El material compuesto se obtuvo por vía sonoquímica, aplicando ultrasonidos a una dispersión de óxido de grafeno y g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sintetizados por separado, y secando a 80°C durante 12 horas.

Li *et al.* [103] han presentado recientemente otro *nanocomposite* de grafeno y nitruro de carbono, en el que las láminas de grafeno actúan como donores de electrones, para su aplicación en oxidación selectiva de hidrocarburos saturados. El dopado con grafeno (5% en peso) lleva a un cambio de tonalidad, del amarillo pálido al verde oscuro, asociado a cambios en la estructura electrónica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y a una mayor absorción en el visible, aunque en este caso los autores indican que la superficie específica no cambia significativamente con el procedimiento empleado.

En 2011, Xiang *et al.* [104] aplicaron por primera vez un *composite* de grafeno/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a la fotólisis del agua (que se discute en la Sección 2.5.1). El material en este caso fue preparado mediante una estrategia combinada de impregnación-reducción química, que involucraba la polimerización de melamina en presencia de óxido de grafeno (precursores) e hidrato de hidracina (agente reductor), seguido de un tratamiento térmico a 550°C en atmósfera de nitrógeno. Los autores estudiaron los efectos de variar el contenido en grafeno del *composite*, llegando a la conclusión que un 1% en peso es la proporción óptima. La incorporación de pequeñas cantidades de grafeno al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> lleva a un significativo aumento de la absorción en el visible, en concordancia con los estudios antes mencionados, pero en este caso sí se refiere un aumento importante de la superficie específica, que se duplica respecto a la del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro (20.4 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> vs. 11.6 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>, respectivamente).

Finalmente, es preciso indicar que estudios teóricos, empleando métodos numéricos, como el de Du *et al.* [105] refuerzan las hipótesis recogidas en los trabajos anteriores sobre el comportamiento de los sistemas grafeno/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en términos de apertura del *bandgap* del grafeno, mayor rango de absorción, mayor conductividad de electrones, mayor facilidad para reducción de oxígeno, etc. (Figura 11).

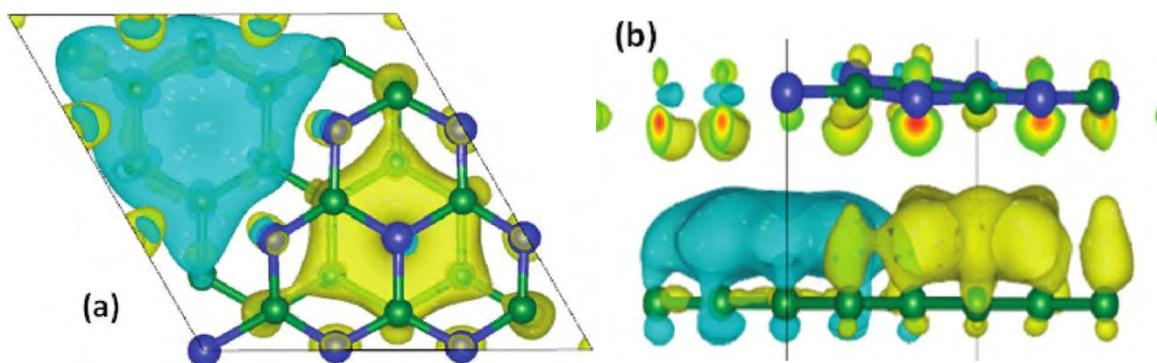


Figura 11. Transferencia de carga en la interfaz grafeno/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. (a) Vista superior y (b) vista lateral de las representaciones tridimensionales de diferencia de densidad de carga. Azul y verde representan al carbono y al nitrógeno, respectivamente. Las isosuperficies en amarillo y azul claro corresponden a acumulación y vaciamiento de carga en el espacio respecto al grafeno y al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> aislados [105].

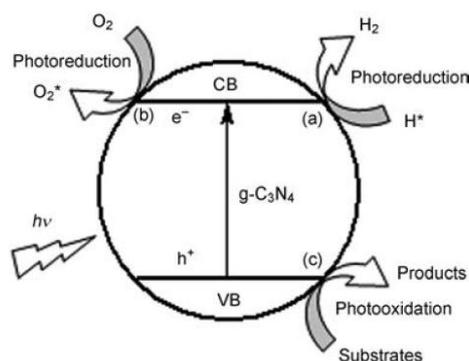
## 2.5. Aplicaciones del nitruro de carbono

El nitruro de carbono presenta propiedades de gran interés, como su bajo precio, elevada estabilidad térmica y química, facilidad para su modificación química, etc. que lo hacen adecuado para múltiples aplicaciones. Incluso en esta fase temprana de su estudio, los nitruros de carbono –conjuntamente con sus modificaciones- ya han encontrado numerosas aplicaciones en campos de la Química de gran importancia [17] [18] [27]. En esta sección se resumen algunos de los ejemplos más notables.

### 2.5.1. El nitruro de carbono como fotocatalizador para desdoblamiento del agua

El desdoblamiento directo del agua utilizando un catalizador y la luz solar se considera “el summum” para la generación de hidrógeno como combustible, pues permitiría la conversión de la luz solar en una forma de energía almacenable y fácil de transportar. Hasta la fecha, los estudios sobre fotocatalizadores heterogéneos se han centrado sobre todo en el desarrollo de materiales con un *bandgap* suficientemente pequeño y con posiciones de las bandas adecuadas para lograr el desdoblamiento del agua, con una estabilidad adecuada para sus aplicaciones prácticas. La mayor parte de estos materiales semiconductores han sido inorgánicos y están basados en metales, como óxidos, nitruros, sulfuros o fosfuros metálicos, o mezclas de sus soluciones sólidas. Debido a sus propiedades electrónicas y estructurales, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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. Por otra parte, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> presenta una microestructura adecuada, con terminaciones superficiales con defectos y con átomos de nitrógeno para la localización de electrones o para el *anclado* de sitios activos. Lo que es más importante, tanto el orbital molecular ocupado más alto (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) como el orbital molecular no ocupado más bajo (*lowest unoccupied molecular orbital*, 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 hidrogeno (Esquema 4). Esta es una coincidencia extraordinariamente rara y afortunada para la estructura de un semiconductor orgánico. Por ejemplo, un avance reciente ha consistido en el uso de este material como un fotocatalizador eficiente y barato para desdoblamiento de agua bajo irradiación solar en presencia de agentes redox externos [27] [106].

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 (Figura 12) [27] [106]. No obstante, hasta la fecha, la generación estable y eficiente de H<sub>2</sub> sólo se ha alcanzado mediante modificación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con una pequeña cantidad de co-catalizador, como Pt. Esto se debe presumiblemente a efectos cinéticos, puesto que la ruptura del enlace Pt-H es mucho más sencilla desde el punto de vista cinético que la ruptura de un enlace N-H.



Esquema 4. Estrategias para la fotólisis del agua. (a) Generación de H<sub>2</sub> a partir del agua; (b) activación fotoquímica del O<sub>2</sub>; (c) oxidación catalítica o degradación de sustratos orgánicos.

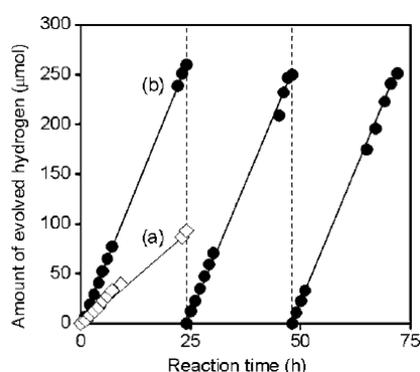


Figura 12. Generación de H<sub>2</sub> constante a partir de agua empleando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como catalizador. Representación temporal de la producción de H<sub>2</sub> a partir de agua con un 10 vol% de trietanolamina como donador de electrones bajo irradiación en el visible ( $\lambda > 420$  nm) empleando (a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro y (b) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopado con un 3% en peso de Pt. La reacción se llevó a cabo de forma continuada durante 72 horas, con evacuación cada 24 horas (línea punteada) [27].

La eficiencia cuántica estimada para el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en el experimento inicial fue bastante baja (aproximadamente 0.1% con irradiación de 420-460 nm), incluso con ayuda del Pt. Esto puede atribuirse a la recombinación de portadores en las fronteras de grano internas y a una nanoestructura no optimizada para los tiempos de vida de los portadores fotogenerados. La facilidad del nitruro de carbono para su preparación en grandes cantidades y para ser modificado químicamente ofrece posibilidades adicionales para ajustar sus propiedades electrónicas y ópticas, como se ha indicado anteriormente.

Una alta dispersión del co-catalizador en la superficie del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es favorable (Tabla 1) [106]. Por ejemplo, se ha demostrado que el complejo bis(1,5-ciclooctadieno)platino, [Pt(cod)<sub>2</sub>], es un mejor precursor que el H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> porque el primero logra un mejor acceso a la superficie del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, lo que a su vez da lugar a una mejor dispersión de las nanopartículas de Pt en el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La modificación con RuO<sub>2</sub> puede mejorar la estabilidad frente a la auto-descomposición del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y mejora la actividad generadora de O<sub>2</sub>. El Au/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> preparado por un método de deposición-precipitación también muestra una mejor actividad fotocatalítica debido de la formación de heterouniones oro-semiconductor que aumentan eficazmente la transferencia de carga

desde el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sometido a irradiación [107]. La combinación con un segundo metal noble, además de las nanopartículas de Au, se ha demostrado que da lugar a una mejora de la actividad fotocatalítica para generación de H<sub>2</sub> en el caso del Pd, Pt y Ru, pero no en el caso de Ag y el óxido de Ni, que resultan perjudiciales [107]. Curiosamente, cuando las nanopartículas de Ag no se combinan con nanopartículas de Au, sino que se emplean solas (1% en peso) con el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, se consiguen mejoras de la actividad fotocatalítica de generación de hidrógeno hasta 11.7 veces superiores a las del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro (10.105 μmol·h<sup>-1</sup>), debido en parte a la reducción del *bandgap* a 2.33 eV (con el consiguiente aumento de la absorción de luz en el visible) y a que los electrones se ven atrapados por el Ag<sup>0</sup> en la superficie del catalizador, con lo que aumenta la transferencia de carga en la interfaz y se inhibe la recombinación de los pares electrón-hueco [108].

Recientemente, Ye *et al.* han mostrado que el nitruro de carbono polimérico sensibilizado con ácido tantálico dopado con N muestra una alta actividad fotocatalítica y una buena estabilidad para la generación de hidrógeno a partir de una solución acuosa de metanol al someterlo a luz en el visible, y el rendimiento cuántico aparente llega hasta un 4.8% para 420 nm [109].

**Tabla 1. Actividad fotocatalítica para la generación de H<sub>2</sub> del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modificado con distintos co-catalizadores metálicos.** Condiciones de reacción: 0.1 g de catalizador, solución acuosa de trietanolamina (100 mL), lámpara de xenón (300 W) con filtro, vasija de reacción con irradiación por la parte superior. El contenido de co-catalizador es del 0.5% en peso, depositado por un método de fotodeposición *in situ* [106].

Caso de estudio	Co-catalizador	Tasa constante de generación de H <sub>2</sub> [μmol·h <sup>-1</sup> ]
1	Ru	2.1
2	Rh	1.6
3	Pd	5.7
4	Ir	0.2
5	Pt	7.3
6	Au	3.7

Es de esperar que la modificación de la textura estructural del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pueda en principio mejorar la capacidad de captación de luz del material debido a una mayor superficie y a múltiples efectos de dispersión (*scattering*). De hecho, la eficiencia de producción de hidrógeno por reducción fotoquímica del agua mejora en un factor de 8.3 al utilizar g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesoporoso (Tabla 2) [64]. Para el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesoporoso obtenido a partir de tiourea sin uso de *templates*, la mejora de la actividad fotocatalítica llega a ser 13 veces mayor que para el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> obtenido a partir de cianamida, a igual de dopado con Pt (3 % en peso) [80].

**Tabla 2. Propiedades de textura y actividad fotocatalítica del Pt/mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> para la reacción de generación de hidrógeno con luz visible.** TOF corresponde a *turnover frequency*, o *turnover number* (TON) por unidad de tiempo. Para más detalles sobre las condiciones de reacción, ver material suplementario de [64].

Caso de estudio	Catalizador	Superficie específica [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	Tasa de generación de H <sub>2</sub> [μmol·h <sup>-1</sup> ]	TOF×100 [h <sup>-1</sup> ]
1	mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4/0.2</sub>	67	149	27
2	mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4/0.5</sub>	126	142	26
3	mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4/1.0</sub>	235	124	23
4	mpg-C <sub>3</sub> N <sub>4/1.5</sub>	373	69	13
5	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	8	18	3
6	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10	19	3

Como se ha mencionado anteriormente, la estructura electrónica del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puede ajustarse con relativa facilidad mediante el dopado con heteroátomos. Por ejemplo, el espectro UV-vis indica que el dopado con flúor da lugar a una disminución del *bandgap* de 2.69 eV para el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a 2.63 eV para CNF-2.0 (para una muestra con aproximadamente un 3% en peso de flúor en la estructura). Estos cambios en las bandas asociados al dopado con flúor modifican las propiedades redox y mejoran la eficiencia catalítica. De hecho, la generación de hidrógeno para el CNF-0.5 fue aproximadamente 2.7 veces mayor que para el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> no modificado [25]. Otro ejemplo típico es la modificación de las subunidades poliméricas por co-polimerización con ácido barbitúrico [65]. Estos productos de co-polimerización muestran un significativo desplazamiento hacia el rojo de la absorción óptica en comparación con el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, pasando de 470 nm a 750 nm al aumentar el contenido en ácido barbitúrico, acompañado de una mejora de la actividad de generación de hidrógeno, tanto bajo irradiación en el UV como en el visible. La máxima tasa de actividad de generación de hidrógeno se alcanza para la muestra más débilmente dopada (CNB<sub>0.05</sub>), que presenta una actividad 4.5 veces mayor que la del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. En base a este resultado, los autores sugieren que un dopado excesivo perjudica al carácter indirecto del semiconductor y da lugar a un aumento de los potenciales puntos de recombinación.

Muy recientemente, Cheng *et al.* descubrieron que el nitruro de carbono dopado con azufre tiene una estructura electrónica con una banda de valencia más ancha en combinación con un mínimo de la banda de conducción más alto y una absorbancia ligeramente menor (Figura 13) [32]. Colectivamente, estas características dan lugar a una estructura electrónica propia que es altamente eficiente para lograr la fotorreducción activada por luz. Este nitruro de carbono con azufre presenta una actividad fotocatalítica mejorada para la generación de hidrógeno a partir de una solución acuosa de trietanolamina (TEOA): la generación de H<sub>2</sub> es 7.2 y 8.0 veces mayor que la del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro cuando se irradia con luz con longitudes de onda a partir de 300 nm y de 420 nm, respectivamente.

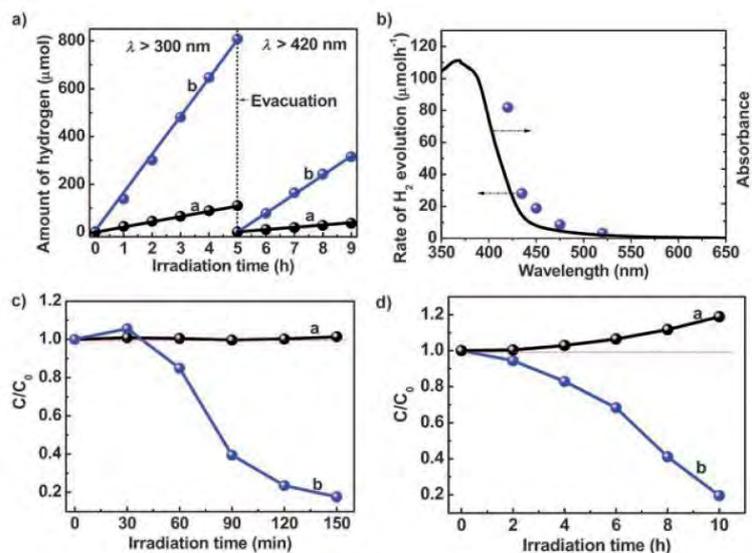


Figura 13. (a) Evolución temporal de la generación de H<sub>2</sub> partir de agua con un 10 vol% de trietanolamina por (a) g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopado con Pt y (b) C<sub>3</sub>N<sub>4-x</sub>S<sub>x</sub> bajo irradiación para  $\lambda > 300$  nm y para  $\lambda > 420$  nm, respectivamente; (b) dependencia de la generación de hidrógeno con la longitud de onda para el C<sub>3</sub>N<sub>4-x</sub>S<sub>x</sub>. Se muestra también el espectro de absorción UV-vis para propósitos de comparación; (c) y (d) comparación de la actividad del proceso de fotooxidación para el fenol usando C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (negro) y C<sub>3</sub>N<sub>4-x</sub>S<sub>x</sub> (azul) bajo iluminación para  $\lambda > 300$  nm y para  $\lambda > 420$  nm, respectivamente [33].

Siguiendo una estrategia relacionada, Wang *et al.* descubrieron que la síntesis mediada por azufre ofrece un enfoque eficiente para modificar la textura, las propiedades ópticas y electrónicas, y la capacidad de fotorreducción y fotooxidación [33]. A diferencia de otras modificaciones, la síntesis mediada por azufre baja incluso el HOMO de la estructura del semiconductor orgánico, es decir, lo hace más estable y por tanto el hueco en la estructura de bandas es más oxidativo.

En buena correspondencia con estas consideraciones cuántico-químicas, se ha logrado oxidación del agua a una tasa moderada incluso sin la ayuda de cofactores (Figura 14)<sup>b</sup>. Este material es por tanto un agente oxidante más potente.

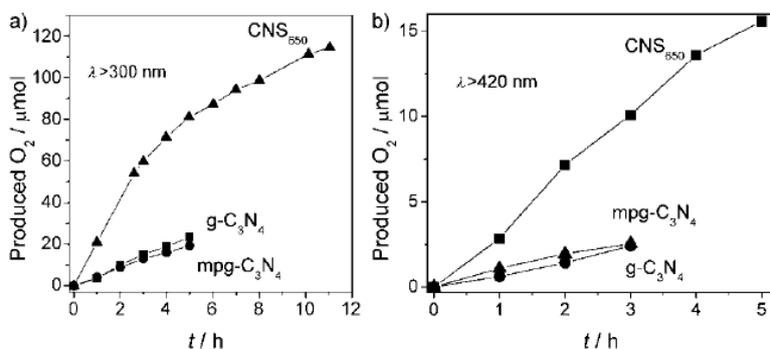


Figura 14. Generación de O<sub>2</sub> por parte del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y CNS<sub>650</sub> en función del tiempo para iluminación en (a) el UV y (b) en el visible [33].

<sup>b</sup> La alternativa es la modificación RuO<sub>2</sub>, que permite una mejora en un factor de 5 [106].

Otra estrategia prometedora para extender la fotorrespuesta del nitruro de carbono en la región visible del espectro es absorber la luz mediante pigmentos/colorantes adsorbidos. En esta estrategia, los pigmentos actúan como antenas, absorbiendo luz y transfiriendo esa energía al sistema de reacción. Para posiciones de bandas correctamente elegidas, las reacciones fotoquímicas pueden iniciarse mediante la transferencia de electrones de los estados excitados del colorante a la banda de conducción del nitruro de carbono, logrando así que el hueco quede separado en la estructura del colorante. Por ejemplo, Domen *et al.* depositaron ftalocianinas de magnesio (MgPc) en el mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ampliando la absorción a la banda Q (Figura 15) [110]. El MgPc/Pt/mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> muestra una generación de hidrógeno estable a partir de una solución acuosa que contiene TEOA como agente sacrificial, con una eficiencia cuántica de aproximadamente el 5.6% a 420 nm. Es destacable que el ensayo fotocatalítico mostró que había generación de hidrógeno incluso cuando se irradiaba a una longitud de onda por encima de 600 nm.

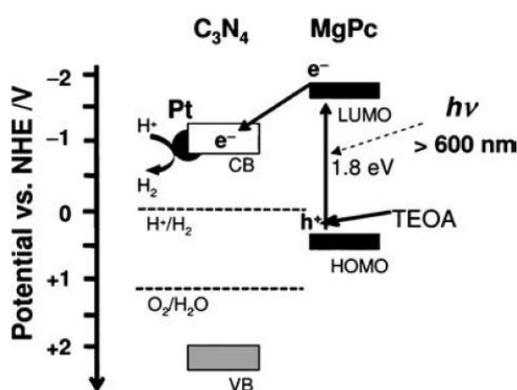
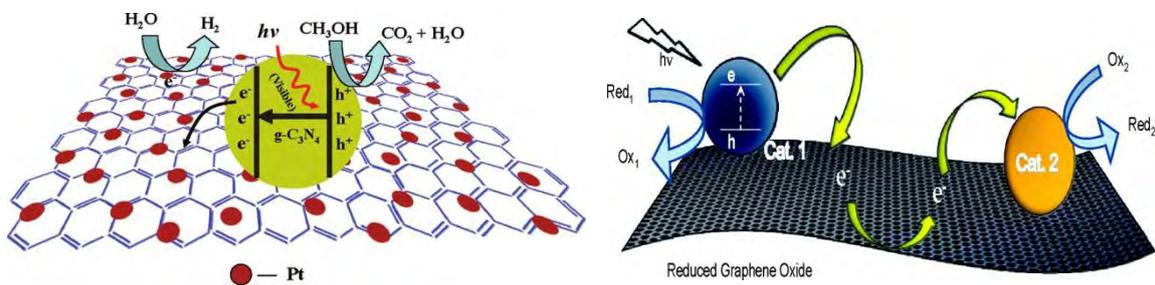
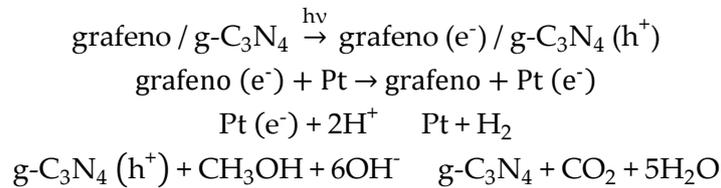


Figura 15. Separación de los pares electrón-hueco en los fotocatalizadores MgPc/Pt/mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Las posiciones de las bandas para el mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se determinaron por XPS en aire y por UV-vis DRS [110].

Finalmente, el enfoque más prometedor hasta la fecha corresponde a los *composites* de grafeno con nitruro de carbono modificados con Pt. En 2011, Xiang *et al.* [104] llevaron a cabo un estudio pionero en el que midieron la producción de H<sub>2</sub> por vía fotocatalítica de varias muestras de grafeno/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopadas con un 1.5% en peso de Pt bajo irradiación en el visible. La máxima tasa de generación se alcanzó para la muestra con un contenido en grafeno del 1% en peso: 451 μmol·h<sup>-1</sup>, con una eficiencia cuántica aparente del 2.6% (frente al 0.1% mencionado al principio de esta sección para los primeros experimentos con nitruro de carbono). Este valor no sólo supera al del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopado con Pt (en un factor de 3.07 para las tasas de generación presentadas en el artículo), sino también al de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> dopadas con N (habitualmente tomadas como fotocatalizador de referencia) en un factor de 1.21. Los autores indican, no obstante, que un aumento del contenido en grafeno por encima del 1% en peso lleva a una rápida reducción de la actividad fotocatalítica para esta aplicación, principalmente debido 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.

La elevada actividad de generación de H<sub>2</sub> se explica conforme al Esquema 5: bajo irradiación en el visible, los electrones (e<sup>-</sup>) son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción, creando huecos (h<sup>+</sup>) en la primera. Normalmente, estos electrones y huecos se recombinan rápidamente y sólo un porcentaje bajo de los electrones fotogenerados llegan a las nanopartículas de Pt debido a una barrera Schottky. Los electrones inyectados se acumulan en las nanopartículas de Pt y pueden reducir de forma eficiente el agua (o H<sup>+</sup>) para generar H<sub>2</sub>, mientras que los huecos se acumulan en la banda de valencia del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y pueden reaccionar con el metanol como agente sacrificial. No obstante, cuando el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se inmoviliza en la superficie de las láminas de grafeno para formar *composites* en forma de capas, los electrones fotogenerados tienden a ser transferidos de la banda de conducción del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a las láminas de grafeno, debido a su excelente conductividad, dando lugar a una rápida y eficiente separación de los pares electrón-hueco. Los electrones transferidos se acumulan en las nanopartículas de Pt –también presentes como co-catalizador sobre las láminas de grafeno- por un mecanismo de percolación, para posteriormente participar en la generación de H<sub>2</sub>. Los pasos principales de la reacción son los siguientes:



**Esquema 5. Mecanismo propuesto para la transferencia mejorada de electrones en los *composites* grafeno/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [104].**

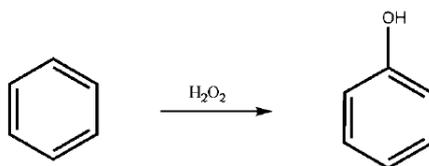
### 2.5.2. El nitruro de carbono como catalizador para reacciones de oxidación

La oxidación catalítica es un método importante para dar funcionalidad a materias primas basadas en el petróleo, y es con frecuencia el primer paso para la obtención de productos de química fina, agroquímicos y fármacos de alto valor. Los métodos tradicionales de muchas oxidaciones en química fina involucran cantidades estequiométricas de reactivos metálicos y oxidantes que son caros y tóxicos. Por razones económicas y medioambientales, las oxidaciones utilizando metales de transición como catalizadores y permanganato o dicromato como oxidantes se ven como ejemplos de procesos no satisfactorios que necesitan ser sustituidos cuanto antes. El sistema ideal para una oxidación sostenible es el uso de oxígeno molecular o peróxido de hidrógeno como el principal oxidante junto con un catalizador libre de metal que sea reciclable en un disolvente no tóxico. En el desarrollo de estos catalizadores libres de metales para oxidación, el nitruro de carbono es una opción tan prometedora que algunos autores preconizan que en un futuro cercano las oxidaciones con oxígeno en la práctica vendrán asociadas al uso del nitruro de carbono. Los resultados obtenidos hasta la fecha muestran que el nitruro de carbono o sus modificaciones son catalizadores adecuados para la oxidación de alcanos [18] [25] [28], olefinas [55] y alcoholes [30].

#### 2.5.2.1. Oxidación de alcanos

La conversión de alcanos en compuestos que contienen oxígeno es una de las transformaciones más importantes y fundamentales en química industrial. Los alcanos de alto peso molecular y los hidrocarburos alquil aromáticos pueden ser oxidados por calentamiento en presencia de oxígeno a temperaturas bastante altas a través de una auto-oxidación de las cadenas radicales. No obstante, la auto-oxidación se caracteriza por su carencia de selectividad. Por tanto, las reacciones de oxidación a escala industrial con frecuencia sufren de desventajas como la baja selectividad debida a sobre-oxidación, imposibilidad de reciclaje del catalizador o impactos ambientales negativos por el uso de catalizadores metálicos tóxicos.

El fenol es una importante materia prima. Industrialmente se obtiene mediante oxidación de cumeno (isopropil benceno) a hidroperóxido de cumeno, que posteriormente, en presencia de un ácido, se escinde en fenol y acetona, que se separan por destilación, pero este proceso genera grandes cantidades de residuos. El proceso ideal sería la oxidación directa del benceno a fenol con oxidantes "limpios", como oxígeno molecular o peróxido de hidrógeno (Esquema 6). En este sentido, se ha descubierto recientemente que el nitruro de carbono es de hecho un fotocatalizador con alta selectividad para la oxidación directa del benceno a fenol en condiciones suaves [111].

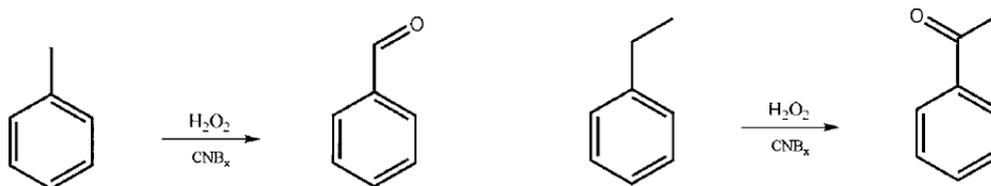


Esquema 6. Oxidación directa del benceno a fenol [111].

Usando peróxido de hidrogeno como un oxidante limpio, a una temperatura de reacción de 60°C y bajo irradiación con luz en el visible ( $\lambda > 420$  nm), los nitruros de carbono dopados con flúor muestran una mejora de la actividad catalítica respecto al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro. Con g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como catalizador, el fenol se formaba con una TOF baja (0.006 h<sup>-1</sup>), pero esta TOF puede mejorarse a 0.125 h<sup>-1</sup> con CNF-2.0 [25]. En particular, la TOF puede mejorarse considerablemente usando nitruro de carbono dopado con hierro [107] [111]. Por ejemplo, en las mismas condiciones de reacción, se consiguió una TOF de 14.84 h<sup>-1</sup> utilizando Fe-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SBA-15 como fotocatalizador.

La oxidación del ciclohexano a ciclohexanona es otra reacción de importancia industrial, puesto que la ciclohexanona es un producto intermedio en la producción de caprolactama (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO) y ácido adípico ((CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>), que se emplean en la fabricación de nylon 6 y nylon 66, respectivamente. El proceso industrial usa naftenato de cobalto como catalizador y ácido acético como disolvente. Trabajando a una temperatura de aproximadamente 150°C, se alcanzan usualmente selectividades del 70-90% con un 5% de conversión [18] [55]. Recientemente, el nitruro de carbono enriquecido en boro y flúor se ha demostrado que mejora la oxigenación del ciclohexano con especificidad superior al 90% con conversiones que llegan al 8%. En concreto, el CNBF-1.0 consigue una especificidad del 100% para la formación de ciclohexanona con una conversión del 5.3% [18]. El mismo grupo [103] ha presentado recientemente otra alternativa, dopando el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con un 5% en peso de grafeno. El *composite* activa favorablemente el oxígeno molecular para la oxidación de la ciclohexanona. Con la proporción adecuada de grafeno/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se alcanza una especificidad del 98% y una conversión del 14%, sin presencia de subproductos asociados a una sobreoxidación.

Otros alcanos también han sido sometidos a oxidación en presencia de nitruro de carbono como catalizador, incluyendo tolueno, etilbenceno y algunos aromáticos bencílicos sustituidos (Esquema 7). La actividad del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es muy baja para la oxidación del tolueno y el etilbenceno, pero el dopado con boro mejora su actividad catalítica. Por ejemplo, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> por si mismo daba conversiones inferior al 2% en la oxidación del tolueno, mientras que el CNB<sub>0.15</sub> logra alcanzar una conversión hacia benzaldehído de hasta el 6.3% con una especificidad del 100% [28].



**Esquema 7. Oxidación del tolueno y del etilbenceno usando nitruro de carbono dopado con boro [28].**

Esta alta selectividad hacia benzaldehído o acetofenona es relevante para aplicaciones industriales, en las que la conversión del tolueno debe mantenerse por debajo del 4% para conseguir una selectividad del 70% del benzaldehído y para evitar la formación de ácido carboxílico; sin embargo, se utilizan como catalizadores metales pesados y temperaturas por encima de 200°C. Por tanto, parece que el nitruro de carbono dopado

con boro es una solución factible. Las principales limitaciones son el mantenimiento de una alta selectividad para una conversión por encima del 8% y la necesidad de evitar la desactivación del catalizador.

Desde el punto de vista ambiental, las reacciones basadas en el uso de oxígeno como reactivo oxidante, formando agua como subproducto, serían procesos aún más deseables. Parece que el nitruro de carbono puro no es eficiente para potenciar la oxidación de hidrocarburos inertes (por ejemplo ciclohexano) con oxígeno [28], lo cual puede deberse a su potencial de oxidación suave determinado por la posición de su HOMO. No obstante, la oxidación de hidrocarburos con una posición bencílica funciona bien, incluso con O<sub>2</sub> como oxidante. De nuevo, los nitruros de carbono dopados con boro muestran una actividad catalítica más alta, pero incluso el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro alcanza buenas conversiones y alta selectividad empleando oxígeno molecular como oxidante no-contaminante.

Aunque el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o sus modificaciones pueden en principio catalizar la oxidación de alcanos, las tasas de conversión en general aún son bajas. Considerando la importancia de la oxidación de alcanos en la industria, aún es preciso que se dedique mucho esfuerzo a la optimización de las condiciones de reacción y del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y sus modificaciones como catalizadores de la misma.

#### 2.5.2.2. Oxidación de olefinas

Los métodos clásicos de oxidación de alquenos descritos en la literatura hasta la fecha también están lejos de ser benignos desde un punto de vista medioambiental y generan importantes cantidades de subproductos no deseados. Por ejemplo, incluso usando una encima (P450LM2) como catalizador, la oxidación del ciclohexeno produce óxido de ciclohexeno y 2-ciclohexen-1-ol en cantidades casi iguales. Los sistemas desarrollados en los últimos años basados en metaloporfirinas parecen efectivos, pero la degradación oxidativa de las metaloporfirinas usadas como catalizadores impide su uso para catálisis oxidativa rutinaria, ya sea a escala de laboratorio o a escala industrial.

Durante sus estudios sobre oxidación respetuosa con el medio ambiente, Wang *et al.* encontraron que el nitruro de carbono también es un catalizador eficiente para la oxidación selectiva (parcial) de alquenos [55]. En la oxidación de ciclohexeno, se logra una especificidad extraordinariamente alta en la sustitución alílica usando oxígeno molecular como oxidante. En la Figura 16 se recoge información representativa a este respecto. A partir de la tendencia indicada en la gráfica, el canal de reacción alternativo hacia óxido de ciclohexeno es secundario, y el producto de oxidación final sería ciclohexen-2-ona. La formación de los productos alílicos 2-ciclohexen-1-ona y 2-ciclohexen-1-hidroperóxido muestra el ataque preferente del enlace C-H activado frente al doble enlace C=C en la oxidación del ciclohexeno.

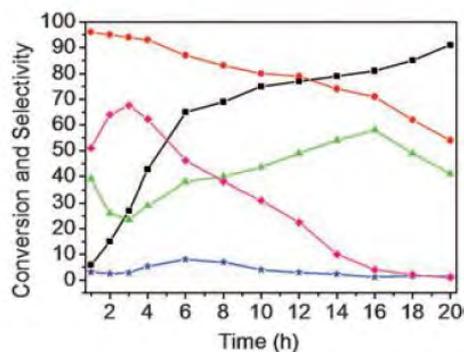


Figura 16. Conversión del ciclohexeno y especificidad en los productos de oxidación alílica y epoxidación con el tiempo a 110°C y 1 MPa p<sub>o2</sub>. ■ Conversión de ciclohexeno, ● especificidad de los productos de oxidación alílica, ▲ especificidad de la 2-ciclohexen-1-ona, ◆ especificidad del 2-ciclohexen-1-hidroperóxido, \* especificidad del óxido de ciclohexeno [55].

#### 2.5.2.3. Oxidación de alcoholes

La oxidación de alcoholes primarios a aldehídos es otra de las reacciones elementales de importancia fundamental tanto en procedimientos de laboratorio como comerciales. Muchas oxidaciones de este tipo se realizan usando donores de oxígeno corrosivos y estequiométricos, como el cromato o el permanganato, y generalmente catalizadores basados en metales de transición. En los últimos años, la fotocatalisis heterogénea se ha convertido en un método prometedor para un buen número de reacciones químicas que hacen uso de la luz solar. Como se ha mencionado anteriormente, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> tiene un *bandgap* apropiado de 2.7 eV (la parte superior de la banda de valencia se encuentra en 1.4 V y la parte inferior de la banda de conducción está en -1.3 V, *vs.* el electrodo normal de hidrógeno, respectivamente) [27]. Esta característica permite su uso directo en activación fotoquímica de O<sub>2</sub> y compuestos orgánicos [25] [111].

Este sistema de fotocatalisis puede extenderse fácilmente a otras reacciones de oxidación, como por ejemplo a la oxidación de alcoholes [30]. De hecho, un trabajo reciente de Wang *et al.* muestra que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> mesoporoso puede activar el oxígeno molecular para la oxidación de alcoholes a aldehídos/cetonas con alta selectividad [30]. El mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> cataliza la oxidación de alcohol bencílico a benzaldehído con especificidad superior al 99% y una conversión del 57% bajo irradiación en el visible durante 3 horas a 100°C. Un estudio sobre el efecto de la sustitución en el anillo aromático muestra que tanto un sustituyente aceptor de electrones como un donador de electrones mejoran la tasa de la reacción.

Experimentos adicionales de resonancia paramagnética electrónica (RPE, o resonancia de espín electrónico, REE) sugieren la formación del radical ·O<sub>2</sub> por transferencia de electrones del mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fotoactivado bajo irradiación con luz visible, mientras que el hueco directamente deshidrogena el alcohol (deshidrogenación oxidativa).

#### 2.5.2.4. Oxidación de heteroátomos

Aparte de la oxidación de C-H y O-H, la oxidación N-H es de considerable interés puesto que permite la generación de numerosos compuestos activos que contienen nitrógeno y que se utilizan como intermediarios de varias moléculas de interés desde

un punto de vista químico y biológico, como medicamentos. Bajo iluminación con luz visible, el mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puede también mejorar la oxidación de aminas en iminas, que después se someterían a reacciones adicionales. En condiciones optimizadas, se consigue la conversión completa de bencilamina en N-(benciliden)bencilamina en 3.5 horas. Esta estrategia podría hacerse extensiva a otros sustratos, como aminas heterocíclicas que contengan átomos de azufre y nitrógeno, que normalmente envenenan a la mayoría de catalizadores metálicos. Específicamente, se podría conseguir una síntesis sencilla y eficiente de benzoxazoles, benzimidazoles y benzotiazoles con altos rendimientos [112].

#### 2.5.2.5. Degradación de contaminantes

La oxidación de contaminantes orgánicos en CO<sub>2</sub>, agua y otros compuestos no peligrosos usando O<sub>2</sub> como un oxidante no contaminante es uno de los pocos enfoques eficientes para la eliminación de contaminantes orgánicos de forma rápida y respetuosa con el medio ambiente. Recientemente, Zou *et al.* han sido capaces de degradar el naranja de metilo (MO) y rodamina B (RhB) usando g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro [29], si bien hacían constar que la modificación con nanopartículas de Ag (5% en peso) mejoraba considerablemente la actividad fotocatalítica para esta aplicación. Sus estudios comparativos muestran que la actividad de fotodegradación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sobre el MO se debe principalmente a un proceso de reducción iniciado por electrones fotogenerados, mientras que la degradación de la RhB se origina principalmente por la oxidación por parte de los huecos fotogenerados.

El dopado con nanopartículas del Ag (1.0 % en peso) del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, referido por Ge *et al.* [108] aumenta la eficacia de fotodegradación del naranja de metilo en un factor de 23 respecto al g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puro (Figura 17).

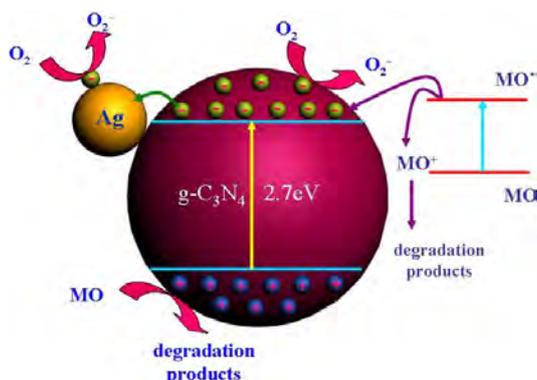


Figura 17. Diagrama esquemático de la degradación del naranja de metilo por el Ag/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bajo irradiación en el visible [108].

Por otra parte, la funcionalización del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con grupos anhídrido mediante una reacción de amidación se ha demostrado que mejora la actividad de fotodegradación del naranja de metilo en un factor de 4, lo que los autores atribuyen no sólo a la ampliación del espectro de absorción, sino principalmente a una mejor separación de los electrones y huecos fotogenerados [66].

El dopado con boro puede mejorar la adsorción del colorante y la absorción de luz, mejorando así la fotodegradación de la RhB en un factor de 1.5 [21]. El mismo grupo también ha fabricado un material compuesto  $C_3N_4$ -TaON por el método de molienda y tratamiento con calor. Esta heterounión orgánica-inorgánica da buenos resultados en la oxidación de RhB, que parecen deberse a un ajuste adecuado de las bandas de conducción y de valencia que mejoran la eficiencia de la separación de los pares electrón-hueco fotogenerados (Figura 18) [113].

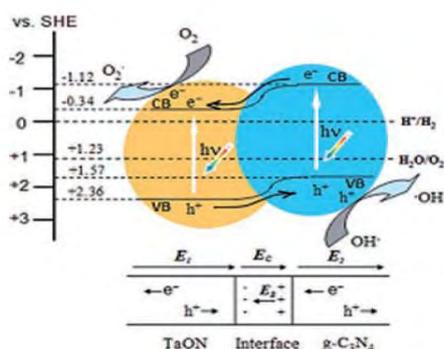


Figura 18. Separación y transporte de los electrones y huecos generados por fotocatalisis en la interfaz del *composite* orgánico-inorgánico y en ambos semiconductores.  $E_c$  es el campo eléctrico de contacto para los dos materiales;  $E_B$  es la barrera de potencial en la capa de vaciamiento de la interfaz ( $E_B < E_c$  durante la reacción fotocatalítica);  $E_1$  y  $E_2$  son los campos eléctricos internos inducidos por la redistribución espacial de cargas en las partículas de TaON y  $C_3N_4$ , respectivamente [113].

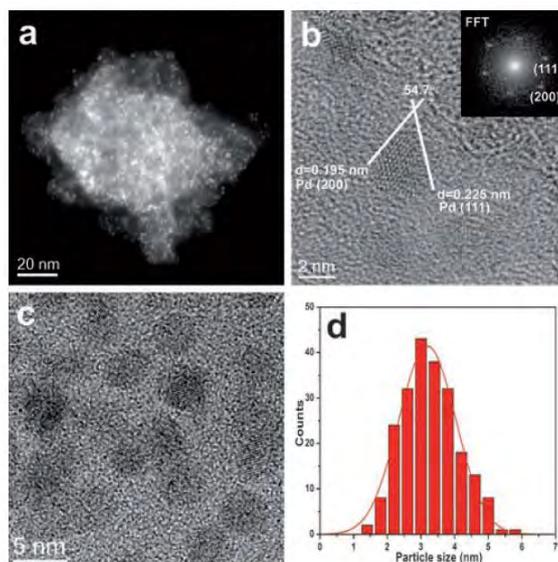
Muy recientemente, Liao *et al.* [102] también han demostrado que la degradación de RhB y de 2,4-diclorofenol bajo irradiación en el visible pueden mejorarse en un factor de 3.80 y de 2.08, respectivamente, al combinar el  $g-C_3N_4$  con óxido de grafeno, gracias a una mejor absorción en el visible, además de una mayor estabilidad.

### 2.5.3. Aplicaciones en reacciones de hidrogenación

Un semiconductor orgánico que puede liberar hidrógeno fotoquímicamente puede por supuesto realizar la reacción inversa, es decir, una reacción de hidrogenación. Debido a la obstaculización cinética de la ruptura de enlaces covalentes orgánicos discutida anteriormente, el “anclaje” de nanopartículas metálicas apropiadas (como por ejemplo Pt) en la superficie del  $mpg-C_3N_4$  resulta de ayuda, creándose así heterouniones metal-semiconductor  $Pd@mpg-C_3N_4$ . El elevado número de átomos de nitrógeno en la red cristalina del nitruro de carbono favorece la fuerte coordinación y por tanto la estabilización de las partículas metálicas, que es mucho mayor que en sus homólogos basados solo en carbono.

Un estudio reciente ha demostrado lo anterior de forma bastante ilustrativa, al introducir nanopartículas de Pd como grupos funcionales en la red del  $mpg-C_3N_4$  (Figura 19) [114]. Todas las partículas tenían un tamaño de en torno a 3 nm, estaban bien separadas unas de otras, y mantuvieron su estabilidad a través de las distintas

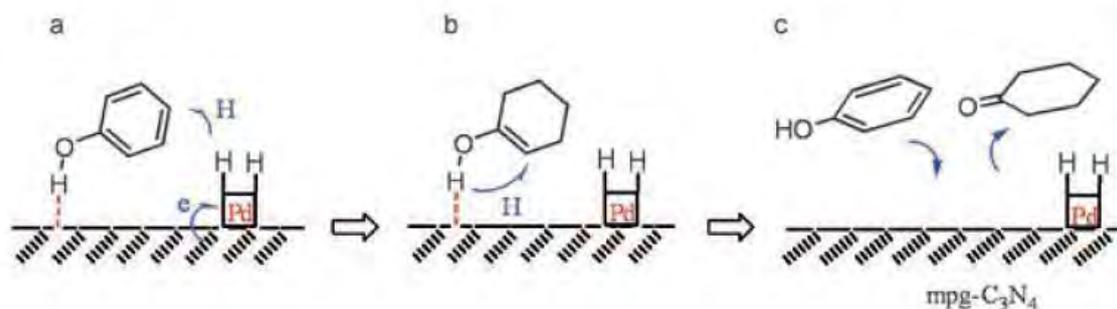
reacciones consecutivas. El material híbrido, Pd/mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se utilizó a continuación como catalizador para la hidrogenación de fenol.



**Figura 19.** (a) STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*), (b) HRTEM (*High Resolution Transmission Electron Microscopy*), (c) TEM y (d) distribución de tamaños de partícula (PSD) del Pd@mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Detalle en (b): transformada rápida de Fourier local [114].

Estudios anteriores sobre la hidrogenación en un solo paso del fenol a ciclohexanona demostraron que la ciclohexanona es, en condiciones estándar, un producto intermedio y que puede ser fácilmente hidrogenada a su vez hacia ciclohexanol, y el alcanzar una alta selectividad (>95%) y elevada conversión (>80%) suponen un reto importante. Se demostró que el Pd@mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es muy activo en la hidrogenación y que mejora la formación selectiva de ciclohexanona incluso a presión atmosférica de hidrogeno y en condiciones acuosas. Por ejemplo, la hidrogenación catalítica del fenol con 5 mol% de Pd@mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua a 65°C se lleva a cabo con un conversión del 99% en 2 horas y con una especificidad por encima del 99% para la ciclohexanona. Las tasas de reacción observadas son en general mucho más altas que las que se venían consiguiendo tradicionalmente con los complejos Pd@C, que además requerían el uso de aditivos y presentaban baja selectividad hacia la ciclohexanona [115].

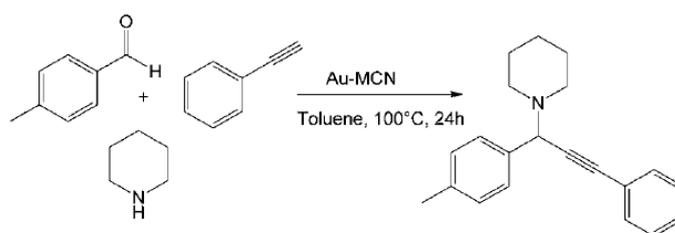
Adicionalmente, el catalizador Pd@mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> puede aplicarse también con éxito a otros compuestos aromáticos hidroxilados con altas conversiones y especificidades (>99%). La hidrogenación de hidroquinona y pirocatequina dan lugar a hidroxiciclohexanonas, muy valiosas desde el punto de vista sintético. Resulta interesante que, para el caso de la resorcina, el producto obtenido no es hidroxiciclohexanona sino el producto de deshidratación reducido: ciclohexanona. La elevada selectividad para las cetonas se atribuye a que el fenol es adsorbido de forma no planar en sitios básicos, lo que da lugar a ciclohexanona (Esquema 8). La interacción del fenol con la superficie a través del grupo hidroxilo para formar interacciones O-H...N o O-H...π fuertes puede también verse como un factor que afecta a la selectividad.



Esquema 8. Posible mecanismo de reacción del fenol con el Pd@mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [115].

#### 2.5.4. Aplicaciones como un catalizador básico

El desarrollo de nuevos materiales sólidos básicos es un área en rápida expansión. La incorporación de átomos de nitrógeno en la textura de polímeros y materiales carbonados da lugar a una función básica que dicta el comportamiento catalítico básico del material. Vinu *et al.* mostraron que el uso de nanopartículas de nitruro de carbono mesoporoso altamente ordenado con superficies específicas grandes resulta eficaz como catalizador básico para la transesterificación de cetoésteres [72]. La catálisis es altamente activa y permite un alto rendimiento en periodos de tiempo cortos. El mismo grupo también ha demostrado que el material resultante de la deposición de nanopartículas de oro en materiales carbonados ricos en nitrógeno puede emplearse como un catalizador heterogéneo muy activo, selectivo y reciclable para el acoplamiento de benzaldehído, piperidina y fenilacetileno a la correspondiente propargilamina, que de otro modo generalmente se cataliza usando bases fuertes como el N-butil-litio, reactivos organomagnésicos o diisopropilamida de litio (Esquema 9) [116].



Esquema 9. Actividad catalítica del nitruro de carbono mesoporoso con nanopartículas de oro en la reacción de síntesis de propargilamina a partir de benzaldehído, piperidina y fenilacetileno [116].

#### 2.5.5. Aplicaciones en descomposición de óxidos de nitrógeno

El paladio y el platino son catalizadores eficientes para la reducción de NO<sub>x</sub>, pero estos metales nobles son caros. Zhu *et al.* han demostrado recientemente que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> es un candidato prometedor para catálisis de descomposición de NO respetuosa con el medio ambiente. El g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de por sí es activo para la descomposición de NO, pero con baja conversión. Esta conversión mejora cuando se introducen iones metálicos de Zn o de Au en la matriz del nitruro de carbono (Tabla 3) [117].

**Tabla 3. Conversión de NO para los catalizadores investigados a diferentes temperaturas [117]**

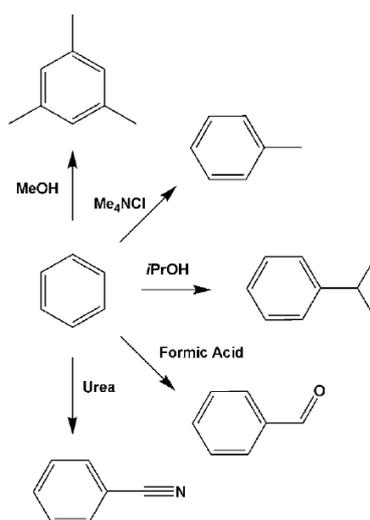
Catalizador	Conversión de NO [%]			
	400°C	450°C	475°C	500°C
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	0.14	3.46	5.03	15.06
g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> sintetizado en medio básico antes de la calcinación	2.14	18.58	33.33	46.25
Zn-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	10.83	32.37	48.31	69.40
Au-g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	26.88	23.01	26.59	41.05

### 2.5.6. Activación de enlaces $\pi$ y sistemas aromáticos

Ya se ha indicado anteriormente que el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> o sólo activa al benceno, sino que también interactúa favorablemente con otros reactivos con dobles o triples enlaces [118]. En la investigación citada, el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se utilizó como un catalizador eficiente para la ciclotrimerización de varios nitrilos en sus triacinas derivadas y para la ciclización de alquinos funcionales. La ciclotrimerización de triples enlaces es una reacción habitualmente muy exotérmica porque da lugar a la formación de un sistema aromático, pero tales reacciones raras veces se llevan a cabo en la práctica por que se requieren energías de activación muy altas. Usando el nitruro de carbono como catalizador, se observan reacciones lentas, con rendimientos de moderados a altos. Se ha especulado sobre si, mientras que los alquenos son activados por donación de electrones (como es el caso para el benceno), los nitrilos interactúan con bordes de las láminas de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a través de múltiples enlaces de hidrógeno, lo que permite al catalizador una muy muy alta selectividad respecto al sustrato. Esto se ha ejemplificado por el hecho de que el carbonitrilo de piracina es uno de los nitrilos que más rápidamente reaccionan, mientras que el benzonitrilo, que tiene propiedades electrónicas similares y obstaculización estérica, no reacciona. Resulta interesante que los diferentes modos catalíticos se desarrollan de forma diferente con el grado de condensación y con la optimización del empaquetamiento. Mientras que las propiedades electrónicas son mejores para una estructura con condensación óptima y características estructurales no demasiado pequeñas, todas las reacciones catalíticas que dependen de grupos funcionales y en terminaciones de los bordes son más eficientes con especies poliméricas de nitruro de carbono menos ordenadas y con áreas específicas mayores.

La acilación de Friedel-Crafts (FC) es un proceso de activación aromática C-H típico. Muestras mesoporosas de C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> con distintas áreas superficiales fueron objeto de análisis para esta reacción específica [58], y resultó que la reactividad depende principalmente tanto del área superficial como de un óptimo grado de condensación. La mayor ventaja de estos catalizadores libres de metales es que de forma inherente permiten la presencia de grupos funcionales en los reactivos o en los grupos segregados; mientras que tales grupos funcionales normalmente pasivan a los catalizadores metálicos. El uso de ácidos carboxílicos o alcoholes como electrófilos son la clave de los esfuerzos actualmente en curso para conseguir que las reacciones de FC sean más respetuosas con el medio ambiente, lo que anteriormente había resultado ser bastante complicado. Por el contrario, el uso de mpg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como catalizador de hecho permite esa selección flexible de los reactivos. En concreto, se pueden utilizar grupos OH o NH<sub>2</sub> como grupos de salida, permitiendo una alquilación eficiente a baja

temperatura con alcoholes o aminas cuaternarias o incluso la cianación con urea [59]. El Esquema 10 muestra algunas de estas rutas de reacción inusuales que el nitruro de carbono permite.



**Esquema 10. Algunas posibles reacciones de tipo Friedel-Crafts catalizadas por el nitruro de carbono mesoporoso utilizando electrófilos respetuosos con el medio ambiente [17].**

Para la reacción de Friedel-Crafts, calentar el nitruro de carbono a 600°C con el consiguiente aumento de la organización y la condensación, redundaría en una mejora de la actividad catalítica, lo que se interpreta como que las propiedades semiconductoras dirigen la reacción por transferencia de electrones al sistema aromático.

Es digno de mención que muchas de estas reacciones que hacen uso de nuevas funcionalidades para la reacción realmente parecen biomiméticas o de tipo enzimático, lo cual lleva a un interés por la cuestión de por qué  $C_3N_4$  parece ser especialmente adecuado para estas reacciones. Una respuesta puede ser que un gran número de moléculas orgánicas conjugadas, basadas en cianuro, ricas en nitrógeno, como los ácidos nucleicos o las porfirinas, son “fósiles moleculares” que existieron antes de que comenzara la vida.

## 2.6. El $C_xN_y$ , más allá del $C_3N_4$

Una pregunta pertinente y de gran importancia es si el g- $C_3N_4$  es verdaderamente peculiar, o si sólo es un caso específico dentro de un rango más amplio de catalizadores orgánicos heterogéneos. En opinión de Wang *et al.*, los experimentos apuntan a lo segundo. Hay muchas formas de sustituir carbono por nitrógeno en grafito o nanotubos de forma convencional y el término “nitruros de carbono” puede usarse en referencia a una familia mucho mayor de compuestos relacionados (por ejemplo  $C_3N_3$ ,  $C_3N_2$ ,  $C_3N$ ,  $C_5N$ ,  $C_{10}N_3$ , etc.), todos los cuales pueden –en principio– condensarse a partir de monómeros adecuados. Esto abre la puerta a nuevas posibilidades para obtener catalizadores poliméricos, materiales soporte y sólidos en general con reactividades químicas nuevas y potencialmente útiles.

En algunas de las aplicaciones discutidas en las secciones anteriores, el tratamiento térmico más allá del punto de estabilidad y/o la copolimerización de nitruros carbono ya daba lugar a una reducción sustancial de contenido en nitrógeno, pero no obstante los materiales resultantes seguían presentando una elevada actividad catalítica (por ejemplo, [71] [72]). Otro caso bien documentado que complementa esta familia son los llamados “materiales carbonáceos dopados con nitrógeno”, donde sólo una pequeña parte de la red de átomos de carbono son sustituidos por nitrógenos. Los materiales carbonáceos dopados con nitrógeno ya se sabe que funcionan como catalizadores para reacciones de reducción de oxígeno [119] [120] [121], pero con peores rendimientos. Siguiendo los conceptos anteriores, Wang *et al.* describieron la síntesis de materiales carbonáceos dopados con nitrógeno mediante calentamiento de líquidos iónicos con aniones de dicianamida a temperaturas de hasta 1000°C [122] [123], obteniendo materiales con contenidos en nitrógeno de hasta un 10.4% en peso con conductividades electrónicas y estabilidades frente a la oxidación superiores a las del carbono grafito puro [122] [124]. Estas observaciones están en la misma línea que otras muchas observaciones en las que se corrobora que las propiedades de los materiales carbonáceos en términos de comportamiento electrónico y mecánico mejoran al doparse con nitrógeno [125] [126] [127] [128]. En el trabajo anteriormente mencionado, se ve que la densidad de estados del nivel de Fermi,  $D(E_F)$ , y la función de trabajo aumentan de forma lineal con el aumento del contenido en nitrógeno, dando lugar a una conductividad parecida a la de los metales. Como el nitrógeno también mejora la posición del HOMO hacia una *nobleza* o *inalterabilidad* mayor, los materiales carbonáceos dopados con nitrógeno también se conocen como “carbonos nobles” (por analogía con el efecto, por ejemplo, del cromo en el acero noble o inoxidable). La combinación de inalterabilidad, carácter básico y comportamiento metálico pueden verse como un excelente punto de partida para el desarrollo de aplicaciones catalíticas.

En este contexto, las bases nitrogenadas han sido empleadas con éxito como comonomeros en condensación de líquidos iónicos, obteniéndose materiales carbonáceos con contenidos en nitrógeno superiores al 14% en peso [129], que corresponderían formalmente al “C<sub>6</sub>N”. Este catalizador, al ser dispersado en estructuras mesoporosas, ha resultado ser muy activo para la reducción electroquímica de oxígeno (ORR), con actividades en soluciones alcalinas comparables a las del Pt@C, el catalizador más frecuente en pilas de combustible.

Este caso ejemplifica como la aplicación en pilas de combustible de los materiales carbonáceos dopados con nitrógeno, sin una conductividad de tipo metálica y una inalterabilidad química alta, resultaría imposible. Además, el sistema resultó ser insensible a los vertidos de metanol, que es el punto débil de todos catalizadores basados en Pt, problema que no comparten los materiales carbonados: un catalizador basado en C,N seguirá funcionando, mientras que un catalizador basado en Pt se verá envenenado y dejará de cumplir su función.

## 2.7. Conclusiones parciales y perspectivas

Desde la primera vez que se utilizó el g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como catalizador en el 2006, el número de estudios sobre el rendimiento catalítico, electrocatalítico o fotocatalítico del nitruro de carbono ha ido aumentando a un ritmo constante. En esta sección de la Memoria se ha discutido la elucidación de su peculiar estructura y características, se han discutidos distintas rutas para su modificación y se han presentado aplicaciones en química verde. Son las peculiaridades de los nitruros de carbono modificados las que los convierten en catalizadores orgánicos heterogéneos, capaces de catalizar reacciones a través de interacciones orgánicas y activación. Además, el nitruro de carbono es un semiconductor de banda prohibida intermedia, con las posiciones tanto de su HOMO como de su LUMO en un rango que lo convierte en un agente de transferencia de electrones suave con gran potencial químico.

Como se han mencionado anteriormente, en muchos ejemplos el nitruro de carbono o sus modificaciones han abierto nuevas oportunidades en aplicaciones prácticas, incluyendo fotosíntesis artificial, reacciones de oxigenación y reducción, catálisis básica, además de activación aromática o activación de dobles o triples enlaces. En comparación con los catalizadores heterogéneos tradicionales, el nitruro de carbono presenta muchas ventajas, como el hecho de no contener metales, buena estabilidad térmica y química, estructura electrónica ajustable, abundancia y bajo coste. Por tanto, se espera que siga siendo objeto de un creciente interés para aplicaciones en química verde, y más trabajo sistemático sigue siendo necesario. Las tasas catalíticas del nitruro de carbono aún siguen siendo bajas cuando se utiliza en su forma pura, lo que se atribuye al papel de la covalencia en los enlaces reversibles que se forman y se rompen.

De cara al futuro, muchos autores coinciden en que modificaciones multifuncionales del nitruro de carbono imitando a las enzimas, en concreto como poros funcionales, son una forma de mejorar el rendimiento de este material. Otro objetivo debería ser establecer correlaciones entre la estructura del nitruro de carbono y su actividad catalítica para las aplicaciones de mayor importancia. Aún no está claro cómo interactúa el nitruro de carbono con los reactivos y los productos y cómo realmente influencia estas reacciones. Un mayor conocimiento de las propiedades fisicoquímicas del nitruro de carbono resulta imprescindible.

Otro reto es la ampliación del tamaño de los dominios y la mejora de las propiedades electroquímicas en el sentido tradicional de los semiconductores. Esto es difícil, puesto que el nitruro de carbono y sus modificaciones preparadas por la ruta de condensación normalmente sufren una condensación incompleta, que cambia de remesa a remesa. Como no obstante la química orgánica relativa a la formación de enlaces C-N es muy rica, es de esperar que se consigan procedimientos de síntesis mejores, más suaves y más reversibles que permitan la auto-organización para obtener motivos estructurales mejorados.

Desde la perspectiva de las aplicaciones prácticas en química verde, sólo se han discutido algunas aplicaciones, orientadas a demostrar que presenta la tolerancia y multifuncionalidad necesarias. La aplicación de este catalizador a reacciones específicas y sustratos específicos en el futuro sin lugar a dudas llevará a resultados de gran interés.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL: SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE NUEVOS NITRUROS DE CARBONO GRAFÉNICOS

#### 3.1. Material y métodos

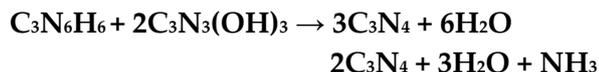
##### 3.1.1. Síntesis

La síntesis de los materiales objeto de estudio han tenido como precedente o referencia dos procedimientos de obtención de nitruros de carbono grafíticos a partir de triazina, publicados por C. Li *et al.* [130] y basados en la reacción de policondensación entre ácido cianúrico y cloruro de melamina en presencia de polvo de níquel:

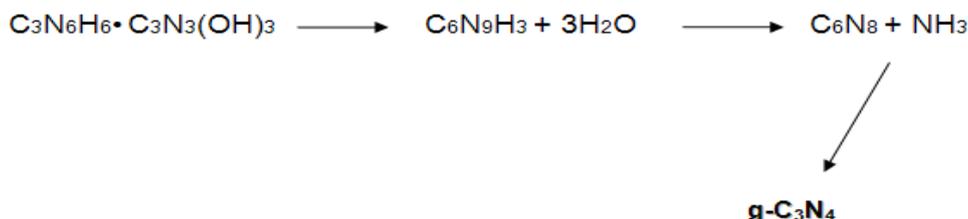


La primera ruta era un método de solvólisis térmica utilizando benceno como disolvente, mientras que la segunda cursaba en ausencia de disolvente, o sea, en estado sólido, con tratamiento térmico a 400°C. Ambas rutas conducen a g-CN<sub>x</sub> con alto contenido en nitrógeno (x=1.6) y cloruro de hidrógeno, y posibilitan una ruta hacia la síntesis de grandes cantidades de nitruro de carbono grafítico, cuyas propiedades tribológicas y electrónicas les hacen interesantes para diferentes aplicaciones. Por esta razón, resulta importante desarrollar un método de depósito de capas de nitruros de carbono grafítico de una manera controlada que conduzca, en el mayor grado posible, a materiales grafénicos.

Durante el año 2011, procedimos a la síntesis de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a baja presión a partir de melamina y ácido úrico [131], según una reacción alternativa a la de Cun Li *et al.* y que puede ser formulada como:



Dicha reacción transcurre a través del intermediario, C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>, precursor inmediato de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. La reacción fue llevada a cabo en presencia de alúmina para que la policondensación de melamina y ácido cianúrico originara nitruros de carbono a depositar en la superficie expuesta de partículas de alúmina. Este método puede asimilarse a una pirólisis seguida por CVD.



Esquema 11. Mecanismo de formación de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a partir del intermediario C<sub>3</sub>N<sub>6</sub>H<sub>6</sub>·C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>

Más recientemente, durante el año 2012, hemos venido obteniendo nitruros de carbono grafénicos por calentamiento entre 450 °C y 700 °C, en flujo de nitrógeno, de cianurato de melamina tratado con ácidos sulfúrico o selenioso ( $\text{SeO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) 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 reacción resulta promovida por ácido sulfúrico, que actúa como catalizador proveyendo protones y rompiendo el aducto (hipótesis basada en el trabajo de Heine *et al.* [132] sobre formación de sulfatos de melaminio).

El reactivo de partida, cianurato de melamina, ha sido obtenido de Ferro-plast S.r.l. (Milán, Italia), con una pureza superior al 99%. Después de un proceso de trituración a polvo fino, en un mortero de ágata durante 5 minutos, las muestras de cianurato de melamina han sido tratadas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M durante una noche, filtradas en una placa de vidrio y llevadas a sequedad, a 110°C durante 6 horas en una estufa.

Como alternativa a la utilización de ácido sulfúrico como catalizador se ha acudido al uso de  $\text{SeO}_2$  en digestión con agua (formalmente  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ).

Los materiales tratados, bien con ácido sulfúrico o con dióxido de selenio, han sido sometidos a calentamiento para su transformación a los productos deseados, en crisoles de cerámica con tapa o en ampollas de vidrio tapadas, ubicadas en un horno convectivo tubular Carbolite GVA 12/900 en atmósfera de nitrógeno hasta temperaturas finales que oscilan entre 450°C y 700°C.



**Figura 20. Trabajando en ampolla de vidrio cerrada a 700°C: antes del tratamiento (izquierda) y después del tratamiento (derecha).**

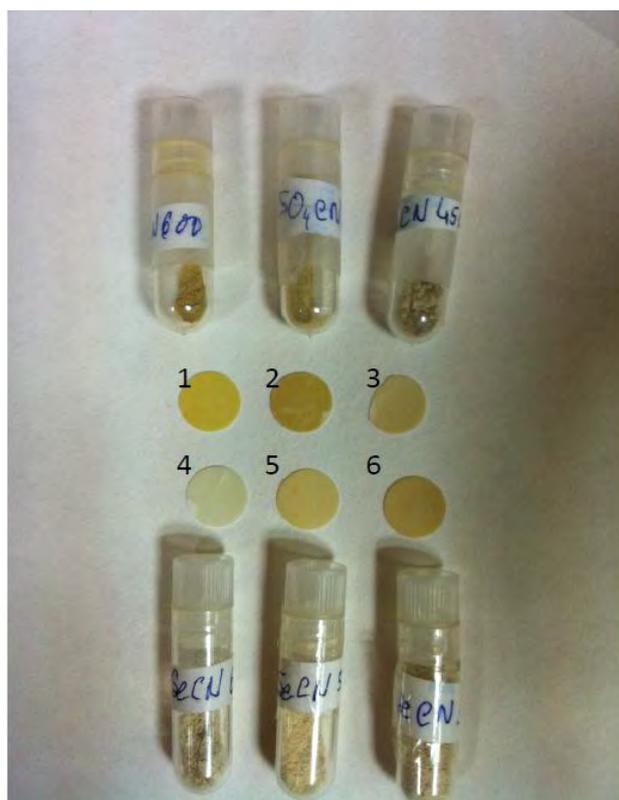


Figura 21. Aspecto de una muestra de CNM tras tratamiento a 550 °C (*izquierda*) y 700°C (*derecha*) durante 50 minutos en crisol cerámico con tapa



Figura 22. Aspecto de las muestras para las tres familias tras tratamiento 50 minutos a 700°C en crisol cerrado con tapa, y para el SO4CN a 550°C.

**Cambios de color**

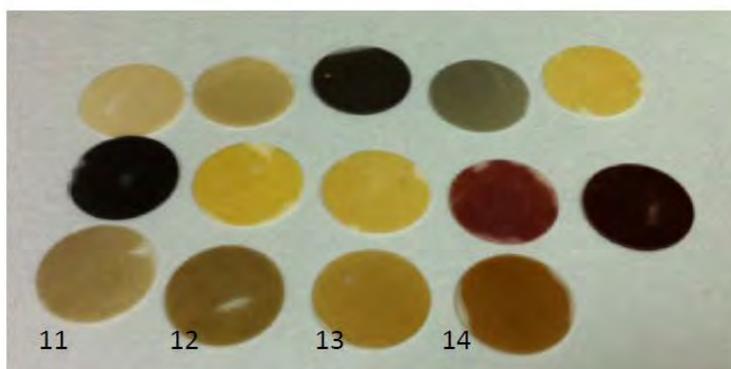


1. SO4CN600
2. SO4CN500
3. SO4CN450
4. SeCN600
5. SeCN550
6. SeCN500

**Figura 23. Cambios de coloración de las pastillas de KBr para muestras de las familias SO4CN y SeCN tratadas a distintas temperaturas.**



1. TiO3KCa puro
2. CNM+TiO3KCa a 600°C
3. CNM+TiO3KCa a 700°C
4. CNM+TiO3KCa+SeO2 a 750°C
5. SeO2+CNM+Al2O3 a 750°C, 5'
6. CNM+TiO3KCa a 700°C, 20'
7. SeCN650
8. SeCN700
9. SeCN450 bola exterior
10. SeCN450 bola interior
11. CNM650 PAPI
12. SO4CN650 (3SCN650)
13. SO4CN450 soporte metálico
14. SO4CN450 soporte cerámico



**Figura 24. Cambios de color en pastillas en KBr para muestras de las familias CNM, SO4CN, SeCN tratadas a distintas temperaturas. Parte de las pastillas corresponden a muestras tratadas con titanatos (no incluidas en la presente Memoria).**



Figura 25. De izquierda a derecha: CN+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratado a 650°C; SO<sub>4</sub>CN a 550°C y a 700°C; CNM a 550°C, 600°C y 700°C.

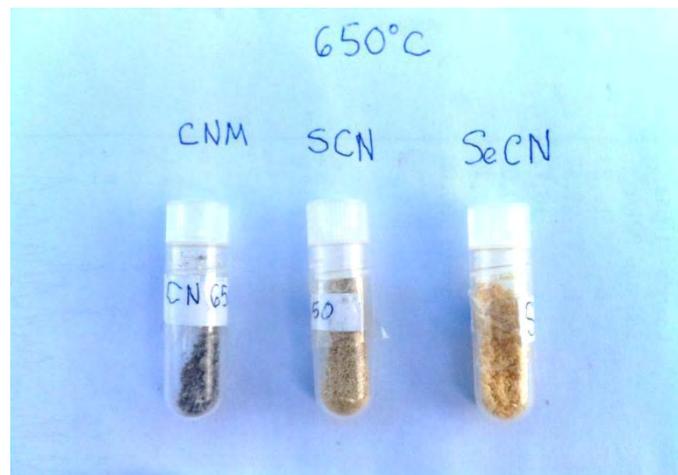


Figura 26. Diferencias de color de una familia a otra para muestras tratadas a 650°C

### 3.1.2. Rendimientos de reacción

A partir de la Tabla 4, pese a que no esté completa (no se dispone de datos de peso de las muestras antes y después del tratamiento para todos los casos), es posible extraer varias conclusiones previas:

- Los rendimientos son mucho más altos al trabajar en crisol con tapa que en crisol abierto. Por ejemplo, para el caso del CNM puro a 700°C, en el límite de estabilidad del material según los estudios de análisis térmico (que se recogen más adelante en la Sección 0), se puede apreciar que los rendimientos con tapa son muy superiores a los alcanzados sin ella (8.82% *vs.* 0.19%). En consecuencia, es aconsejable que en el futuro los experimentos se realicen en crisol con tapa o ampolla cerrada, como la que se muestra en la Figura 20.
- Pese a que los rendimientos de reacción disminuyen considerablemente al aumentar la temperatura, los valores obtenidos a 650°C, temperatura a la que se garantiza una buena formación del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, son superiores al 20% (SO<sub>4</sub>CN con tapa) y son mayores a los obtenidos a partir de otros precursores en la literatura, con lo que queda demostrada la idoneidad del producto de partida seleccionado y la bondad del procedimiento desarrollado. Adicionalmente, estos valores por encima del 20% abren la puerta a la viabilidad de la síntesis del g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> a escala industrial.
- Al elevar la temperatura y realizar la condensación en presencia de azufre o selenio, los rendimientos aumentan considerablemente respecto al caso del cianurato de melamina no tratado. A modo de ejemplo, para muestras procesadas en crisol cerrado, el rendimiento al tratar las muestras con sulfúrico aumenta de un 23% al 30.2% a 550°C, del 16% al 21.2% a 650°C y del 8.82% al 10.3% a 700°C. En el caso del selenio, a 600°C puede observarse que, incluso en condiciones de crisol abierto, el rendimiento prácticamente se duplica (5.2% *vs.* 9.5%).

**Tabla 4. Rendimientos de reacción (en %) para muestras de las tres familias para distintas temperaturas y condiciones de condensación/polimerización**

Temperatura de condensación	CNM sin tapa	CNM con tapa	SO <sub>4</sub> CN sin tapa	SO <sub>4</sub> CN con tapa	SeCN sin tapa	SeCN con tapa
450°C	19.4	-	22.4	-	21.3	-
500°C	17.7	-	20.4	-	-	-
550°C	-	23.0	-	30.2	11.4	29.2
600°C	5.2	-	-	-	9.5	-
650°C	-	16.0	3.0	21.2	-	-
700°C	0.19	8.82	-	10.3	-	-
750°C	0.03	0.12	-	-	-	-

### 3.1.3. Instrumentación

#### *Horno tubular Carbolite con controlador Eurotherm*

La síntesis de los materiales objeto de este estudio han sido realizadas en un horno tubular Carbolite GVA 12/900, con soporte versátil (vertical u horizontal), resistencia de bóveda, zona de calentamiento única, máxima temperatura nominal de 1200°C y longitud de calentamiento de 900 mm. La potencia máxima alcanzable es de 5.46 kW. Puede operar en atmósfera de aire estático, calentamiento a vacío o en atmósfera inerte (nitrógeno o argón).



**Figura 27. Horno Carbolite GVA 12/900**

#### *Análisis elemental*

El análisis elemental de las muestras se ha llevado a cabo con un analizador elemental Carlo Erba modelo CHNS-O EA1108, provisto de automuestreador, que determina simultáneamente carbono, nitrógeno, hidrógeno y azufre totales.



**Figura 28. Carlo Erba modelo CHNS-O EA1108**

### *Estudio espectroscópico en estado sólido: absorción en el infrarrojo*

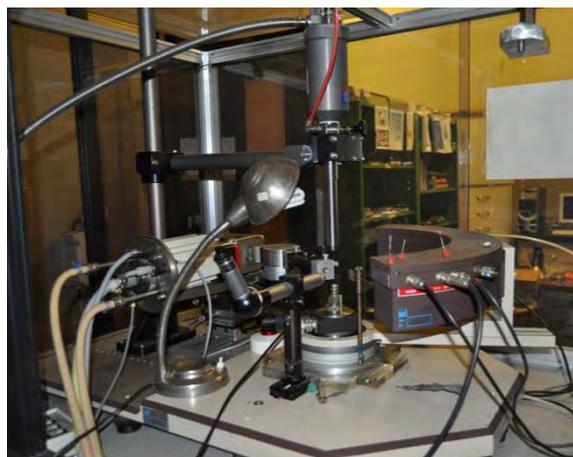
Los espectros de infrarrojo de las muestras han sido recogidos utilizando un espectrómetro compacto Thermo Nicolet 380 FT-IR. En todas las medidas (llevadas a cabo en el rango  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) se ha empleado el método de pastillaje en KBr. Los datos se han procesado utilizando el *software* OMNIC de Thermo Scientific.



**Figura 29. Espectrómetro compacto Thermo Nicolet 380 FT-IR**

### *Difracción en polvo*

Los difractogramas de polvo han sido obtenidos mediante un difractómetro con detector INEL CPS120, con geometría de transmisión y empleando capilares.

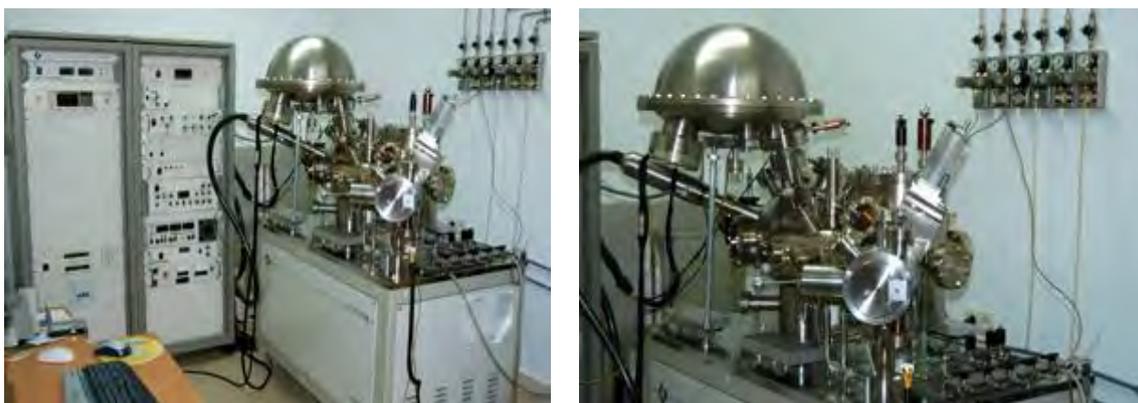


**Figura 30. Difractómetro de polvo INEL CPS120**

### *Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)*

Los estudios XPS han sido llevados a cabo empleando un VG-Microtech Multilab 3000 equipado con un analizador de electrones semiesférico con 9 *channeltrons* (con energía de paso de 2-200 eV) y una fuente de radiación de rayos X con ánodos de Mg y Al. Posee una cámara de pretratamiento a atmósfera y temperatura controladas.

En la cámara de transporte se pueden realizar tratamientos de decapado mediante un cañón de iones. En la cámara de análisis se encuentran un cañón de electrones para realizar espectroscopía Auger y otro cañón de electrones (de baja intensidad) "*flood gun*" para contrarrestar el efecto de carga en muestras no conductoras.



**Figura 31. VG-Microtech Multilab 3000**

### *Estudios DSC de estabilidad térmica*

La termogravimetría (TG) y el análisis térmico diferencial (DTA) han sido realizados a una velocidad de 1°C/min en un Mettler Toledo modelo TGA/SDTA851e/SF/1100, capaz de trabajar entre temperatura ambiente y 1100 °C.

Los estudios por calorimetría diferencial de barrido (*differential scanning calorimetry*, DSC) se han llevado a cabo con un DSC TA Instruments modelo Q100 v.9.0, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y en atmósfera de nitrógeno.



**Figura 32. Mettler Toledo TGA/SDTA851e/SF/1100**



**Figura 33. TA Instruments Thermo DSC modelo Q100**

*Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa*

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras han sido obtenidos empleando un espectrofotómetro UV-visible Perkin Elmer Lambda 35 con esfera de integración, usando pastillas de 1.3 mm de diámetro.



**Figura 34. Espectrofotómetro UV-visible Perkin Elmer Lambda 35 con esfera de integración**

*Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*

Para el análisis TEM de las muestras se ha utilizado un microscopio TEM de emisión de campo de 200 kV Jeol JEM-FS2200 HRP, con pieza polar HRP de alta resolución (punto: 0.23 nm, línea: 0.1 nm), movimiento piezoeléctrico del goniómetro y sistema de mínima dosis. El equipo cuenta con sistemas analíticos de espectroscopía EELS y microanálisis EDS (INCA Energy 250 TEM de Oxford Instruments).



**Figura 35. Jeol JEM-FS2200 HRP**

## 3.2. Resultados y discusión

### 3.2.1. Análisis elemental

Los análisis elementales (Tabla 5) muestran porcentajes en torno al 60% de nitrógeno, 35% de carbono, así como pequeñas pero importantes cantidades de hidrógeno (2%) asociadas a grupos amino no condensados. Resulta muy complicado reducir el nivel de hidrógeno a partir de este punto por simple condensación, lo que es indicativo de la obstaculización energética de estos últimos pasos de su eliminación. La ventana de operación máxima sin que se produzcan pérdidas de nitrógeno en la estructura se extiende hasta los 700°C.

Los valores obtenidos para los cocientes N/C para muestras calentadas a bajas temperaturas (450°C) son de alrededor de 1.53, ligeramente superiores al valor teórico para el melón (1.5) o para el nitruro de carbono grafitico sintetizado por condensación de melamina sin tratar, pero más bajos que los del *melem*, el material intermedio que se forma en torno a 380°C y que es estable hasta aproximadamente 500°C durante la condensación de la melamina hacia nitruro de carbono grafitico. Es razonable especular que para materiales SO<sub>4</sub>CN calentados a 450°C, con una relación N/C de 1.67, se forma la estructura de nitruro de carbono grafitica con una parte minoritaria de *melem*.

Cuando la temperatura de calentamiento de las muestras, indistintamente CNM, SO<sub>4</sub>CN o SeCN, supera los 550°C, los cocientes N/C pasan a tener valores comprendidos entre 1.45 y 1.48, próximos a *melón*. La formación de la red de melón se produce a temperaturas más bajas para las muestras de SO<sub>4</sub>CN.

A temperaturas de calentamiento de 700°C, la formación de estructuras ricas en *melón* se ve acompañada de pérdidas de peso importantes, condiciones estas para las que otros autores han observado un importante aumento de la superficie específica BET y la aparición de nanoporos.

Es preciso indicar que las muestras SO<sub>4</sub>CN no presentan restos de azufre, lo que confirma que la función de este elemento (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. Este resultado concuerda con el de otros autores [80] [84].

Tabla 5. Resumen de resultados de análisis elemental para muestras de las distintas familias a diferentes temperaturas de condensación.

Muestra	Resultados análisis elemental			Átomos de N, C e H			Átomos de N, C e H (redondeado)			Ratios		Referido a H		
	N	C	H	átomos N	átomos C	átomos H	átomos N	átomos C	átomos H	Ratio C/N	Ratio N/C	N	C	H
CNM700	60.54	35.85	1.50	4.3224	2.9847	1.4848	4.3	3.0	1.5	0.69	1.45	2.9	2.0	1.0
CNM650	61.60	35.92	1.49	4.3979	2.9906	1.4816	4.4	3.0	1.5	0.68	1.47	3.0	2.0	1.0
CNM550	59.75	34.35	1.95	4.2658	2.8598	1.9358	4.3	2.9	1.9	0.67	1.49	2.2	1.5	1.0
CNM450	60.35	33.54	2.22	4.3090	2.7928	2.2050	4.3	2.8	2.2	0.65	1.54	2.0	1.3	1.0
SO4CN700	60.93	36.10	1.49	4.3504	3.0061	1.4817	4.4	3.0	1.5	0.69	1.45	2.9	2.0	1.0
SO4CN650	60.98	35.79	1.54	4.3535	2.9797	1.5293	4.4	3.0	1.5	0.68	1.46	2.8	1.9	1.0
SO4CN550	59.95	34.51	1.87	4.2802	2.8734	1.8546	4.3	2.9	1.9	0.67	1.49	2.3	1.5	1.0
SO4CN450	54.46	27.94	2.62	3.8882	2.3262	2.5951	3.9	2.3	2.6	0.60	1.67	1.5	0.9	1.0
SeCN700	61.33	35.89	1.48	4.3786	2.9885	1.4639	4.4	3.0	1.5	0.68	1.47	3.0	2.0	1.0
SeCN650	61.41	35.57	1.52	4.3846	2.9615	1.5073	4.4	3.0	1.5	0.68	1.48	2.9	2.0	1.0
SeCN550	59.60	33.94	1.93	4.2551	2.8260	1.9120	4.3	2.8	1.9	0.66	1.51	2.2	1.5	1.0
SeCN450	51.62	29.02	1.99	3.6856	2.4161	1.9731	3.7	2.4	2.0	0.66	1.53	1.9	1.2	1.0

### 3.2.2. Espectros FTIR

La Figura 36 presenta los espectros FTIR de las tres familias de muestras, CNM, SO<sub>4</sub>CN y SeCN, preparadas a diferentes temperaturas. Todos los registros muestran en común varios picos entre 3500 y 3000 cm<sup>-1</sup>, siete picos en la región 1700-1200 cm<sup>-1</sup> y un pico hacia 800 cm<sup>-1</sup>.

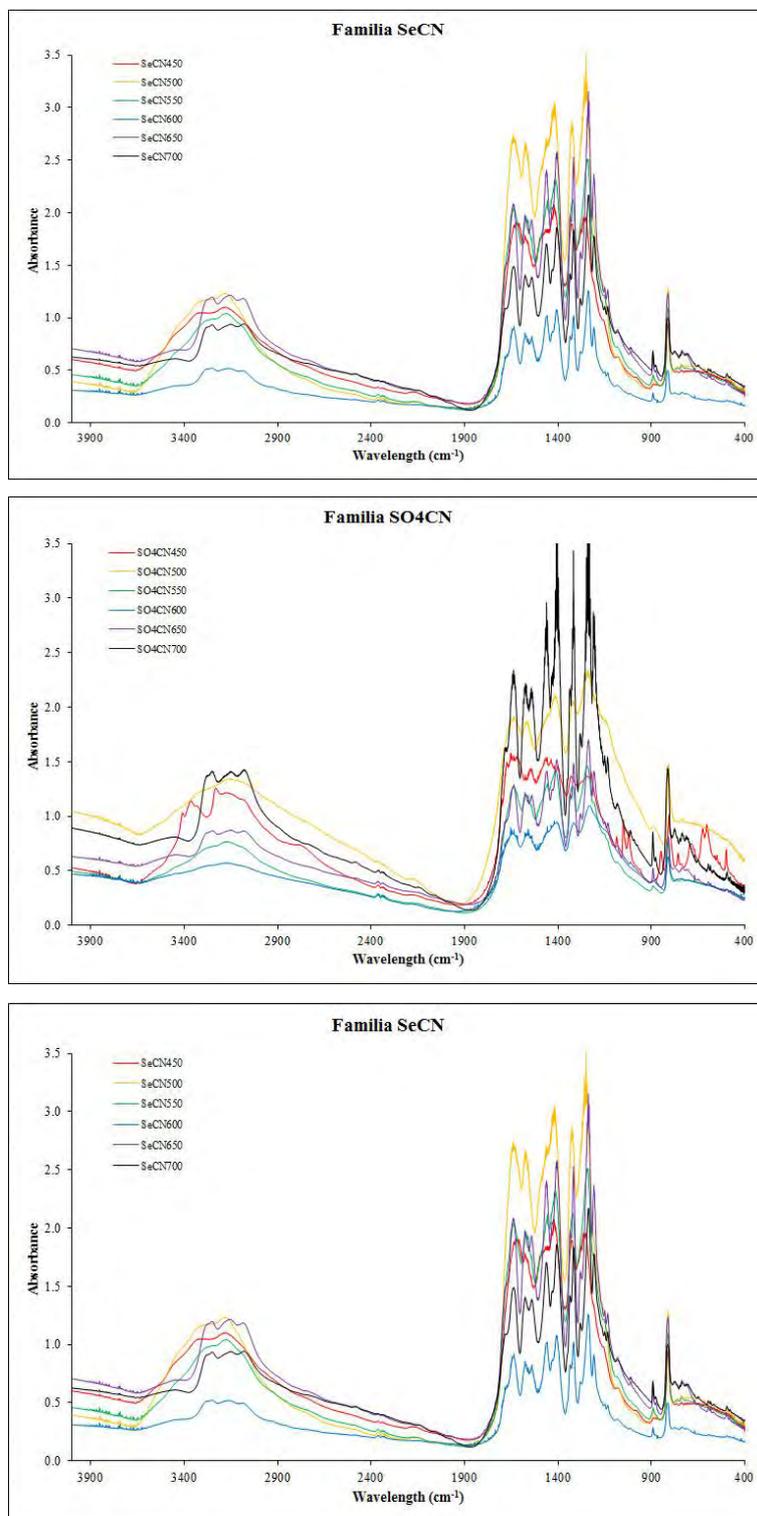


Figura 36. Espectros FTIR para las tres familias de muestras: CNM, SO<sub>4</sub>CN y SeCN.

A la vista de cada uno de estos conjuntos de gráficas puede observarse que a bajas temperaturas, tales como 450°C, las bandas correspondientes a las vibraciones de las unidades  $C_6N_7$ , registradas entre 1600 y 1200  $cm^{-1}$  y a 805  $cm^{-1}$ , son de intensidad media y poco más intensas que las atribuibles a los componentes N-H residuales desde 3500 a 3000  $cm^{-1}$ . Otro es el caso a temperaturas por encima de 650°C: las bandas atribuibles a las vibraciones de tensión del anillo heterocíclico de la heptazina (unidades  $C_6N_7$ ) ganan significativamente en intensidad y resolución como, asimismo, la correspondiente al modo de expansión-contracción (*breathing*) a 805  $cm^{-1}$ , apareciendo como picos de intensidad alta e intensidad media, respectivamente. Esta ganancia de intensidad y resolución de las bandas con la temperatura son indicadores de una evolución eficaz de la estructura g- $C_3N_4$ .

En un examen detallado de los espectros correspondientes a la familia CNM en la región 1700-1200  $cm^{-1}$  (Figura 37), es posible contrastar el carácter ancho y escasamente diferenciado de las bandas de la muestra preparada a bajas temperaturas (característicos de derivados s-triazina) con los picos de intensidad alta exhibidos por la muestra preparada a alta temperatura (notablemente similar a la del espectro para *melem*).

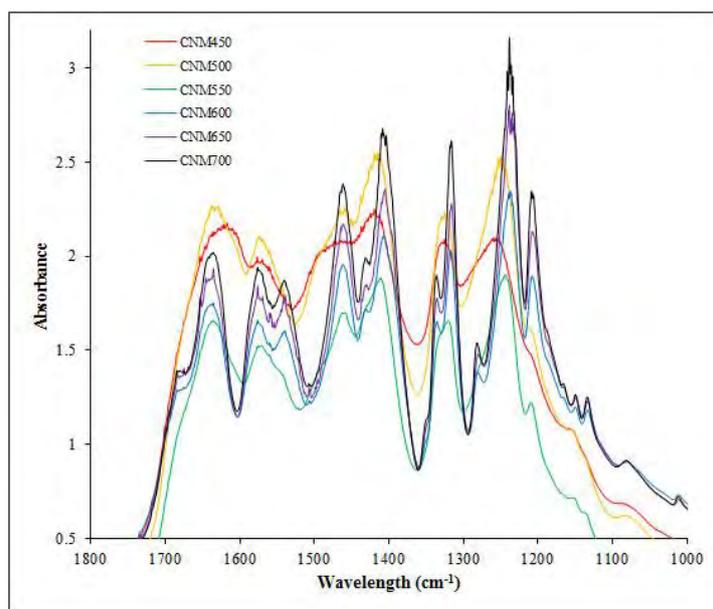


Figura 37. Detalle de los espectros FTIR para la familia CNM en el rango 1000-1800  $cm^{-1}$ .

Cuando la comparación de los registros se realiza para las muestras de la familia  $SO_4CN$  (Figura 38), es posible observar que las diferencias de intensidad y resolución de las bandas para la muestra a más alta temperatura con las de más baja temperatura son aún más significativas que para la familia CNM, indicando una condensación acelerada y mejorada de g- $C_3N_4$  por la introducción, en la síntesis, de  $H_2SO_4$ .

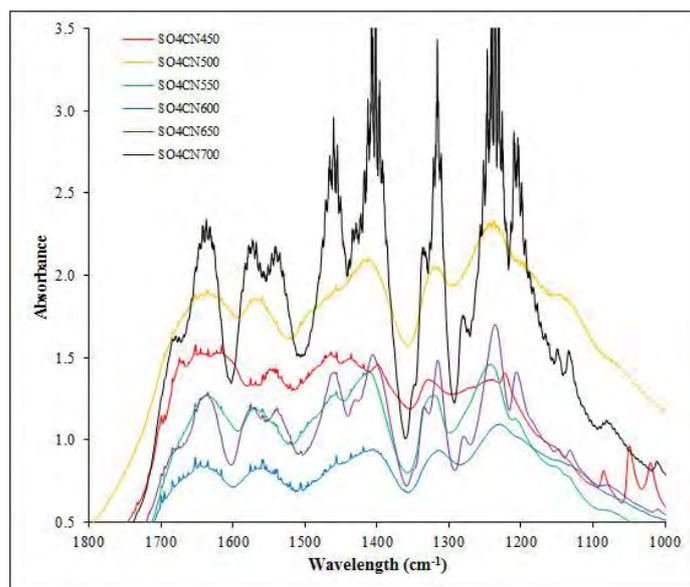


Figura 38. Detalle de los espectros FTIR para la familia SO4CN en el rango 1000-1800  $\text{cm}^{-1}$ .

Una evolución estructural similar pero menos acentuada puede ser inferida de los espectros FTIR para las muestras de la familia SeCN (Figura 39). La resolución de estos espectros resulta optimizada desde 600°C.

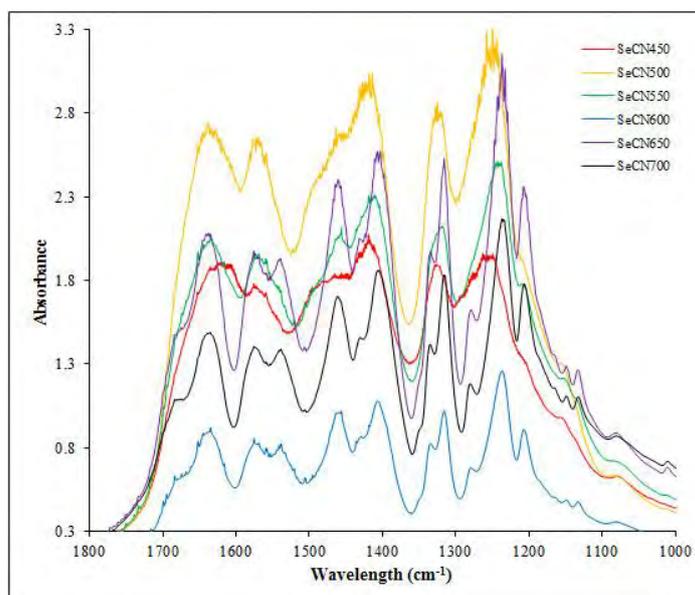


Figura 39. Detalle de los espectros FTIR para la familia SeCN en el rango 1000-1800  $\text{cm}^{-1}$ .

Cuando las comparaciones se llevan a cabo basándonos en las bandas a 892  $\text{cm}^{-1}$  (asociadas a un modo de deformación de la heptazina reticulada, también referida como entrecruzada o *cross-linked*) y 805  $\text{cm}^{-1}$  (correspondiente a un modo *breathing* de las unidades  $\text{C}_6\text{N}_7$ ), las conclusiones son similares a las inmediatamente referidas para las vibraciones de tensión: al aumentar la temperatura y el grado de polimerización aparecen y aumentan ambos picos (Figura 40).

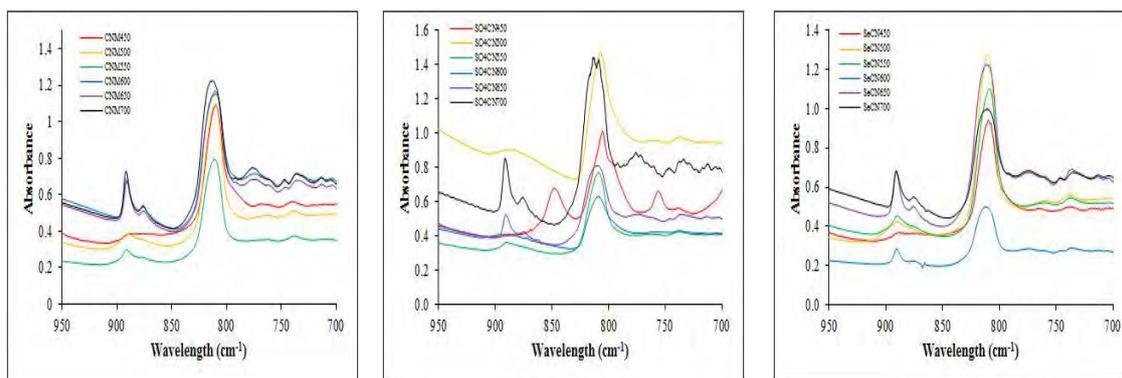


Figura 40. Detalle de los espectros FTIR para las tres familias de muestras en el rango 700-950  $\text{cm}^{-1}$

Los registros individuales más interesantes a destacar son los relativos a la muestras de  $\text{SO}_4\text{CN}$  y  $\text{SeCN}$  a 700  $^\circ\text{C}$  (Figura 41).

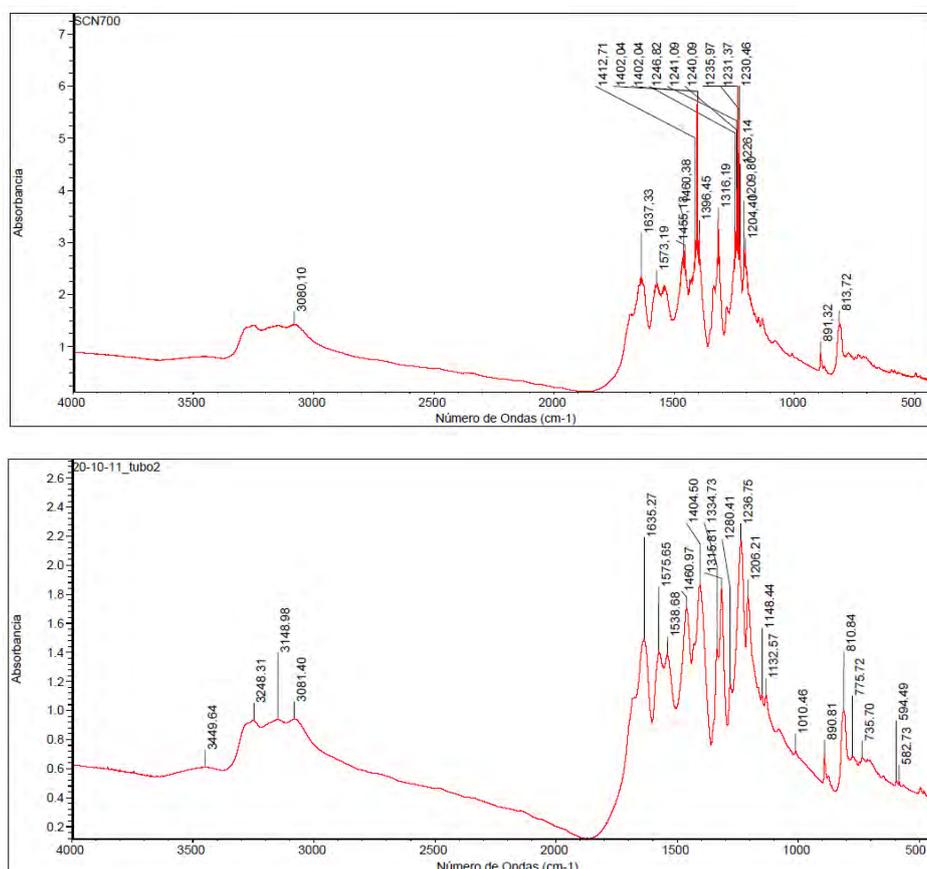


Figura 41. Espectros FTIR de la muestra  $\text{SO}_4\text{CN}$  a 700 $^\circ\text{C}$  (arriba) y la muestra  $\text{SeCN}$  a 700 $^\circ\text{C}$  (abajo)

En la parte izquierda de los registros puede observarse como los picos a 3400 and 3230  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden, respectivamente, a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica de los grupos  $\text{NH}_2$  de la melanina aparecen drásticamente reducidos y desplazados, respecto a los esperados a 3400 and 3230  $\text{cm}^{-1}$ , por formación de enlace de hidrógeno. También la banda ancha alrededor 2600  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a  $\text{NH}$  amida interactuando vía enlace de hidrógeno, ha desaparecido.

En la parte derecha de los registros reconocemos dos bandas singularmente importantes: son los picos que aparecen a 1403 y 1236  $\text{cm}^{-1}$ . El pico en 1409  $\text{cm}^{-1}$  puede corresponder a la elongación (*stretching*) C-N de los nitrógenos terciarios puenteantes (*bridging*) en medio del anillo de tris-*s*-triazina, y el situado a 1226  $\text{cm}^{-1}$  correspondería a nitrógenos puenteantes secundarios (asociados con las cuatro bandas de elongación NH), que no están presentes en la heptazina no reticulada ni en las aminas primarias. Ambos picos son marcadores de la consecución de un alto grado de condensación en el proceso de formación de  $\text{C}_3\text{N}_4$  y una evidencia del efecto favorable de la elevación de la temperatura. Sin embargo, a partir de 700  $^\circ\text{C}$  para  $\text{SO}_4\text{CN}$  y  $\text{SeCN}$  y a partir de 650 $^\circ\text{C}$  para CNM, la velocidad de auto-descomposición de las muestras resulta acelerada.

Por claridad y a efectos de facilitar su consulta, en las Figuras siguientes se recogen todos los espectros FTIR para cada muestra de forma individualizada (frente a la Figura 36, en la que se mostraban superpuestos), organizados por familias. Para su representación y la detección de picos en este caso se ha empleado el *software* OMNIC™ de Thermo Scientific.

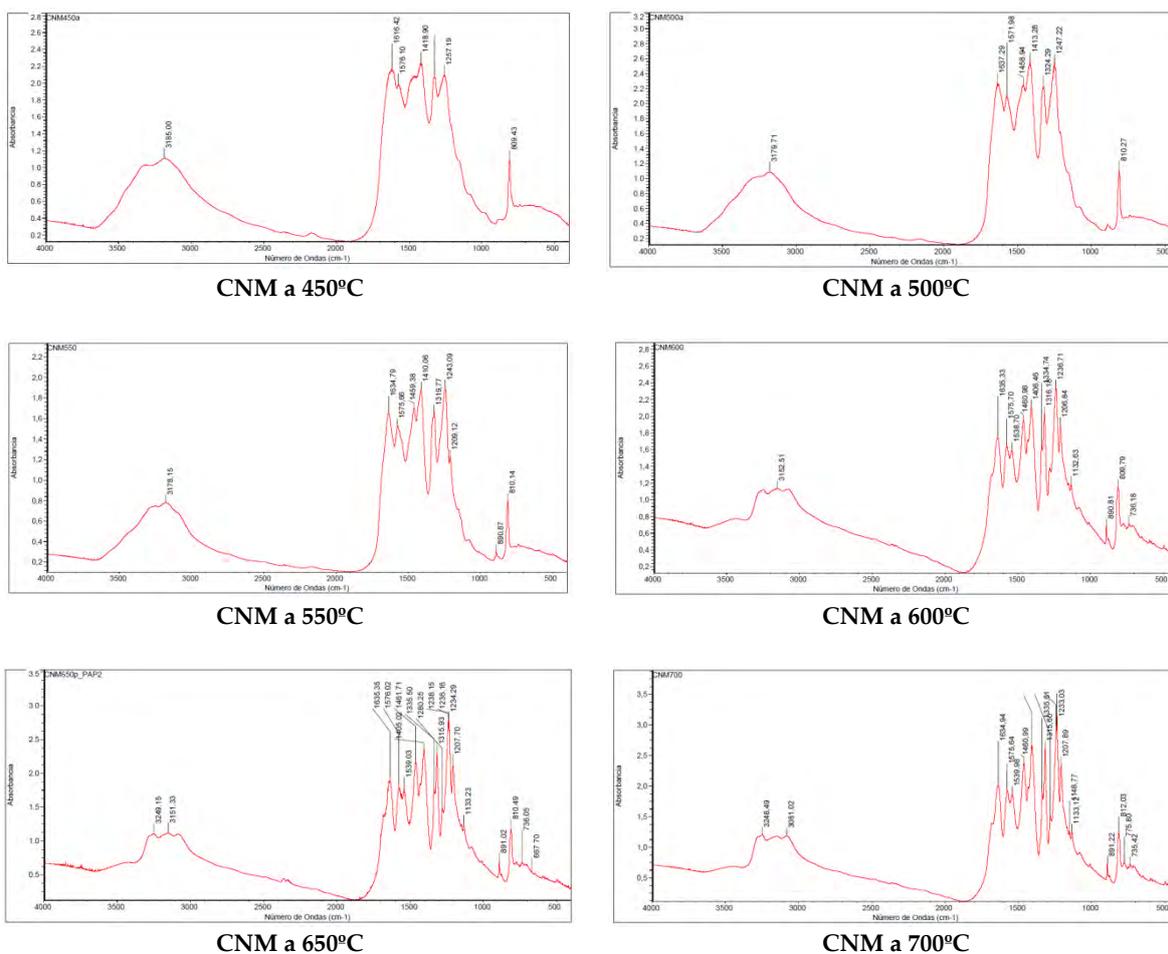


Figura 42. Espectros FTIR individuales para las muestras de la familia CNM a distintas temperaturas

A título ilustrativo, en la Figura 43 se recoge el espectro de una muestra de CNM tratada a 700°C en un crisol abierto, en lugar de utilizar un crisol con tapa. Al comparar con el espectro de la Figura 42 para la misma temperatura, puede apreciarse claramente que la degradación del material es mucho mayor al emplear el crisol abierto.

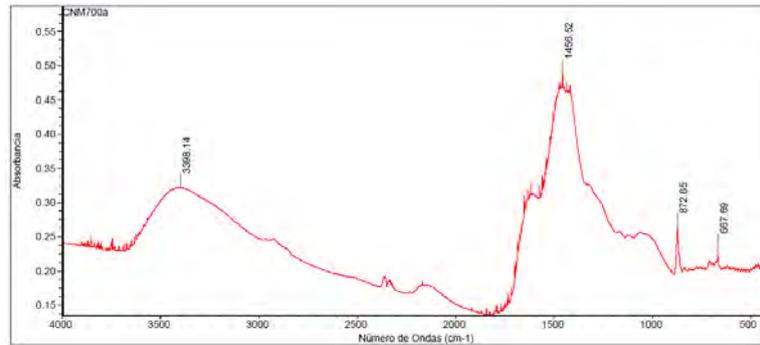


Figura 43. Espectro FTIR de la muestra de CNM a 700°C tratada en un crisol abierto

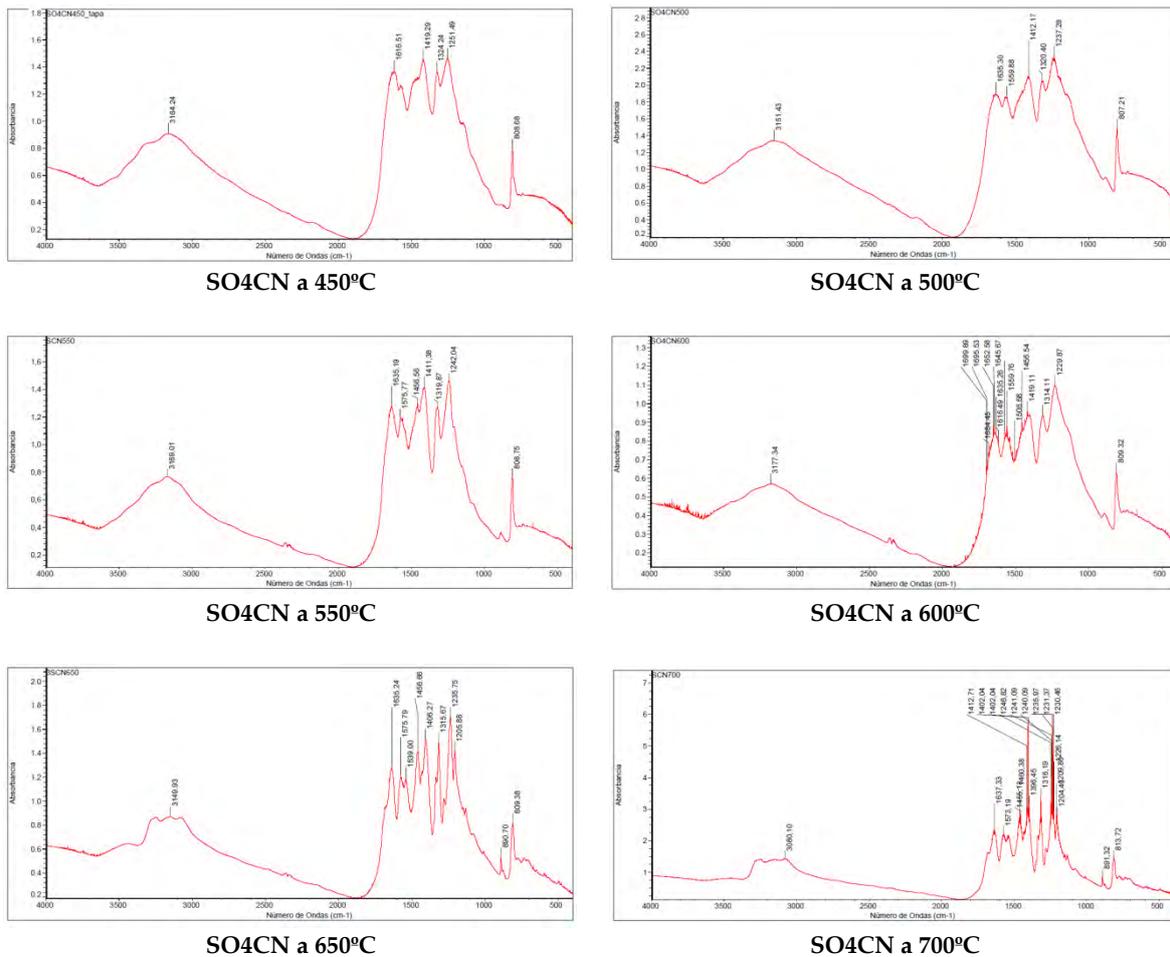
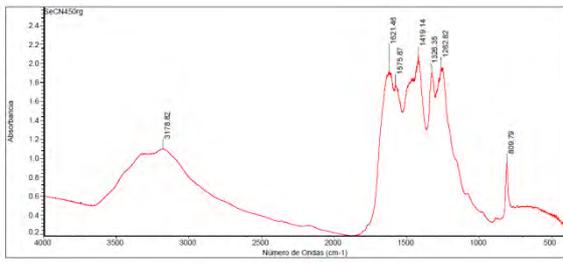
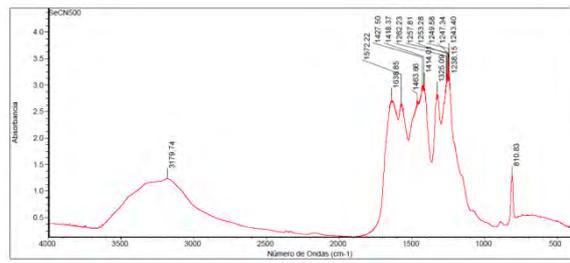


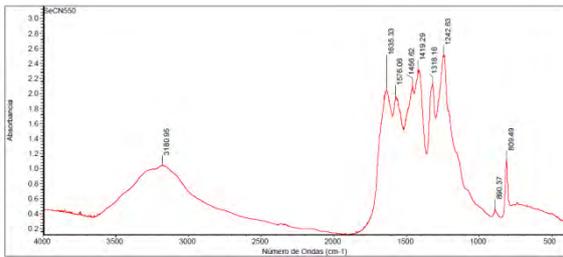
Figura 44. Espectros FTIR individuales para las muestras de la familia SO4CN a distintas temperaturas



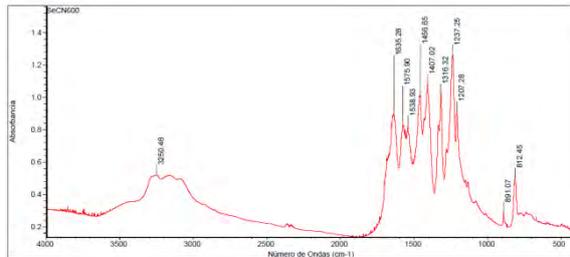
SeCN a 450°C



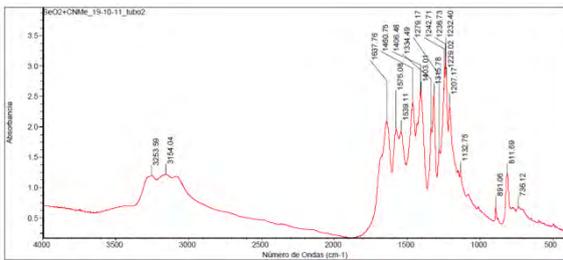
SeCN a 500°C



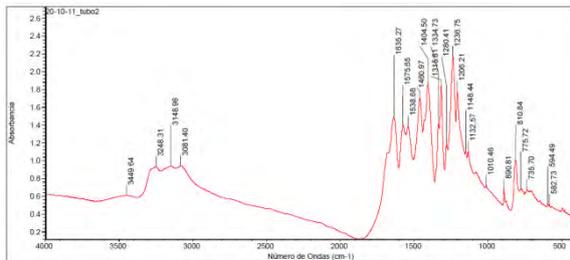
SeCN a 550°C



SeCN a 600°C



SeCN a 650°C



SeCN a 700°C

Figura 45. Espectros FTIR individuales para las muestras de la familia SeCN a distintas temperaturas

### 3.2.3. Difractogramas XRD

Los difractogramas de polvo para todas las muestras se recogen en las figuras siguientes (Figura 46 a Figura 51). Puede observarse que aparecen uno o dos picos (dependiendo de la temperatura de condensación de las muestras): un pico de gran intensidad en el centro del registro (presente en todas las muestras) y otro pequeño a  $2\theta$  baja (presente en las muestras tratadas a mayor temperatura).

Para la muestra de CNM calentada a  $450^{\circ}\text{C}$ , el pico principal en el difractograma, situado en  $27.41^{\circ}$ , es característico de un apilamiento de capas en sistemas conjugados aromáticos, y para materiales grafiticos se identifica como el pico (0 0 2). La distancia entre capas calculada a partir de esa reflexión intercapa,  $d = 0.326$  nm, es significativamente menor que la del g- $\text{C}_3\text{N}_4$  cristalino ( $d = 0.34$  nm). Esta estructura densa puede atribuirse a la localización de los electrones y a una unión más fuerte entre las capas.

Para la muestra de  $\text{SO}_4\text{CN}$ , calentada a  $450^{\circ}\text{C}$ , la distancia entre capas resulta ser similar a la observada para CNM pues el pico asociado a la reflexión intercapa aparece a  $27.3^{\circ}$ .

Al examinar la evolución de los difractogramas de polvo conforme se aumenta la temperatura de condensación desde  $450^{\circ}\text{C}$  a  $650^{\circ}\text{C}$  (Figura 46, Figura 47, Figura 48 y Figura 49), se aprecia como el pico correspondiente a la reflexión (0 0 2) se agudiza y aumenta en intensidad, desplazándose hasta  $27.85^{\circ}$ , que corresponde a una distancia entre planos  $c/2$  de  $0.321$  nm, característica del nitruro de carbono grafitico.

El difractograma XRD de la muestra de  $\text{SeCN}$  calentada a  $450^{\circ}\text{C}$  exhibe una reflexión intercapa en  $27.65^{\circ}$ , sensiblemente superior a las muestras análogas de CNM y  $\text{SO}_4\text{CN}$  y muy cercana a la reflexión exhibida por el material calentado a  $700^{\circ}\text{C}$  ( $2\theta=27.85^{\circ}$ ). Así pues, las muestras de  $\text{SeCN}$  exhiben un comportamiento menos dependiente de la temperatura que las otras familias, más homogéneo entre ellas (observado también en el análisis de los registros FTIR) y sugestivo de la consecución temprana de una estructura de g- $\text{C}_3\text{N}_4$  más compacta (Figura 50 y Figura 51).

Otro pico, mucho menor, en torno a  $2\theta=13^{\circ}$ , está presente en las muestras tratadas a mayor temperatura de las tres familias (Figura 52). Este pico correspondería a una distancia  $d=0.676$  nm, y es típico de los *melon* con un mayor grado de orientación, si bien en la literatura se han dado diferentes interpretaciones. En base a las evidencias obtenidas por microscopía electrónica, la versión más aceptada sugiere que está relacionado con un patrón estructural de repetición (*structural motif*) contenido en el plano, como por ejemplo, la distancia entre huecos de los poros de nitruro en el cristal [17] [27]. Esta distancia sería ligeramente inferior al tamaño de una unidad de tris-s-triazina (ca.  $0.713$  nm). La pequeña diferencia suele atribuirse a la presencia de pequeñas inclinaciones angulares en la estructura. Esto confirma la reciente predicción teórica de que el nitruro de carbono bidimensional es más estable en una configuración *combada* que en un estado planar [70] [29].

El hecho de que los picos en los difractogramas sean ligeramente más débiles y anchos para las muestras de  $\text{SO}_4\text{CN}$  y  $\text{SeCN}$  en comparación con los de CNM puede deberse a una distorsión en la estructura de tipo grafitico, asociada a una mayor superficie específica y a la presencia de nanoestructuras.

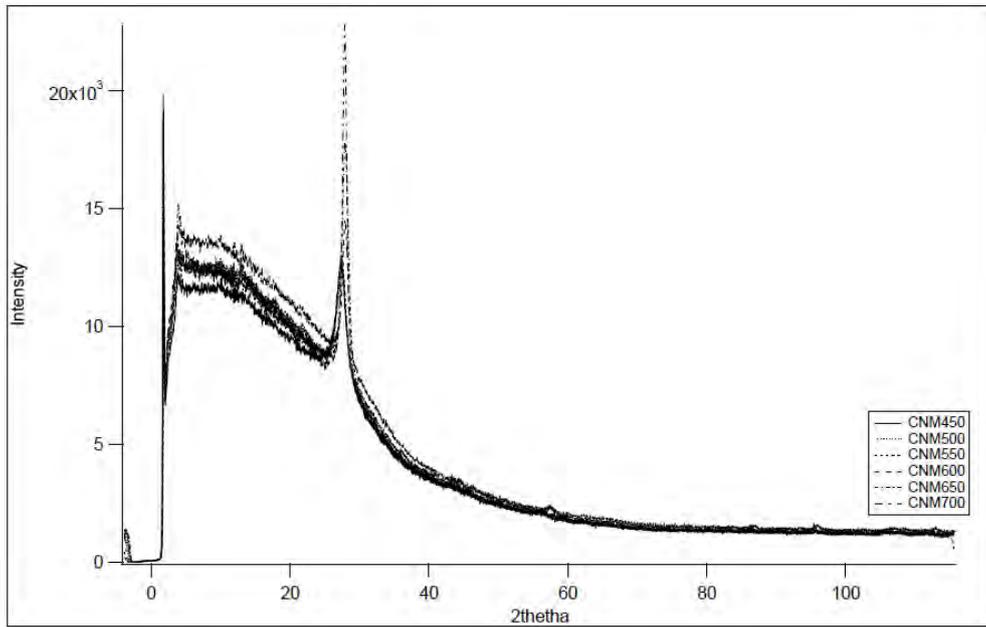


Figura 46. Difractograma de polvo para CNM puro a distintas temperaturas

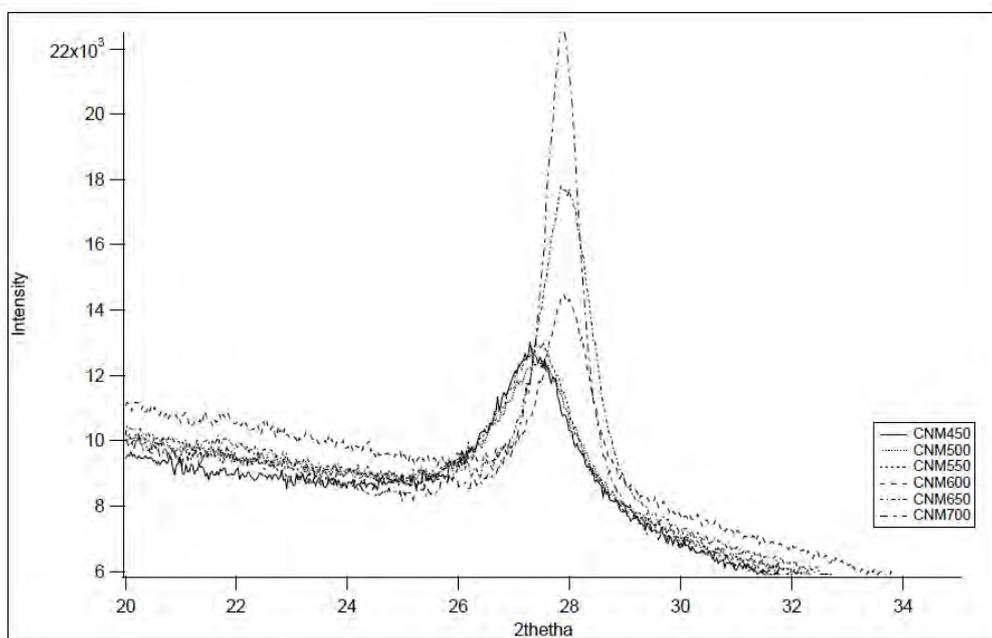


Figura 47. Difractograma de polvo para CNM puro a distintas temperaturas (detalle ampliado)

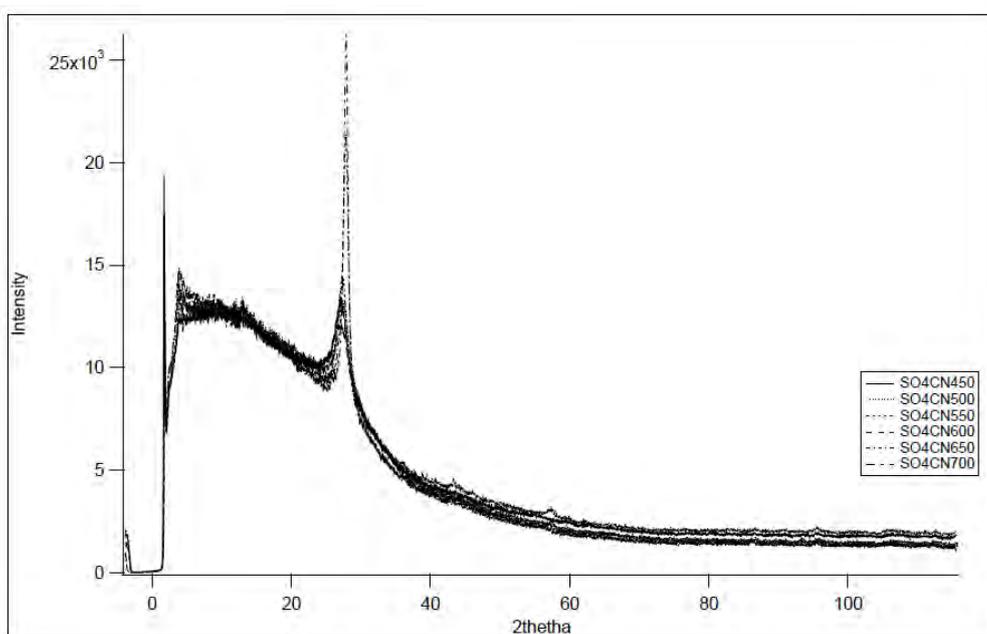


Figura 48. Difractograma de polvo para SO4CN a distintas temperaturas

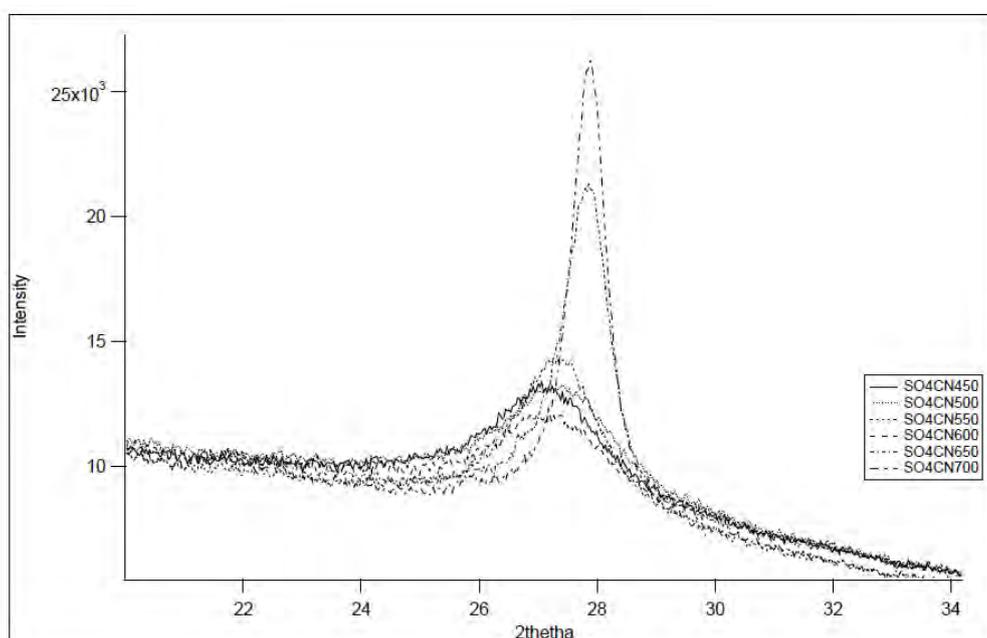


Figura 49. Difractograma de polvo para SO4CN a distintas temperaturas (detalle ampliado)

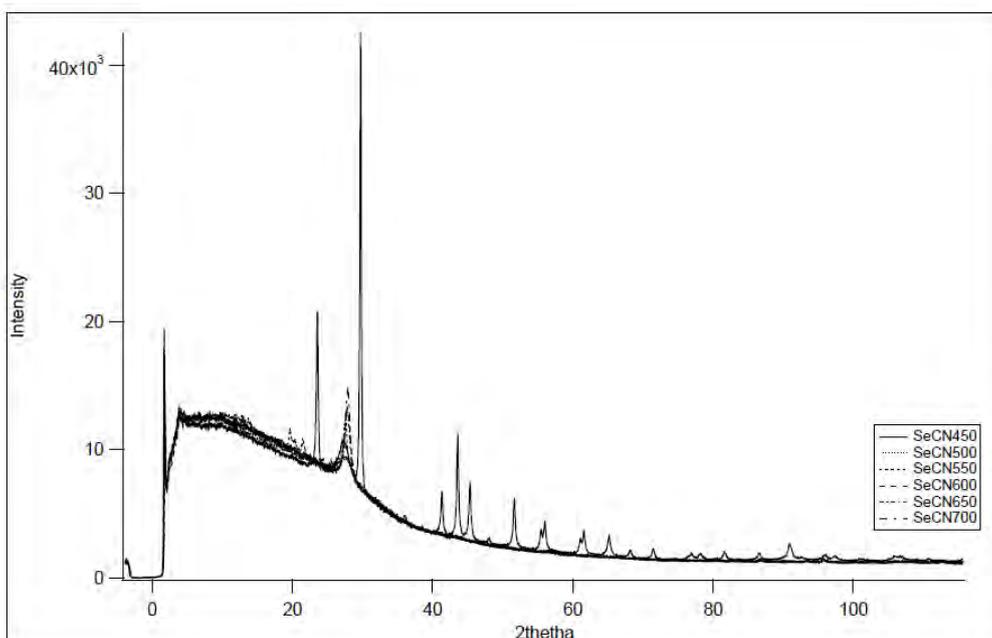


Figura 50. Difractograma de polvo para SeCN a distintas temperaturas

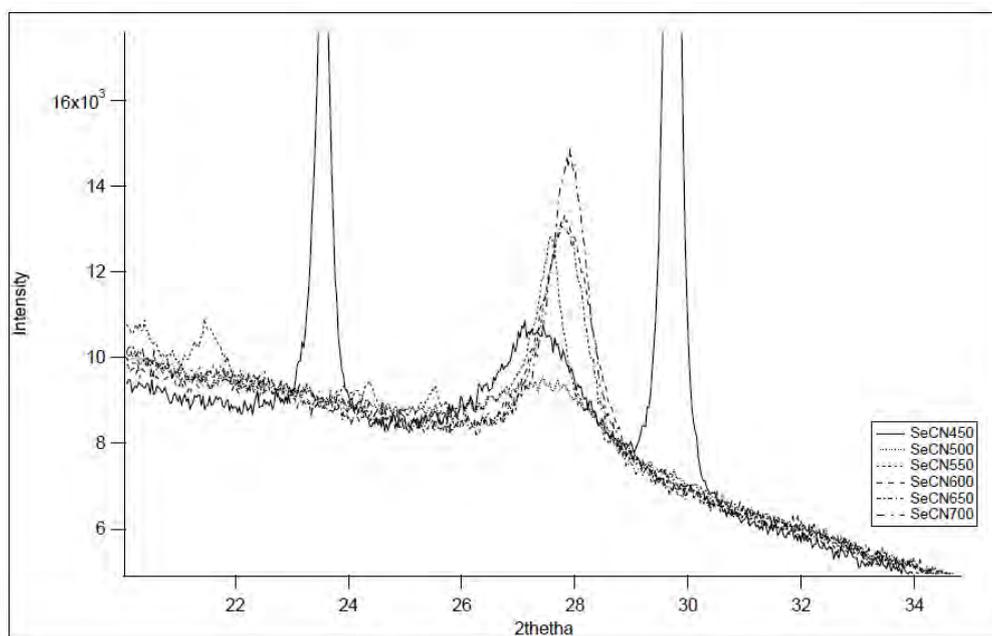


Figura 51. Difractograma de polvo para SeCN a distintas temperaturas (detalle ampliado)

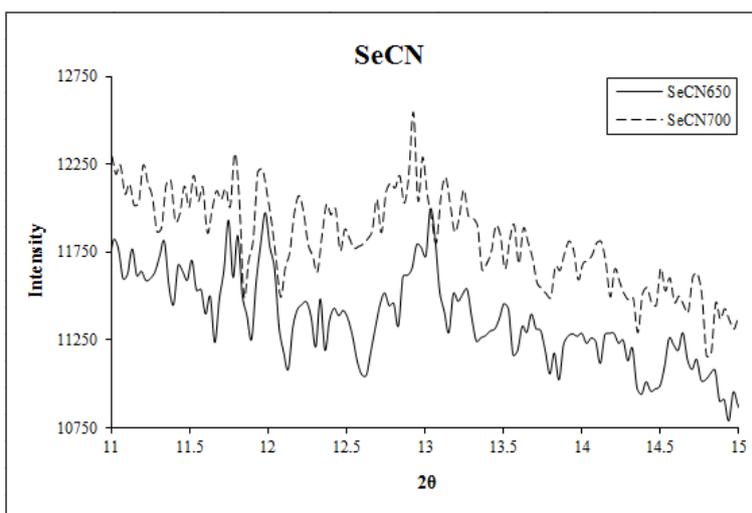
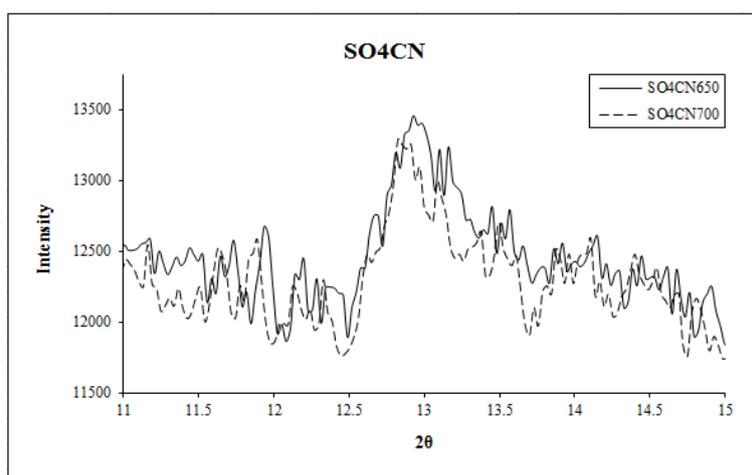
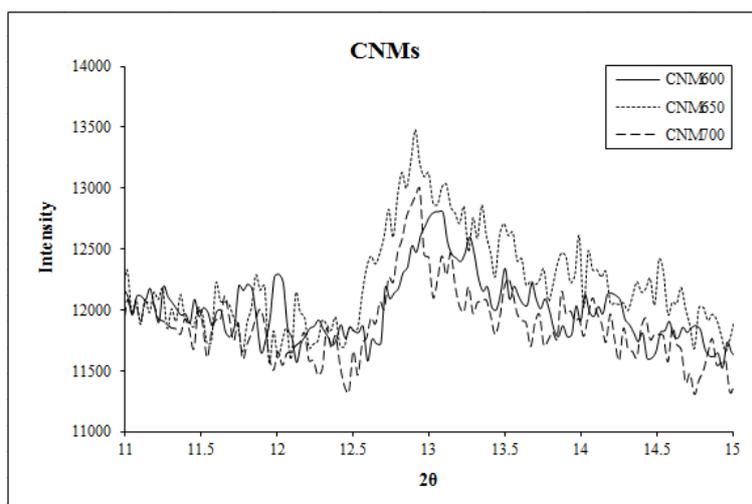


Figura 52. Detalle de la región  $2\theta=[11^\circ,15^\circ]$  para las tres familias de muestras

### 3.2.4. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

Debido a la sensibilidad de esta técnica para distinguir el entorno químico de los elementos, ha resultado procedente realizar mediciones del contenido de enlaces  $sp^2$  de estos materiales analizando la deconvolución de los picos C 1s y N 1s: la unión tipo “anillo triazina” utilizando hibridación  $sp^2$  ha sido detectada por los picos 288 eV para carbono  $sp^2$ , y entre 399.5 y 398.3 eV para nitrógeno  $sp^2$ . La presencia de hidrógeno unido al nitrógeno también se ha detectado por la presencia de picos en las posiciones 401 eV (que aparece como un hombro del pico a 399 eV) y 404 eV, atribuibles a los grupos  $NH_2$  o  $=NH$  y excitaciones tipo  $\pi$ , respectivamente.

#### Serie CNM

La Figura 53 recoge los espectros XPS para la señal C 1s de muestras CNM (izquierda). Los picos en la posición 288 eV son asignados a carbono anillo triazina y los situados en 285 eV son atribuidos a carbono contaminación.

En los espectros XPS para la señal N 1s de muestras CNM (Figura 53, derecha), los picos en la posición 398.3 eV son asignados a nitrógeno anillo triazina y los situados en 401 eV son atribuidos a nitrógeno amina.

Los detalles relativos a las energías de enlace de los orbitales C 1s y N 1s y la deconvolución de las señales se recogen en la Tabla 6 y en la Figura 54, respectivamente.

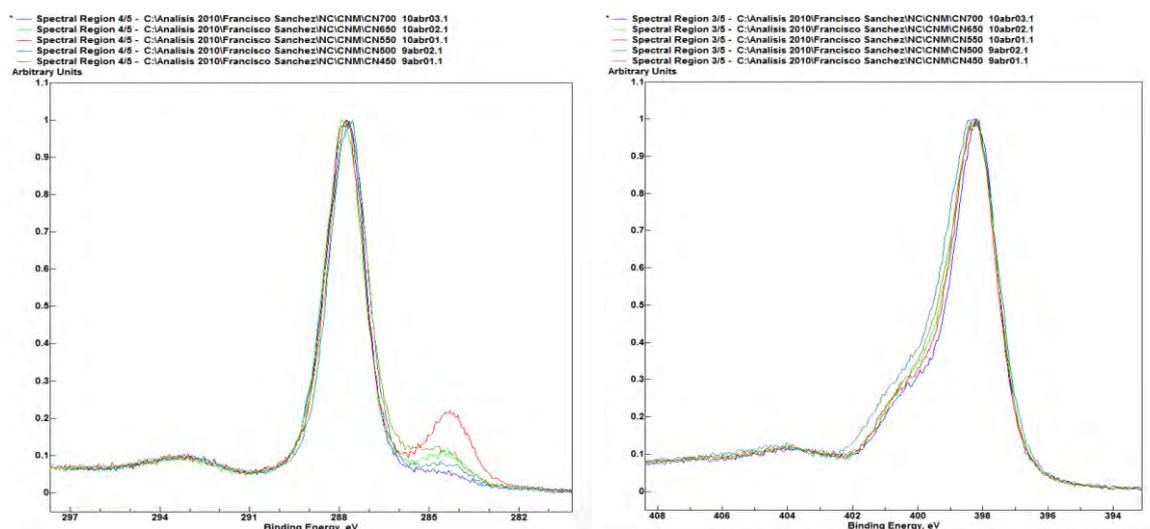


Figura 53. Espectros XPS de las muestras de la familia CNM para la señal C 1s (izquierda) y para la señal N 1s (derecha).

Tabla 6. Energías de enlace de los orbitales C 1s y N 1s obtenidas por XPS

ID	C 1s						N 1s						
	Energía de enlace (eV)												
	C-C	N(C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> C $sp^2$	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> $\pi$	C-N	C=N	C $\equiv$ N	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> N $sp^2$	N(C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> N <sub>3</sub> $\pi$	N-C	N=C	N $\equiv$ C
CNM450	285	288.09	288.42	293.80	-	-	-	398.77	400.28	404.58	401.40	-	-
CNM550	285	288.09	288.42	293.80	-	-	-	398.77	400.28	404.54	401.40	-	-
CNM650	285	288.09	288.42	293.80	287.43	289.1	-	398.77	400.28	404.54	401.40	399.55	-
CNM700	285	288.09	288.42	293.80	287.43	289.1	290.2	398.77	400.28	404.54	401.40	399.55	397.78

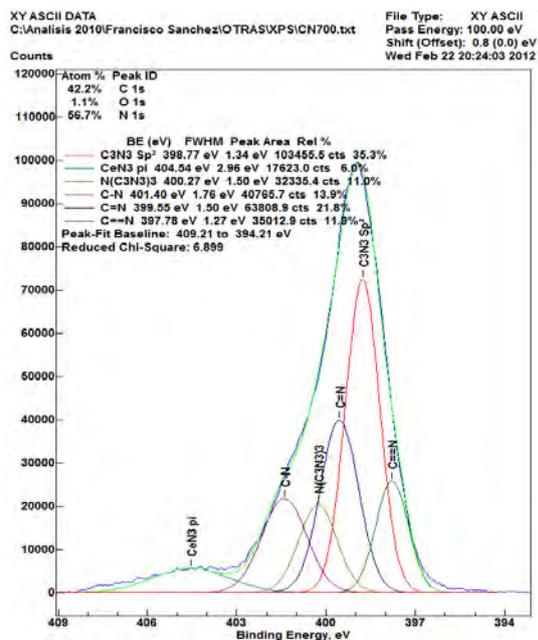
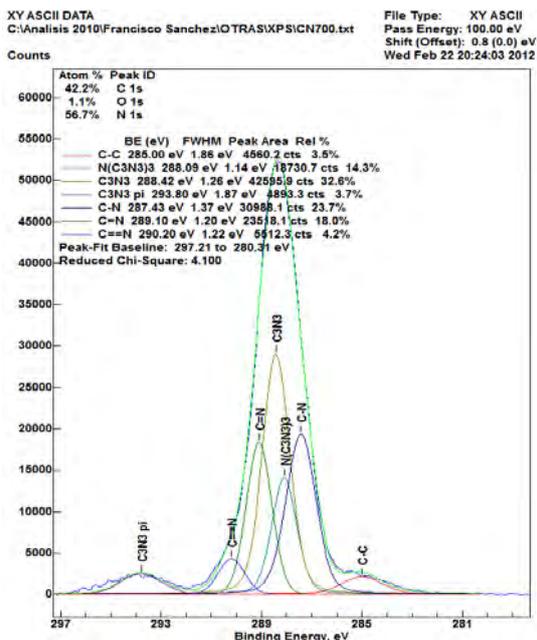


Figura 54. Deconvolución de las señales C 1s (izquierda) y N 1s (derecha) para CNM a 700°C.

### Serie SO<sub>4</sub>CN

La Figura 55 muestra los espectros XPS para la señal C 1s (izquierda) y para la señal N 1s (derecha) de muestras de SO<sub>4</sub>CN. Para la señal C 1s, en los materiales calentados a 450 y 550°C la presencia de enlaces C-N dispuestos en sistemas anulares parece escasa (los picos en la posición 285 eV denuncian carbono contaminación). Sin embargo, en los calentados a 650°C y 700°C, la formación de anillos CN tipo triazina resulta aparente.

Respecto a la señal N 1s, la presencia del pico principal entre 399.5 (N-tricoordinado) y 398.5 eV (N-piridina) confirma la presencia de nitrógeno *sp*<sup>2</sup>, coherente con una abundancia de enlaces C-N utilizando hibridación *sp*<sup>2</sup>.

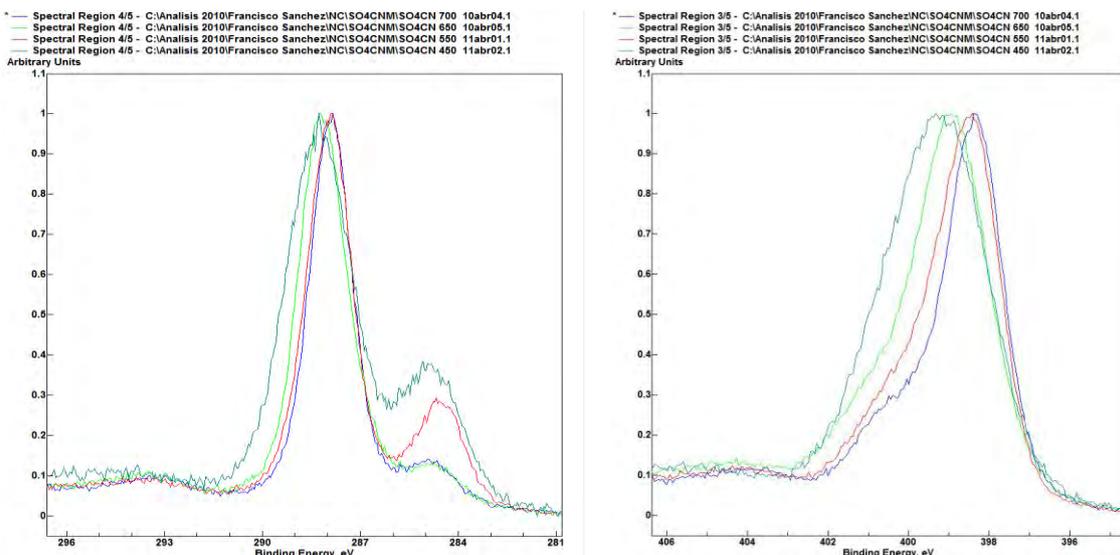


Figura 55. Espectros XPS de las muestras de la familia SO<sub>4</sub>CN para la señal C 1s (izquierda) y para la señal N 1s (derecha).

### Serie SeCN

Los espectros XPS para la señal C 1s y para la señal N 1s de las muestras de la familia SeCN se presentan en la Figura 56.

En los primeros (Figura 56, *izquierda*), se aprecia que la muestra calentada a 500°C no forma enlaces  $\pi$ . Las muestras calentadas a 550°C y 650°C evidencian la presencia de enlaces residuales como C-N, C=N y quizá C $\equiv$ N. La muestra calentada a 700°C es la que más se corresponde con el tipo de enlace anillo triazina esperado.

En lo que respecta a los espectros XPS para la señal N 1s (Figura 56, *derecha*). Se observa que la formación de enlaces CN con contenido  $\pi$  aumenta desde los materiales sintetizados a temperaturas más bajas a los materiales calentados a temperaturas más altas.

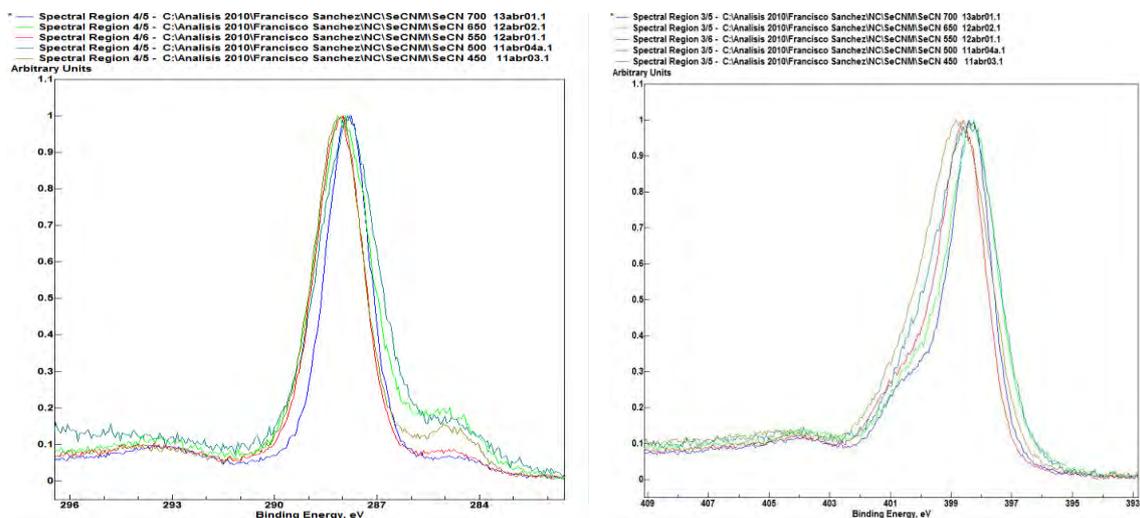
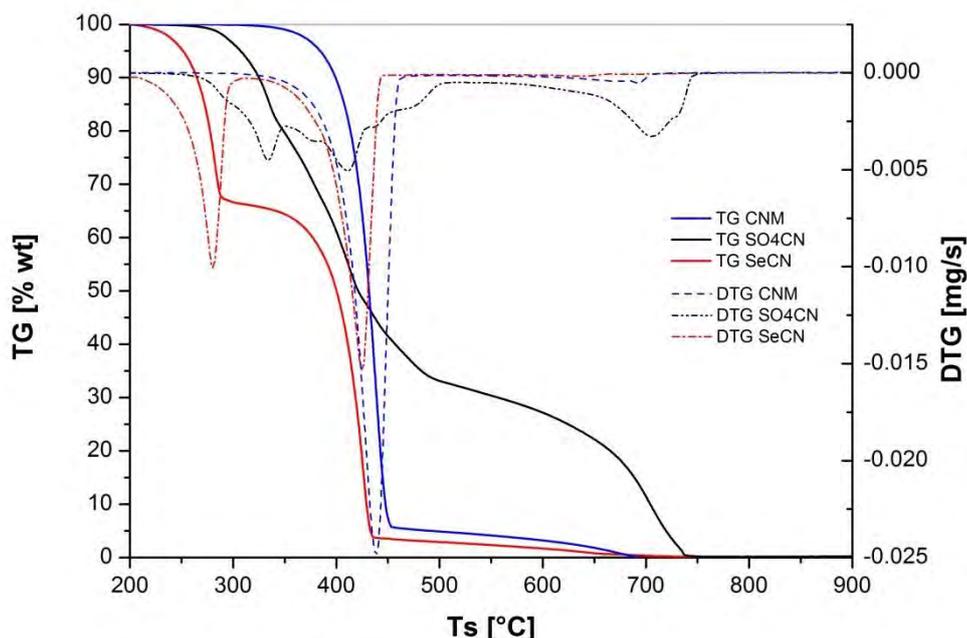


Figura 56. Espectros XPS de las muestras de la familia SeCN para la señal C 1s (*izquierda*) y para la señal N 1s (*derecha*).

### 3.2.5. Análisis térmico (TG, DTA y DSC)

**Reproducción de las condiciones operativas de síntesis en sistemas de análisis térmico.** Cuando las síntesis de los tres materiales objeto de estudio se han reproducido en un termoanalizador, operando según un sistema abierto, ha sido posible observar un proceso de combustión para el calentamiento del CNM, dos procesos de combustión para el SeCN y tres para el calentamiento del SO4CN (Figura 57). Parece enteramente claro que la descomposición tanto de CNM como de SeCN se adelanta a 450°C e invalida las consecuciones esperadas a mayores temperaturas. De este modo, resulta completamente evidenciada la necesidad de realizar las preparaciones en crisoles con la tapa cerrada.



**Figura 57. Curvas TG de evolución térmica de los reactivos utilizados para la preparación de los materiales objeto de estudio, conduciendo los ensayos en sistema abierto**

La deseable reproducción de las preparaciones, en sistema cerrado, por TG, DTA y especialmente DSC, resulta inviable: cuando comienza la fase temprana de la descomposición de los materiales estudiados, los recipientes de muestra se convierten en una amenaza para los equipos instrumentales por la eliminación, en modo explosivo, de los volátiles. Por ello, la única aproximación a las condiciones reales operativas ha sido trabajando, en sistema semi-cerrado, con cápsulas agujereadas.

**Comparación del comportamiento térmico de melamina y CNM tratado a 450°C.** Los termogramas obtenidos por DSC y TG para la melamina (Figura 58) muestran claramente que en el sistema semicerrado se pueden observar varias transformaciones de fase. El pico endotérmico más acusado aparece en el rango de temperatura 297°C-390°C, y la masa de la muestra disminuye rápidamente. Esto indica que la sublimación y la condensación térmica de la melamina se producen a esta temperatura de forma simultánea.

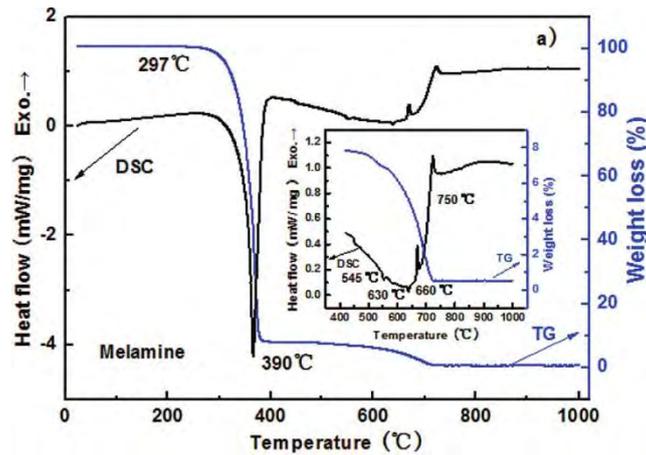


Figura 58. Registros TG y DSC para la melamina (obtenidos en sistema semicerrado) [29]

El recuadro dentro de la Figura 58 muestra la aparición de dos picos endotérmicos débiles en 545°C y 630°C, que corresponden a un proceso de desamoniación adicional y a la descomposición del material, respectivamente. Dos picos asociados a reacciones exotérmicas aparecen en 660°C y 750°C, y pueden atribuirse a la desaparición del material vía generación de nitrógeno y de fragmentos ciano, respectivamente.

La estabilidad térmica y la transformación de fase para el CNM preparado a 450°C, medidas en un sistema semicerrado, se recogen en la Figura 59. Puede apreciarse que el material se vuelve inestable cuando la temperatura de calentamiento supera los 600°C, y el calentamiento a 750°C da lugar a una degradación completa del material, sin que se puedan observar residuos del mismo.

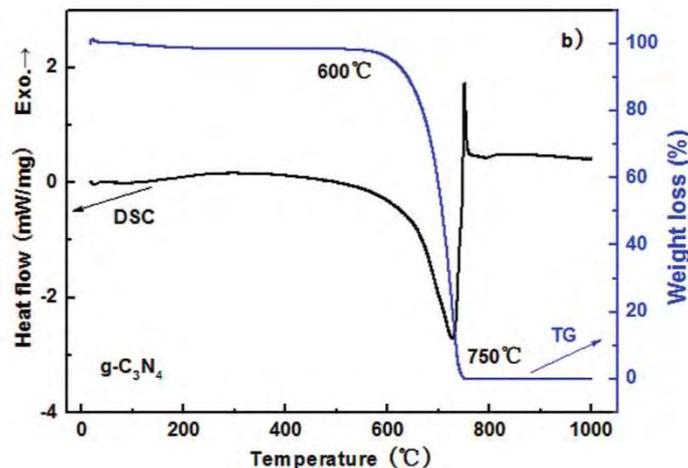
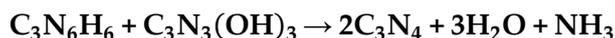


Figura 59. Registros TG y DSC de CNM tratado a 450°C (obtenidos en sistema semicerrado) [29]

La curva DSC muestra que la descomposición del CNM ocurre primero a 600°C, con la combustión inmediata de los productos de descomposición. Durante el calentamiento del CNM no se observa proceso de desamoniación.

*Comparación del comportamiento térmico de cianurato de melamina y SO4CN.* La curva TG de referencia (cianurato de melamina sin tratar) que se recoge en la Figura 60 muestra unas pérdidas muy significativas a partir de 380°C, con un pico endotérmico muy marcado en el DTA a 443°C, que corresponde a la sublimación. Por encima de 450°C, el residuo sufre polimerización, y finalmente se descompone con un pico exotérmico a 698°C. Por otra parte, el TG del SO4CN (o SATS, *sulfuric acid treated sample*) muestra varias pérdidas graduales entre 280°C y 430°C que corresponderían principalmente a la deshidratación causada por la policondensación, conforme a la ecuación siguiente:



El pico exotérmico marcado en el DTA a 738°C puede atribuirse a la descomposición final del nitruro de carbono.

Estos experimentos de análisis térmico muestran que el ácido sulfúrico favorece la polimerización antes de la sublimación, y el rendimiento de reacción es de aproximadamente un 30% en peso. Un efecto similar fue también referido por Yan *et al.* [84] al emplear melamina (sola) tratada con ácido sulfúrico.

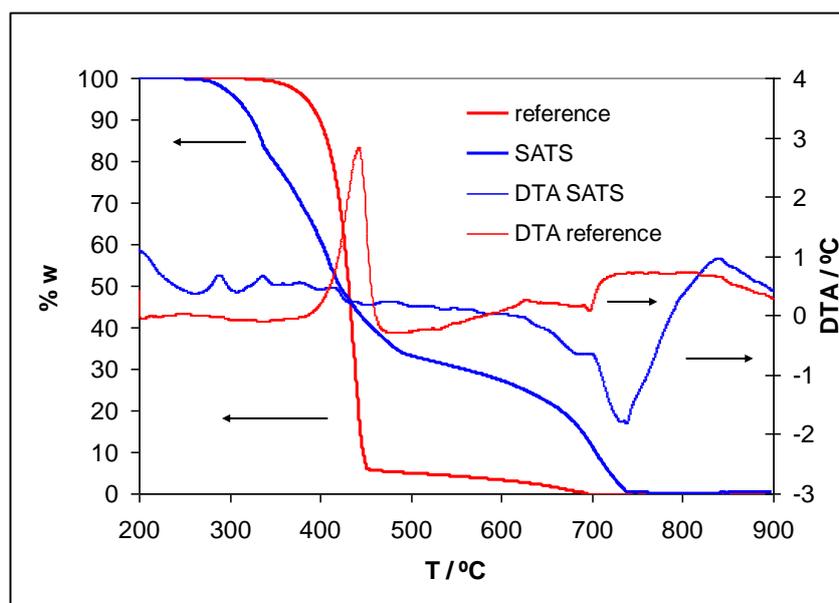


Figura 60. TG y DTA del material de referencia (cianurato de melamina sin tratar) y del SO4CN (o SATS).

### 3.2.6. Espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa

#### Procedimiento de medida

Las medidas de reflectancia difusa han sido llevadas a cabo siguiendo la técnica de pastillaje de las muestras y utilizando un espectrofotómetro UV-visible Perkin Elmer Lambda 35 de doble haz (apertura de rendija 2 nm, resolución fotométrica 0.3% de T) provisto de una esfera integradora de 6 cm de diámetro. Previo a la fabricación de las pastillas, las muestras fueron reducidas a polvo fino en un mortero de ágata. Las pastillas obtenidas, de 1.3 mm de diámetro, son completamente opacas y de coloración variable (amarillas y grises las de CNM y SO<sub>4</sub>CNM y rojizas las de SeCNM). Se usó Spectralon como blanco de referencia.

#### Resultados

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras estudiadas tienen el aspecto que aparece en la Figura 61 y han sido utilizados para la determinación de la anchura de banda prohibida.

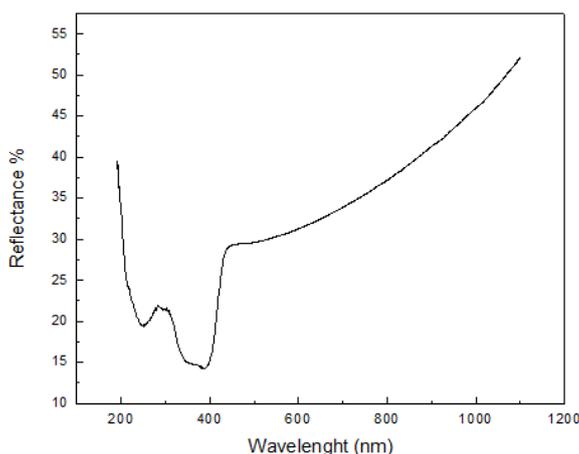


Figura 61. Espectro de reflectancia de una de las muestras

El método seguido para la determinación del ancho de las bandas prohibidas o *bandgaps* es el de Kubelka-Munk. La función de K-M está dada por:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

donde  $R$  es la reflectancia. Esta función permite la conversión de reflectancias en absorbancias. Con las nuevas curvas (Figura 62) es posible obtener la longitud de onda del borde de absorción ( $\lambda$ ) por extrapolación de la zona descendente de la banda de absorción y, a partir de estos valores de longitud de onda, calcular el valor del *gap* aplicando la ecuación  $E = hc/\lambda$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $c$  la velocidad de la luz.

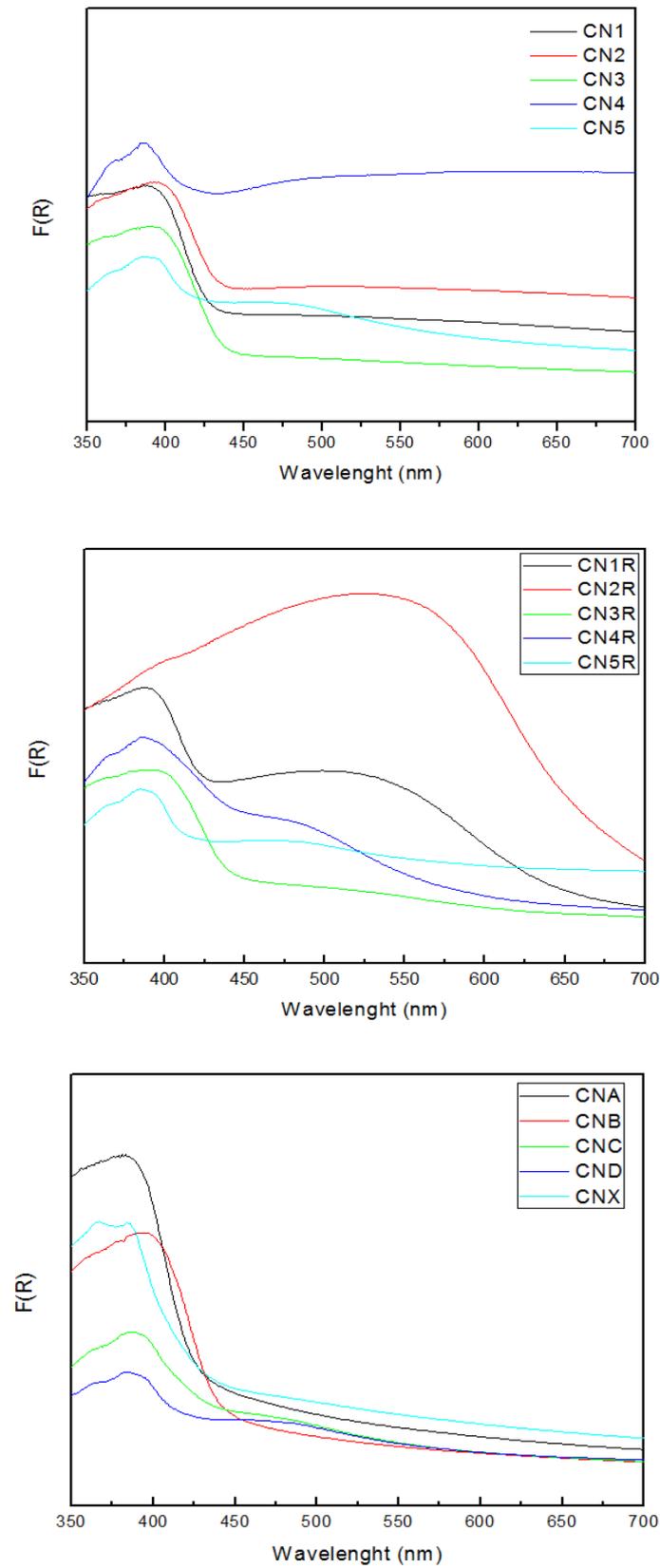


Figura 62. Espectros de absorción (tras conversión de los de reflectancia) de las diferentes series de muestras: (arriba) familia CNM; (centro) familia SeCN; (abajo) familia SO<sub>4</sub>CN y muestra con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CNX).

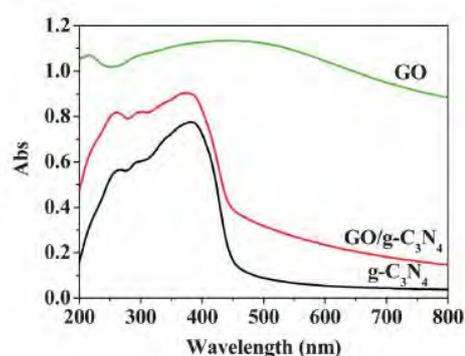
Los valores obtenidos para la banda prohibida de los diversos materiales estudiados aparecen recogidos en la Tabla 7.

**Tabla 7. Valores del *bandgap* y longitudes de onda del borde de absorción para las muestras de las distintas familias obtenidos mediante espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa.**

ID	Muestra	$E_g$ (eV)	$\lambda$ (nm)
CN1	CN450°C	2.691	460.80
CN2	CN500°C	2.678	463.03
CN3	CN550°C	2.720	455.88
CN4	CN650°C	2.716	456.55
CN5	CN700°C	2.738	452.89
CN1R	SeCN450°C	2.706	458.24
CN2R	SeCN500°C	1.729	717.18
CN3R	SeCN550°C	2.580	480.62
CN4R	SeCN650°C	2.716	456.55
CN5R	SeCN700°C	2.771	447.49
CNA	SO4CN450°C	2.708	457.90
CNB	SO4CN550°C	2.589	478.95
CNC	SO4CN650°C	2.623	472.74
CND	SO4CN700°C	2.742	452.22
CNX	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CN	2.711	457.40

Los valores de *bandgap* obtenidos muestran buena correspondencia con los referidos en la bibliografía, con la excepción de los asociados a las muestras de SeCN a bajas temperaturas, que presentan un desplazamiento (ventajoso) hacia el rojo del límite de absorción. En el caso concreto de la muestra de SeCN tratada a 500°C, su rango de absorción cubre todo el espectro visible (hasta 720 nm). Pese a que la temperatura de condensación sea relativamente baja, el análisis de los registros FTIR y de los difractogramas de polvo indica que las muestras de la familia SeCN presentan un comportamiento menos dependiente de la temperatura que las otras familias y sugestivo de la consecución temprana de una estructura de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> más compacta. Este hecho, unido a los excelentes rendimientos de reacción que pueden alcanzarse a dicha temperatura con crisol con tapa (próximos al 30%), convierten a este material en un excelente candidato para los experimentos de fotocatalisis que se presentan en la Sección 3.3.

También es digno de mención que la muestra de CNM puro tratada a 650°C, pese a que su valor de *bandgap* es similar al del resto de muestras, presenta una absorción mucho mayor (aproximadamente el doble) en todo el rango visible que el resto de muestras de la misma familia, con un comportamiento semejante al del óxido de grafeno (GO), caracterizado por su amplia absorción en el visible, pero que no puede ser utilizado como fotocatalizador por su *bandgap* nulo (Figura 63).



**Figura 63. Espectros UV-vis del GO, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y GO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [102].**

### 3.2.7. TEM

Los análisis TEM de las muestras presentan resultados en concordancia con los del XRD, con una distancia entre planos  $c/2$  de 3.2 Å y un parámetro *in-plane* (contenido en el plano) de 4.3 Å. El valor de  $c/2$  corresponde al nitruro de carbono grafítico [131]. La Figura 64 (a) muestra la presencia de partículas en forma de copos (*flakes*) muy delgados, y de nanopartículas en la esquina inferior izquierda. La Figura 64 (b) muestra una vista contenida en el plano (*in-plane*). Finalmente, la Figura 65 muestra el borde de una lámina, con un espesor aproximado de 20 nm, en la que pueden identificarse 64 láminas de nitruro de carbono grafénico.

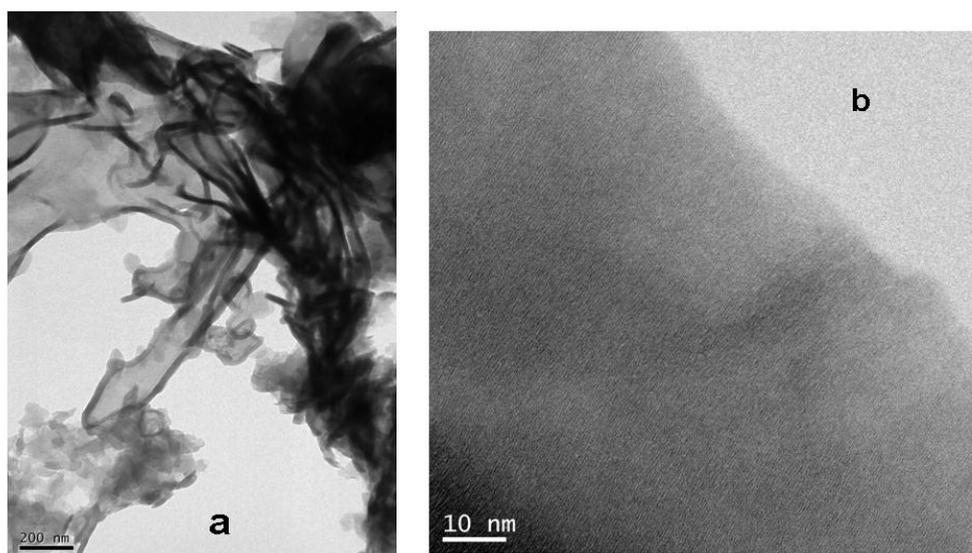


Figura 64. Imágenes TEM de copos de nitruro de carbono grafénico obtenido a 650°C: (a) copos delgados; (b) vista contenida en el plano.

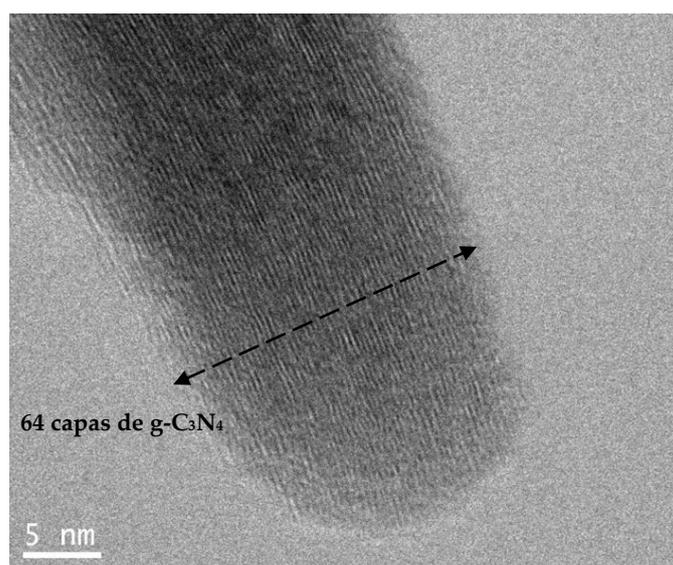


Figura 65. Imagen TEM del borde de una lámina en la que se identifican 64 capas de nitruro de carbono grafénico.

### 3.3. Viabilidad de los nuevos materiales

#### 3.3.1. Ensayo para la generación de hidrógeno mediante la descomposición fotocatalítica de agua empleando nitruros de carbono grafénicos

El montaje instrumental utilizado para el estudio de la actividad fotocatalítica en la generación de hidrógeno por una suspensión de g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> en agua desionizada es el que aparece en la Figura 68. Su principal prestación es que permite la conexión a un espectrómetro de masas modelo SRS RGA 200, un equipo que presenta como principal ventaja la disponibilidad del modo "P vs t", que permite monitorizar de forma continua la evolución del gas dentro de la cámara de ultra alto vacío, trabajando a presiones del orden de 3×10<sup>-8</sup> Torr. Los ensayos se han venido realizando con el *Channeltron Electron Multiplier* (CEM) apagado, pudiendo justificarse tal desactivación a cuenta de que la intensidad de la señal generada (en el orden de 3×10<sup>-10</sup> Amps) no presentaba problemas de relación señal a ruido (SNR) y su uso conducía a que el equipo se saturara.

Como se aprecia en la Figura 66, se han empleado juntas de cobre de un solo uso (no permeables al hidrógeno) para el sellado de la cámara de reacción (sealed-off 7052 Glass, UHV Series, MDC Vacuum), un sistema de doble válvula que permite evacuar un 3.5% del volumen de la cámara de reacción actuando a modo de sistema de compuertas, un sistema de calentamiento basado en efecto Joule (que ha resultado ser superfluo, y finalmente no ha sido utilizado) y agitación mediante un agitador magnético con rotor cruciforme para lograr un movimiento más homogéneo de la solución. Como fuente de luz en este ensayo preliminar se han utilizado lámparas fluorescentes como las referidas en la bibliografía (Figura 67), si bien –puesto que el espectro de las lámparas utilizadas no resulta continuo en el rango visible y que la potencia conseguida no corresponde a las condiciones óptimas del experimento- sería más recomendable emplear un simulador de radiación solar de clase A.



Figura 66. (Izquierda) Cámara de reacción; (Derecha) Detalle del sistema de doble válvula.

La línea de gas (Figura 68) cuenta, además, con un transductor de presión capacitivo Baratron (para posteriormente medir los volúmenes de cada parte del montaje en base a diferencias de presión). Adicionalmente, se han incluido dos trampas (serpentines) para eliminar cualquier rastro de agua en el gas muestreado que pudiera afectar a la precisión de las medidas (inicialmente se empleó nitrógeno líquido como refrigerante de los serpentines de cobre, pero al comprobarse que afectaba también al flujo de oxígeno que llegaba a la cámara del espectrómetro, se ha terminado sustituyendo por un baño de acetona y hielo seco) y anillos Raschig en los serpentines a fin de aumentar la superficie de contacto. Un sistema de calefacción a temperatura constante garantiza un buen control de dilatación de la válvula de acceso a la cámara del espectrómetro de masas. Es conveniente indicar también que la línea de gas se probó frente a fugas utilizando helio.



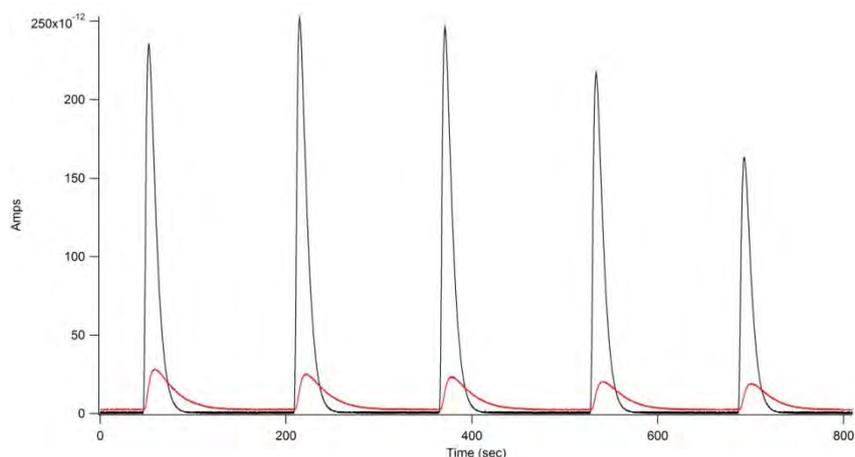
**Figura 67. Sistema de irradiación**



**Figura 68. Vista general de la línea de gas de ultra alto vacío que permite la conexión al espectrómetro de masas**

### Resultados preliminares del análisis por espectroscopía de masas y conclusiones parciales

Como se aprecia en la Figura 69, las medidas realizadas confirman cualitativamente la generación de hidrógeno. Si la misma solución (una vez creado vacío en la parte superior de la cámara de reacción, como al comienzo del experimento) vuelve a exponerse a irradiación, tras varias semanas en condiciones de oscuridad, se sigue detectando generación de hidrógeno, confirmando la buena estabilidad del fotocatalizador.



**Figura 69. Resultados de las medidas del espectrómetro de masas (modo P vs. T) para una serie de 5 volúmenes de muestreo tras irradiación, donde cada pico corresponde a la descarga de un volumen de muestreo desde la cámara de reacción hacia la cámara del SRS RGA 200 a través de la línea de gas. La línea negra corresponde a la evolución de hidrógeno, y la roja a la evolución de oxígeno.**

En la figura también se observa que el volumen de oxígeno generado es pequeño, en concordancia con los resultados previos de otros autores (discutidos en la parte teórica de esta Memoria), debido a que –aunque la ausencia de electrón o “hueco” en el HOMO teóricamente es suficientemente reactiva como para oxidar el agua a oxígeno- a la hora de la verdad, la oxidación eficiente de agua a  $O_2$  sin co-dopar con metales nobles sólo se ha conseguido en presencia de un donador o aceptador de electrones sacrificial, no con agua pura.

No obstante, el montaje anterior –no enteramente adecuado para el experimento- presenta varios problemas que impiden una medida cuantitativa más precisa del rendimiento fotocatalítico, principalmente el hecho de que la línea de gas (diseñada para otros experimentos y orientada a permitir la máxima flexibilidad en el uso del masas) tiene un volumen muy superior al del montaje de la cámara de reacción, lo que lleva a un importante atenuamiento de la señal al expandirse el gas. Para poder realizar una medida cuantitativa, sería necesario el diseño de una nueva cámara de reacción y al re-diseño de toda la línea de gas a fin de reducir su volumen al menos en un orden de magnitud. Se espera que, con la financiación solicitada al Plan Nacional y a la Fundación Iberdrola, sea posible dar continuidad a estos experimentos en los próximos meses con un montaje optimizado.

### 3.3.2. Ensayo de degradación de contaminantes

Para determinar la eficacia catalítica de los nuevos materiales en procesos de descontaminación, se ha ensayado su acción sobre dos contaminantes-tipo como son el naranja de metilo y la rodamina. El naranja de metilo o heliantina es la sal sódica del ácido sulfónico de 4-dimetilaminoazobenceno, un azoderivado utilizado entre otras aplicaciones como colorante de teñido. Su fórmula molecular es  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$  y su peso molecular es de 327.34 g/mol. La rodamina B o cloruro de [9-(2-carboxifenil)-6-dietilamino-3-xanteniliden]-dietilamonio se utiliza como colorante de seguimiento en líquidos para rastrear la tasa y dirección de su flujo y transporte. Su fórmula molecular es  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$  y su peso molecular es de 479.02 g/mol.

#### 3.3.2.1. Ensayos con naranja de metilo

Para la realización de los ensayos 1 y 2 hemos utilizado como blanco una disolución en metanol de naranja de metilo al 8% (2 mg/25 mL) y como problemas, cuatro dispersiones coloidales resultantes de añadir las muestras cuyo poder degradante se trata de ensayar, en cantidades entre 200 y 500 mg, a sendas soluciones base de naranja de metilo al 8%. En uno de los ensayos, la solución blanco y las mezclas problema, repartidas en matraces de vidrio de 250 cm<sup>3</sup> de capacidad y sometidas a agitación para asegurar el máximo contacto entre contaminante y degradante, fueron irradiados durante 2 horas con luz natural (radiación solar media). En otro de los ensayos, el blanco y uno de los problemas fueron irradiados, también durante 2 horas, con una lámpara de haluros metálicos. La absorbancia de las diversas soluciones fue determinada por fotolorimetría a 463 nm, con los resultados que se recogen en la Tabla 8.



Figura 70. Ensayo de irradiación de solución de naranja de metilo con luz solar.

**Tabla 8. Ensayos 1 y 2: Efecto de la composición y cantidad de nitruros de carbono grafénicos y tipo de irradiación utilizada sobre la degradación de naranja de metilo (NM)**

	Volumen suspensión (mL)	Cantidad muestra (mg)	Irradiación	Lecturas (coeficiente de extinción molar) NM a 463 nm	Rendimiento (%)
<b>Blanco (NM)</b>	25		Solar* L. halógena	3.760 3.761	0 0
<b>NM + SeCN 750°C</b>	25	200	Solar*	3.316	11.83
<b>NM + CNM (TiO<sub>3</sub>CaK) 700°C</b>	25	200	Solar*	3.389	9.36
<b>NM + CNM (TiO<sub>3</sub>CaK) 700°C</b>	25	400	Solar*	2.371 2.383	36.95 36.85
<b>NM + SeCN (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 750°C</b>	25	500	L. halógena	3.761	0

\*4 de junio de 2012. Día con cielo nuboso (radiación solar moderada)

A la vista de los rendimientos obtenidos sobre el efecto degradante de los materiales grafénicos ensayados y el efecto coadyuvante de la irradiación, cabe deducir que:

1. A igualdad de peso de muestra ensayada e irradiación, la eficacia catalítica de los materiales dopados con selenio (SeCN) es mayor que la de los no dopados con este oligoelemento (11.83% vs. 9.36%).
2. A mayor cantidad de muestra de material grafénico ensayado, mayor eficacia e incluso potenciada: para cantidades en relación 2:1 se obtienen rendimientos en relación 3,5:1 (36.9% vs. 11.8%).
3. La eficacia de la radiación procedente de lámparas halógenas en su pretendida acción coadyuvante con los materiales grafénicos para la degradación del naranja de metilo es nula, e independiente de la cantidad de material ensayado y del tiempo de exposición.

Podemos, pues, concluir que el efecto co-catalítico de los materiales grafénicos y la irradiación solo se produce cuando participan radiaciones pertenecientes a la región UV del espectro, como ocurre con la iluminación solar.

*Ensayo 3.* Adicionalmente a los ensayos anteriores y con el propósito de investigar el efecto que sobre la degradación del naranja de metilo tiene el tiempo de contacto con los materiales grafénicos, hemos programado la medida de pérdidas de absorbancia del colorante al cabo de 1, 2 y 3 horas (Tabla 9).

**Tabla 9. Ensayo 3: Evolución con el tiempo de la degradación fotocatalítica de naranja de metilo (NM) por nitruros de carbono grafénicos y luz solar.**

	Volumen suspensión (mL)	Cantidad muestra (mg)	Irradiación	Tiempo de irradiación (h)	Lecturas (coeficiente de extinción molar) NM a 463 nm	Rendimiento (%)
NM + SeCN (TiO <sub>3</sub> CaK) 700°C	250	600	Solar*	0	3.761	0
				1	3.726	0.93
				2	3.450	8.26
				3	3.380	10.13
* 12 de junio de 2012. Día con cielo parcialmente nublado						
NM + SeCN (Heptazina) 700°C	250	25	Solar**	0	0.360	0
				1.5	0.249	36.39
**14 de junio de 2012. Día fuertemente soleado y con cielos despejados. Comienzo de la exposición: 17:30 h						

Las dos observaciones derivadas de la realización de este ensayo son:

1. Que el máximo rendimiento en la degradación fotocatalítica del naranja de metilo se produce a las 2 horas de comenzado el ensayo y que a partir de ese tiempo las ganancias de eficacia son moderadas.
2. Que las pérdidas radiativas de la luz solar por la presencia de nubes bajas en el cielo conlleva rendimientos 1/5 de los conseguidos con cielos despejados.

En una valoración conjunta de los ensayos anteriores, parece constatada la posibilidad de alcanzar rendimientos fotocatalíticos del 36% en la degradación del naranja de metilo utilizando los nitruros de carbono grafénicos referidos.

### 3.3.2.2. Ensayos con rodamina B

Para la realización de los primeros ensayos con Rodamina B hemos utilizado como blanco una disolución acuosa de rodamina al 0.4% (4 mg/1000 mL) y como problemas, las dispersiones coloidales resultantes de añadir las muestras cuyo poder degradante se trata de ensayar (los nitruros de carbono grafénicos SeCN (TiO<sub>3</sub>CaK) 700°C y SeCN (heptazina) 700°C, en cantidades entre 500 y 30 mg, respectivamente) a sendas soluciones base de rodamina B al 0.4%. En uno de los ensayos (ensayo 4), la solución blanco y las mezclas problema, repartidas en soluciones de 25 mL en matraces de vidrio de 250 cm<sup>3</sup> de capacidad y sometidas a agitación para asegurar el máximo contacto entre contaminante y degradante, fueron irradiados durante 1 hora con luz natural (radiación solar).

El estudio de la degradación fotocatalítica de la rodamina B se realizó midiendo las pérdidas del coeficiente de absorción molar de las soluciones acuosas del colorante, para su máximo de absorción (553 nm).

**Tabla 10. Ensayo 4: Rendimientos de la degradación fotocatalítica de rodamina B (RB) por nitruros de carbono dopados con selenio e irradiación con luz solar**

	Volumen suspensión (mL)	Cantidad muestra (mg)	Irradiación	Tiempo de irradiación (h)	Lecturas (coeficiente de extinción molar) NM a 553 nm	Rendimiento (%)
RB + SeCN (TiO <sub>3</sub> CaK) 700°C	25	500	Solar*	0	1.043°	0
				1	0.923°	11.50
RB + SeCN (Heptazina) 700°C	25	30	Solar **	0	0.971°°	0
				1	0.719°°	25.95

° La absorbancia de 1.043 fue determinada a pH 4.5. La reacción evoluciona con un incremento de pH hasta 8 y de la absorbancia hasta 1.737, que pasa a ser de 0.923 tras ajuste del pH a las condiciones iniciales (4.5)

°° La absorbancia de 0.971 desciende a 0.719 únicamente con 30 mg de catalizador.

\* 12 de junio de 2012. Día con cielo parcialmente nublado

\*\* 13 y 14 de junio de 2012 (entre las 14:00 y las 16:00 h). Días muy soleados y con cielos enteramente despejados.

Pese a que la primera parte de la realización de este ensayo se realizó en condiciones desfavorables de irradiación solar, sus resultados pueden ser calificados de buenos: tras solo 1 hora de tratamiento fotocatalítico, la degradación de la rodamina B alcanzaba el 11.5%. Si comparamos este resultado con el 0.93% de degradación alcanzado para naranja de metilo, en el mismo tiempo y con la misma irradiación, llegamos necesariamente a la conclusión de que, para determinados contaminantes, como RB, el papel catalítico de los nitruros de carbono dopados con selenio resulta predominante sobre el desempeñado por la radiación. No obstante, la utilización de radiación solar sin pérdidas radiativas por nubosidad, como en la segunda parte del ensayo, realizada en días fuertemente soleados, conduce a rendimientos 2.5 veces superiores, cercanos al 26%.

*Ensayo 5.* Seguidamente a la realización del ensayo 4 y motivados por la observación de que para la suspensión de SeCN Heptazina 700°C en RB se producía, a los 10 minutos de contacto, un inesperado cambio de color desde el rojo inicial al amarillo hueso (Figura 71), recuperamos los 30 mg de catalizador y procedemos a reducir una nueva solución al 0.4% de RB en condiciones de seguimiento más exhaustivo. En el curso de las determinaciones observamos que al cambio de color acompaña la formación de una ligera turbidez que gratifica la absorbancia de las lecturas obtenidas por lo que consideramos oportuno realizar lecturas tras filtrado (empleamos papel Whatman 4).

**Tabla 11. Ensayo 5: Lecturas de absorbancia y rendimiento fotocatalítico tras cambios de color en las soluciones de RB**

Concentraciones	Duración	lecturas (Absorbancia)	Rendimiento
30 mg de SeCN + 25 mL RB al 0.4%	18 min (11:55 a 13:02)	Inicial: 0.549	69%
		Final: 0.170 (con filtración)	
25 mg de SeCN + 25 mL RB al 0.4%	18 min (17:00 a 17:18 h)	Final: 0.308 (sin filtrar)	93%
		0.037 (con filtración)	
Ensayo realizado el 14 de junio de 2012 con irradiación solar alta			



**Figura 71. Cambios de color asociados a la degradación gradual de la rodamina B.**

Los rendimientos calculados con las nuevas lecturas (entre el 69 y el 93%), que superan ampliamente las previsiones iniciales de eficacia para los nitruros de carbono grafénicos, son suficientemente significativos para que los ensayos de estos materiales sean llevados a escala de planta piloto, con vistas a su aplicación industrial.

Finalmente, una observación adicional y no menos importante que el cambio de color que acompaña a las reacciones fotocatalíticas de la rodamina B es que su degradación cursa, casi desde el inicio, con un desprendimiento continuado y activo de microburbujas de gas, reconocible a simple vista. De comprobarse que este gas es hidrógeno, la eficacia del proceso podría ser justificada por la fotocatalisis concurrente del agua.

## 4. CONCLUSIONES

1º. La revisión actualizada y el estudio crítico de los conocimientos sobre nitruros de carbono grafiticos, realizadas en la parte teórica de la presente Memoria, han permitido poner en evidencia la posibilidad de maximizar el componente grafénico de estos materiales y así, optimizar sus propiedades catalíticas y sobre todo, fotocatalíticas.

2º. Se ha desarrollado un nuevo procedimiento de síntesis de materiales grafénicos a partir de cianurato de melanina que conlleva una etapa de activación con ácido sulfúrico o dióxido de selenio y otra de condensación térmica. Las condiciones operativas de los procesos (proporciones, recipientes y temperaturas de trabajo) son descritas con detalle y sus rendimientos, debidamente especificados.

3º. Se ha procedido a la caracterización analítica de las tres familias de nuevos materiales obtenidas en las diferentes condiciones de trabajo y a su elucidación estructural por espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de electrones emitidos por rayos X (XPS), análisis térmico (TG, DTA y DSC), espectroscopía UV-vis de reflectancia difusa y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Se ha reconocido, con carácter inequívoco, la existencia de estructuras ricas en tipo *melón* y pobres en componente *melem*, altamente sugestivas de proporcionar un comportamiento catalítico (y especialmente fotocatalítico) potenciado.

4º. De especial interés es la visualización, en una imagen TEM, del borde de una lámina de material, con un espesor aproximado de 20 nm, en la que pueden identificarse 64 láminas de nitruro de carbono grafénico, confirmando así la consecución de las mejores previsiones.

5º. Se ha puesto a punto el equipamiento instrumental para verificar la aplicabilidad de los nuevos materiales en la descomposición fotocatalítica del agua y se han obtenido resultados semicuantitativos prometedores. Se han detectado las deficiencias que afectan a la cámara de reacción y a la línea de gas y se está trabajando en el rediseño de las mismas.

6º. Los ensayos realizados sobre degradación de contaminantes-tipo, como naranja de metilo o rodamina B, han proporcionado resultados que superan ampliamente las previsiones iniciales de eficacia para los nitruros de carbono grafénicos. Son suficientemente significativos para que los ensayos de estos materiales sean llevados a escala de planta piloto, con vistas a su aplicación industrial.

7º. Las consecuciones anteriores animan la prosecución de las investigaciones referidas (i) hasta obtener medidas cuantitativas fidedignas del desprendimiento de hidrógeno y oxígeno en la fotocatalisis del agua; y (ii) ampliando el espectro de contaminantes a ensayar.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. V. Liebig, *Ann. Pharm.*, vol. 10, p. 10, 1834.
- [2] X. J. Bai, C. B. Cao, X. Y. Xu, and Q. A. Yu, *Solid State Commun.*, vol. 150, pp. 2148–2153, 2010.
- [3] X. J. Bai, C. B. Cao, and X. Y. Xu, *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 175, pp. 95-99, 2010.
- [4] G. F. Jiang et al., *Mater. Lett.*, vol. 64, pp. 2718-2721, 2010.
- [5] E. Kroke and M. Schwarz, *Coord. Chem. Rev.*, vol. 248, pp. 493-532, 2004.
- [6] A. Vinu, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 18, pp. 816-827, 2008.
- [7] H. Ito et al., *Thin Solid Films*, vol. 516, pp. 6575-6579, 2008.
- [8] S. J. Yang, J. H. Cho, G. H. Oh, K. S. Nahm, and C. R. Park, *Carbon*, vol. 47, pp. 1585-1591, 2009.
- [9] X. D. Bai et al., *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, pp. 1552-1554, 2001.
- [10] Q. A. Li et al., *Nano Res.*, vol. 3, pp. 632-642, 2010.
- [11] E. Haque, J. W. Jun, S. N. Talapaneni, A. Vinu, and S. H. Jhung, *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 10801-10803, 2010.
- [12] Z. B. Zhou et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 70, pp. 487-493, 2002.
- [13] Y. J. Zhang and M. Antonietti, *Chem. Asian J.*, vol. 5, pp. 1307-1311, 2010.
- [14] V. Di Noto and E. Negro, *Electrochim. Acta*, vol. 55, pp. 7564-7574, 2010.
- [15] S. P. Lee, J. G. Lee, and S. Chowdhury, *Sensors*, vol. 8, pp. 2662–2672, 2008.
- [16] S. P. Lee, *Sensors*, vol. 8, pp. 1508-1518, 2008.
- [17] A. Thomas et al., *J. Mater. Chem.*, vol. 18, pp. 4893-4908, 2008.
- [18] Y. Wang, J. S. Zhang, X. C. Wang, M. Antonietti, and H. R. Li, *Angew. Chem.*, vol. 122, pp. 3428-3431, 2010.
- [19] Y. Miyamoto, M. L. Cohen, and S. G. Louie, *Solid State Commun.*, vol. 102, pp. 605-608, 1997.
- [20] E. Horvath-Bordon, E. Kroke, I. Svoboda, H. Fuess, and R. Riedel, *New J. Chem.*, vol. 29, pp. 693-699, 2005.
- [21] S.C. Yan, Z. S. Li, and Z. G. Zou, *Langmuir*, vol. 26, no. 6, pp. 3894-3901, 2010.
- [22] M. Groenewolt and M. Antonietti, *Adv. Mater.*, vol. 17, pp. 1789-1792, 2005.
- [23] T. Komatsu and T. Nakamura, *J. Mater. Chem.*, vol. 11, pp. 474-478, 2001.
- [24] X. F. Li et al., *Appl. Phys. A*, vol. 94, pp. 387-392, 2009.
- [25] Y. Wang et al., *Chem. Mater.*, vol. 22, pp. 5119-5121, 2010.
- [26] M. Antonietti and P. Fratzl, *Macromol. Chem. Phys.*, vol. 211, pp. 166-170, 2010.
- [27] X. C. Wang et al., *Nat. Mater.*, vol. 8, pp. 76-80, 2009.
- [28] Y. Wang, H. R. Li, J. Yao, X. C. Wang, and M. Antonietti, *Chem. Sci.*, vol. 2, pp. 446–450, 2011.

- [29] S. C. Yan, Z. S. Li, and Z. G. Zou, *Langmuir*, vol. 25, pp. 10397-10401, 2009.
- [30] F. Z. Su et al., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 16299–16301, 2010.
- [31] Y. J. Zhang, A. Thomas, M. Antonietti, and X. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 50-51, 2009.
- [32] G. Liu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 11642–11648, 2010.
- [33] J. H. Zhang et al., *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 675–678, 2011.
- [34] A. V. Semenchka and L. N. Blinov, *Glass Phys. Chem.*, vol. 36, pp. 199–208, 2010.
- [35] E. C. Franklin, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 44, pp. 486–509, 1922.
- [36] L. Pauling and J. H. Sturdivant, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, vol. 23, pp. 615–620, 1937.
- [37] C. E. Redemann and H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 62, pp. 842–846, 1940.
- [38] M. L. Cohen, *Phys. Rev. B*, vol. 32, pp. 7988-7991, 1985.
- [39] A. Y. Liu and M. L. Cohen, *Science*, vol. 245, pp. 841-842, 1989.
- [40] D. M. Teter and R. J. Hemley, *Science*, vol. 271, pp. 53–55, 1996.
- [41] L. Maya, D.R. Cole, and E.W. Hagan, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, pp. 1686-1688, 1991.
- [42] C.M. Niu, Y.Z. Lu, and C.M. Lieber, *Science*, vol. 261, pp. 334-337, 1993.
- [43] J. Martín-Gil et al., *Acta Metall. Mater.*, vol. 43, p. 1243, 1995.
- [44] J. Martín-Gil et al., *Journal of Applied Physics*, vol. 81, no. 6, pp. 2555–2559, 1997.
- [45] D. C. Nesting and J. V. Badding, *Chem. Mater.*, vol. 8, pp. 1535–1539, 1996.
- [46] A.Y. Liu and R.M. Wentzocovitch, *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 10362-10365, 1994.
- [47] M. J. Bojdys, J. O. Müller, M. Antonietti, and A. Thomas, *Chem. Eur. J.*, vol. 14, pp. 8177–8182, 2008.
- [48] B. Jürgens et al., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, pp. 10208–10300, 2003.
- [49] A. Sattler et al., *Chem. Eur. J.*, vol. 15, pp. 13161–13170, 2009.
- [50] S. Matsumoto, E. Q. Xie, and F. Izum, *Diamond Relat. Mater.*, vol. 8, pp. 1175–1182, 1999.
- [51] J. Sehnert, K. Baerwinkel, and J. Senker, *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, pp. 10671–10680, 2007.
- [52] B. V. Lotsch and W. Schnick, *Chem. Eur. J.*, vol. 13, pp. 4956–4968, 2007.
- [53] T. Komatsu, *J. Mater. Chem.*, vol. 11, pp. 799–801, 2001.
- [54] T. Komatsu, *J. Mater. Chem.*, vol. 11, pp. 802–805, 2001.
- [55] Y. Wang, X. Wang, and M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, no. 1, pp. 68-89, 2012.
- [56] A. Sattler and W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 632, pp. 238–242, 2006.
- [57] E. Horvath-Bordon et al., *Angew. Chem.*, vol. 119, pp. 1498–1502, 2007.
- [58] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, and A. Thomas, *Angew. Chem.*, vol. 118, pp.

- 4579–4583, 2006.
- [59] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, and A. Thomas, *Chem. Commun.*, pp. 4530–4532, 2006.
- [60] E. G. Gillan, *Chem. Mater.*, vol. 12, pp. 3906–3912, 2000.
- [61] M. Kawaguchi and K. Nozaki, *Chem. Mater.*, vol. 7, pp. 257–264, 1995.
- [62] M. Deifallah, P. F. McMillan, and F. Cora, *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, pp. 5447–5453, 2008.
- [63] J. J. Wang, D. R. Miller, and E. G. Gillan, *Chem. Commun.*, pp. 2258–2259, 2002.
- [64] X. C. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 1680–1681, 2009.
- [65] J. S. Zhang et al., *Angew. Chem.*, vol. 122, pp. 451–454, 2010.
- [66] Y. Guo, S. Chu, S. Yan, Y. Wang, and Z. Zou, *Chem. Commun.*, vol. 46, pp. 7325–7327, 2010.
- [67] S. Polarz and M. Antonietti, *Chem. Commun.*, pp. 2593–2604, 2002.
- [68] A. Thomas, F. Goettmann, and M. Antonietti, *Chem. Mater.*, vol. 20, pp. 738–755, 2008.
- [69] Y. S. Jun, W. H. Hong, M. Antonietti, and A. Thomas, *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 4270–4274, 2009.
- [70] X. F. Chen et al., *Chem. Mater.*, vol. 21, pp. 4093–4095, 2009.
- [71] A. Vinu et al., *Adv. Mater.*, vol. 17, pp. 1648–1652, 2005.
- [72] X. Jin et al., *Angew. Chem.*, vol. 121, pp. 8024–8027, 2009.
- [73] P. Srinivasu et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 108, pp. 340–344, 2008.
- [74] S. W. Bian, Z. Ma, and W. G. Song, *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 8668–8672, 2009.
- [75] M. Antonietti, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 6, pp. 244–248, 2001.
- [76] D. H. Chen et al., *J. Mater. Chem.*, vol. 16, pp. 1511–1519, 2006.
- [77] C. D. Liang, Z. J. Li, and S. Dai, *Angew. Chem.*, vol. 120, pp. 3754–3776, 2008.
- [78] Y. Wang, X. C. Wang, M. Antonietti, and Y. J. Zhang, *ChemSusChem*, vol. 3, pp. 435–439, 2010.
- [79] H. Yan, *Chem. Commun.*, vol. 48, pp. 3430–3432, 2012.
- [80] G. Zhang, J. Zhang, M. Zhang, and X. Wang, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, p. 8083, 2012.
- [81] X. X. Zou et al., *Chem. Commun.*, vol. 47, p. 1066, 2011.
- [82] J. H. Liu, T. K. Zhang, Z. C. Wang, G. Dawson, and W. Chen, *J. Mater. Chem.*, vol. 21, p. 14398, 2011.
- [83] F. Dong et al., *J. Mater. Chem.*, vol. 21, p. 15171, 2011.
- [84] H. Yan, Y. Chen, and S. Xu, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 37, pp. 125–133, 2012.
- [85] X. R. Wang et al., *Science*, vol. 324, pp. 768–771, 2009.
- [86] L. Zhao et al., *Carbon*, vol. 48, pp. 3778–3787, 2010.

- [87] L. Zhao et al., *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 3317–3321, 2010.
- [88] Q. Wang, C. C. Chen, W. H. Ma, H. Y. Zhu, and J. C. Zhao, *Chem. Eur. J.*, vol. 15, pp. 4765–4769, 2009.
- [89] N. Fukata, *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 2829–2832, 2009.
- [90] Y. Zhang, T. Mori, J. Ye, and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, pp. 6294–6295, 2010.
- [91] X. C. Wang, X. F. Chen, A. Thomas, X. Z. Fu, and M. Antonietti, *Adv. Mater.*, vol. 21, pp. 1609–1612, 2009.
- [92] R. Leary and A. Westwood, *Carbon*, vol. 49, pp. 741–772, 2011.
- [93] Q. Xiang, J. Yu, and M. Jaroniec, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 782–796, 2012.
- [94] X. An and J. C. Yu., *RSC Advances*, vol. 1, pp. 1426–1434, 2011.
- [95] X. Huang, X. Qi, F. Boey, and H. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 666–686, 2012.
- [96] B.F. Machado and P. Serp., *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, pp. 54–75, 2012.
- [97] S. Bai and X. Shen., *RSC Advances*, vol. 2, pp. 64–98, 2012.
- [98] P. D. Tran, L. H. Wong, J. Barber, and J. S. C. Loo, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, p. 5902, 2012.
- [99] Y. Sun et al., *Chem. Commun.*, vol. 46, pp. 4740–4742, 2010.
- [100] S. Yang, X. Feng, X. Wang, and K Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 50, pp. 5339–5343, 2011.
- [101] Y. Zhang, T. Mori, L Niu, and J. Ye, *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, p. 4517, 2011.
- [102] G. Liao, S. Chen, X. Quan, H. Yu, and H. Zhao, *J. Mater. Chem.*, vol. 22, p. 2721, 2012.
- [103] X. H. Li, J. S. Chen, X. Wang, J. Sun, and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 8074–8077, 2011.
- [104] Q. Xiang, J. Yu, and M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 7355–7363, 2011.
- [105] A. Du et al., *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, p. 4393–4397, 2012.
- [106] K. Maeda et al., *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 4940–4947, 2009.
- [107] Y. Di, X. C. Wang, A. Thomas, and M. Antonietti, *ChemCatChem*, vol. 2, pp. 834–838, 2010.
- [108] L. Ge, C. Han, J. Liu, and Y. Li., *Applied Catalysis A: General*, vol. 409–410, pp. 215– 222, 2011.
- [109] Q. Y. Li, B. Yue, H. Iwai, T. Kako, and J. H. Ye, *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, pp. 4100–4105, 2010.
- [110] K. Takanabe et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 13020–13025, 2010.
- [111] X. F. Chen, J. S. Zhang, X. Z. Fu, M. Antonietti, and X. C. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 11658–11659, 2009.
- [112] F. Z. Su et al., *Angew. Chem.*, vol. 123, pp. 683–686, 2011.
- [113] S. C. Yan, S. B. Lv, Z. S. Li, and Z. G. Zou, *Dalton Trans.*, vol. 39, pp. 1488–1491, 2010.

- [114] Y. Wang, J. Yao, H. R. Li, D. S. Du, and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 2362–2365, 2011.
- [115] P. Makowski, R. D. Cakan, M. Antonietti, F. Goettmann, and M. M. Titirici, *Chem. Commun.*, pp. 999–1001, 2008.
- [116] K. K. R. Datta, B. V. S. Reddy, K. Ariga, and A. Vinu, *Angew. Chem.*, vol. 122, pp. 6097–6101, 2010.
- [117] J. J. Zhu, Y. C. Wei, W. K. Chen, Z. Zhao, and A. Thomas, *Chem. Commun.*, vol. 46, pp. 6965–6967, 2010.
- [118] F. Goettmann, A. Fischer, M. Antonietti, and A. Thomas, *New J. Chem.*, vol. 31, pp. 1455–1460, 2007.
- [119] K. P. Gong, F. Du, Z. H. Xia, M. Durstock, and L. M. Dai, *Science*, vol. 323, pp. 760–764, 2009.
- [120] M. Lefevre, E. Proietti, F. Jaouen, and J. P. Dodelet, *Science*, vol. 324, pp. 71–74, 2009.
- [121] F. Jaouen et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, pp. 1623–1639, 2009.
- [122] J. P. Paraknowitsch, J. Zhang, D. S. Su, A. Thomas, and M. Antonietti, *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 87–92, 2010.
- [123] J. P. Paraknowitsch, A. Thomas, and M. Antonietti, *J. Mater. Chem.*, vol. 20, pp. 6746–6758, 2010.
- [124] J. S. Lee, X. Q. Wang, H. M. Luo, G. A. Baker, and S. Dai, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, pp. 4596–4597, 2009.
- [125] R. Czerw et al., *Nano Lett.*, vol. 1, pp. 457–460, 2001.
- [126] A. C. M. Carvalho and M. C. dos Santos, *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 084305, 2006.
- [127] X. Q. Wang and S. Dai, *Angew. Chem.*, vol. 122, pp. 6814–6818, 2010.
- [128] K. K. R. Datta, W. Balasubramanian, K. Ariga, and A. Vinu, *Chem. Eur. J.*, vol. 17, pp. 3390–3397, 2011.
- [129] W. Yang, T. P. Fellingner, and M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 206–209, 2011.
- [130] C. Li, X. Yang, B. Yang, Y. Yan, and Y. Qian, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 103, pp. 427–432, 2007.
- [131] R.C. Dante, P. Martín-Ramos, A. Correa-Guimaraes, and J. Martín-Gil, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 130, pp. 1094–1102, 2011.
- [132] A. Heine, K. Gloe, T. Doert, and K. Gloe, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 634, pp. 452–456, 2008.
- [133] M. Zhang, Y. Nakayama, and S. Harada, *J. Appl. Phys.*, vol. 86, pp. 4971–4977, 1999.
- [134] L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao, *Inorg. Chim. Acta*, vol. 363, pp. 4163–4174, 2010.