

CUERPO MIXTO NOVEDOSO DE COMPUESTO DE HIERRO Y ÓXIDO DE GRAFENO

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a un cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y un óxido de grafeno; un método para producir el cuerpo mixto; y el uso del cuerpo mixto, particularmente el uso del cuerpo mixto como fotocatalizador para la producción (generación) de hidrógeno a partir de agua o similar, y como un electrodo para usarse en la reacción de descomposición del agua.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Hasta ahora se ha conocido una tecnología en la que se genera hidrógeno a partir del agua, un alcohol o similar usando fotoenergía de la luz solar, etc., y en dicha tecnología se usa un fotocatalizador (véase, por ejemplo, el documento de patente 1). Como fotocatalizador se conocen los semiconductores de óxido de metal tales como óxido de titanio que usa platino o similar como cocatalizador, y complejos de metal que usan platino, rutenio, cobalto, níquel o similares, y se ha estudiado extensamente la tecnología para mejorar la eficiencia de generación de hidrógeno usando estos materiales.

20 Como el cuerpo mixto que comprende óxido de grafeno y hierro, por ejemplo, se conocen los siguientes cuerpos mixtos. Se conoce un cuerpo mixto formado de nanopartículas de óxido de hierro sobre la superficie de óxido de grafeno reducido por luz estroboscópica, que se usa para un electrodo de ion litio (documento no patente 1). Se conoce un cuerpo mixto de hierro y carbono que se obtiene por secado y tratamiento con calor del nitrato de hierro y un gel de carboximetil celulosa de sodio, y en el que el tamaño promedio de partícula del óxido de hierro está en la escala de 2 a 100 nm, y la relación hierro/carbono es de 0.01 a 0.5 (documento de patente 2). Se conoce un cuerpo mixto de hierro y carbono en el que un óxido de hierro que tiene un tamaño promedio de partícula de 2 a 100 nm se dispersa en carbón amorfo, y la relación hierro/carbono está en la escala de 0.01 a 0.5, y el cuerpo mixto de hierro y carbono tiene magnetismo (documento de patente 3). Un cuerpo mixto que comprende un óxido de hierro y un óxido de grafeno se sintetizó mezclando óxido de hierro que tiene magnetismo con una solución acuosa de óxido de grafeno y secando la mezcla, y el cuerpo mixto resultante se usó como un reactivo de incremento de biocompatibilidad (documento no patente 2).

Se conoce el uso de óxido de grafeno que soporta óxido de hierro que tiene magnetismo, como un electrodo de generación de foto-hidrógeno (documento no patente 3).

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

- 5 Documento de Patente 1: Publicación de patente japonesa revelada No. 2012-245469
Documento de Patente 2: Publicación de patente japonesa revelada No. 2013-35743
Documento de Patente 3: Publicación de patente japonesa revelada No. 2014-69973

Documentos no de patente

- 10 Documento no patente 1: Chemical Society of Japan, Lecture Proceedings, 95, 3, 649,
2015
Documento no patente 2: Nanoscale Research Letters, 9, 656, 2014
Documento no patente 3: Advanced Materials, 25, 3820-3839, 2013

15 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

Problemas que serán resueltos por la invención

- Un objetivo de la presente invención es proveer un cuerpo mixto novedoso que comprende un compuesto de hierro y un óxido de grafeno, que es muy útil como fotocatalizador o
20 como componente activo de un electrodo. Específicamente, el objetivo de la presente invención es proveer un fotocatalizador que se pueda usar durante un periodo más largo, que pueda ser preparado usando un material que tiene menos carga ambiental y que sea útil para generar hidrógeno a partir de agua o similar por medio de la luz natural; un equipo de generación de hidrógeno usando el catalizador; y un electrodo que se usa para la reacción de descomposición del agua. Otro objetivo de
25 la presente invención es proveer un método para producir un cuerpo mixto novedoso que comprende un compuesto de hierro y un óxido de grafeno; y un método para producir hidrógeno a partir de agua o similar usando tal cuerpo mixto.

Medios para resolver el problema

- 30 Los presentes inventores han encontrado que con un cuerpo mixto novedoso que comprende un compuesto de hierro y un óxido de grafeno, en el que las partículas del compuesto de hierro que tienen un tamaño de partícula de 0.1 a 10 nm están dispersas y soportadas firmemente sobre el óxido de grafeno, que tiene un grupo epoxi usado como fotocatalizador, se obtiene una

eficiencia muy alta en la generación de hidrógeno a partir del agua. En el fotocatalizador se usa un metal más barato y por lo tanto se puede reducir el costo de producción de hidrógeno. Además, los presentes inventores han encontrado que tal cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno es producido convenientemente por medio de un método simple en el que un compuesto de hierro y un óxido de grafeno en un disolvente inerte se irradian con una luz que incluye luz ultravioleta y visible. La presente invención ha sido completada realizando estudios adicionales sobre la base de esos hallazgos.

Ventajas de la invención

La presente invención provee un fotocatalizador que incluye un cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro, que existe en una gran cantidad en la corteza de la tierra y por lo tanto es abastecido establemente y tiene una seguridad ambiental alta, y óxido de grafeno. El fotocatalizador de la presente invención no es caro, tiene alta eficiencia de generación de hidrógeno, es recuperado y reutilizado fácilmente, produce una contaminación ambiental muy reducida y es capaz de reducir considerablemente el costo de producción del hidrógeno. La presente invención también puede proveer un cuerpo mixto novedoso que comprende un compuesto de hierro y un óxido de grafeno, que es muy útil como fotocatalizador; un método para producir el cuerpo mixto; y el uso del cuerpo mixto, particularmente como fotocatalizador para la producción (generación) de hidrógeno a partir de agua o similar, y como un catalizador para usarse en la reacción de descomposición del agua. La presente invención también puede proveer un método para producir (generar) hidrógeno a partir del agua o similar, usando el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y óxido de grafeno.

La presente invención provee las siguientes modalidades de las invenciones.

Punto 1. Un cuerpo mixto de partículas que comprende un compuesto de hierro y un óxido de grafeno, en donde (1) el tamaño de partícula primario del cuerpo mixto de partículas está en la escala de 0.1 a 100 μm ,

(2) el tamaño de partícula del compuesto de hierro está en la escala de 0.1 a 10 nm,

(3) el contenido de hierro en el cuerpo mixto está en la escala de 0.1 a 50% en masa,

(4) en un espectro de absorción infrarroja de tal cuerpo mixto están sustancialmente ausentes una absorción que se origina de un grupo O-H, una absorción que se origina de un grupo C=O y una absorción alrededor de 701 cm^{-1} que se origina de un grupo Fe-O, y está presente una absorción que se origina de un grupo C-O, y

(5) el compuesto de hierro está soportado sobre el óxido de grafeno.

Punto 2. El cuerpo mixto de acuerdo con el punto 1, en donde el compuesto de

hierro es Fe_3O_4 , Fe_2O_3 o una mezcla de los mismos.

Punto 3. El cuerpo mixto de acuerdo con el punto 1 o 2, en donde el tamaño de partícula del compuesto de hierro está en la escala de 0.5 a 5 nm.

5 Punto 4. El cuerpo mixto de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3, en donde el contenido de hierro del cuerpo mixto está en la escala de 0.5 a 40% en masa.

Punto 5. El cuerpo mixto de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, que sustancialmente no tiene señal arriba de $2\theta = 30^\circ$ en una medición de difracción de rayos X en polvo.

10 Punto 6. El cuerpo mixto de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, en donde el grafeno mantiene el soporte del compuesto de hierro después de una irradiación con luz blanca en una solución acuosa a pH 2, y el óxido de grafeno mantiene el soporte del compuesto de hierro después de una irradiación con luz blanca en una solución acuosa a pH 14.

15 Punto 7. Un método para producir un cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y un óxido de grafeno, el método incluye el paso de suspender el compuesto de hierro y el óxido de grafeno como materias primas en un disolvente inerte, e irradiar la suspensión resultante con una luz que incluye luz ultravioleta y visible.

Punto 8. El método de acuerdo con el punto 7, en donde el compuesto de hierro como materia prima es por lo menos uno de: una sal de hierro y un ácido inorgánico, una sal de hierro y ácido carboxílico, una sal de hierro y ácido sulfónico, hidróxido de hierro, fenol hierro, sales dobles de hierro y complejos de hierro.

20 Punto 9. El método de acuerdo con el punto 7 u 8, en donde las luces ultravioleta y visible tienen una longitud de onda en la escala de 100 nm a 800 nm.

Punto 10. El método de acuerdo con cualquiera de los puntos 7 a 9, en donde el tiempo de irradiación con una luz que incluye luz ultravioleta y visible está en la escala de 1 minuto a 24 horas.

25 Punto 11. Un fotocatalizador que incluye el cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno de acuerdo con los puntos 1 a 6.

30 Punto 12. Un método para producir hidrógeno, en donde agua, un alcohol o una mezcla de los mismos, mezclados adicionalmente en caso necesario con un fotosensibilizador o un donador de electrones, son irradiados con luz en presencia del cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6.

Punto 13. El método de acuerdo con el punto 12, en donde el alcohol es etanol.

Punto 14. El método de acuerdo con el punto 12 o 13, en donde la luz es la luz solar o una luz LED blanca.

Descripción
PCT/JP2016/059776
Octubre 26, 2017

5

Punto 15. Un equipo de producción de hidrógeno que incluye el cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 6, como catalizador de generación de hidrógeno.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La figura 1 muestra datos de los resultados del análisis de MALDI y FT-ICR-MS del óxido de grafeno obtenido en el ejemplo 1(1).

5 La figura 2 muestra un espectro de absorción de luz ultravioleta y visible del óxido de grafeno obtenido en el ejemplo 1(1).

La figura 3 muestra datos de los resultados de la medición de difracción de rayos X en polvo del óxido de grafeno obtenido en el ejemplo 1(1).

10 La figura 4 muestra una vista esquemática de un equipo usado en el ejemplo 1(2) para sintetizar un cuerpo mixto de un compuesto de hierro y un óxido de grafeno.

La figura 5 muestra datos de los resultados del análisis de fluorescencia de rayos X de un cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno, que se obtiene en el ejemplo 1(2).

15 La figura 6 muestra espectros de absorción infrarroja (método IR: ATR) del óxido de grafeno obtenido en el ejemplo 1(1) y el cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtiene en el ejemplo 1(2).

La figura 7 muestra datos de los resultados de la medición de difracción de rayos X del cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno, que se obtiene en el ejemplo 1(2).

20 La figura 8 muestra una fotografía de un equipo usado en el ejemplo 3 para sintetizar un cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y un óxido de grafeno.

La figura 9 muestra datos de los resultados de la medición de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de la superficie del cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno, que se obtiene en el ejemplo 3.

25 La figura 10 muestra una imagen de mapeo de los átomos de hierro, que se obtiene observando la superficie del cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtiene en el ejemplo 3, por microscopía de barrido electrónico /espectroscopía de dispersión de energía (SEM/EDX).

30 La figura 11 muestra una imagen de mapeo de los átomos de oxígeno, que se obtiene observando la superficie del cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtiene en el ejemplo 3, por microscopía de barrido electrónico /espectroscopía de dispersión de energía (SEM/EDX).

La figura 12 muestra una imagen de mapeo de los átomos de carbono, que se obtiene

observando la superficie del cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtiene en el ejemplo 3, por microscopía de barrido electrónico /espectroscopía de dispersión de energía (SEM/EDX).

5 La figura 13 muestra una imagen de mapeo de los átomos de hierro, que se obtiene observando la superficie del cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtiene en el ejemplo 3, por microscopía de transmisión electrónica /espectroscopía de dispersión de energía (TEM/EDX).

10 La figura 14 muestra una imagen de mapeo de los átomos de oxígeno, que se obtiene observando la superficie del cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtiene en el ejemplo 3, por microscopía de transmisión electrónica /espectroscopía de dispersión de energía (TEM/EDX).

15 La figura 15 muestra una imagen de mapeo de los átomos de carbono, que se obtiene observando la superficie del cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtiene en el ejemplo 3, por microscopía de transmisión electrónica /espectroscopía de dispersión de energía (TEM/EDX).

La figura 16 muestra una imagen obtenida observando la superficie del cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtiene en el ejemplo 3, usando microscopía de transmisión electrónica (TEM).

20 La figura 17 muestra una imagen obtenida observando la superficie del cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtiene en el ejemplo 3, usando microscopía de barrido electrónico.

La figura 18 muestra una imagen obtenida observando la superficie del cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtiene en el ejemplo 4, usando microscopía de barrido electrónico.

25 La figura 19 muestra una fotografía de un equipo usado en el ejemplo 5 para producir (generar) hidrógeno usando como fotocatalizador un cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y un óxido de grafeno.

La figura 20 muestra una gráfica obtenida graficando el tiempo de irradiación de luz y la cantidad total de hidrógeno generado en el ejemplo 5.

30 La figura 21 muestra una gráfica obtenida graficando el tiempo de irradiación de luz y la cantidad total de hidrógeno generado en el ejemplo 6.

La figura 22 muestra una gráfica obtenida graficando el tiempo de irradiación de luz y la cantidad total de hidrógeno generado en el ejemplo 7.

La figura 23 muestra una gráfica obtenida graficando el tiempo de irradiación de luz y la cantidad total de hidrógeno generado en el ejemplo 8.

La figura 24 muestra un voltamograma cíclico del ejemplo 9(2).

5

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

1. Cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno

Un cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno de acuerdo con la presente invención tiene la característica de que el o los compuestos de hierro en
10 partículas de tamaño nanométrico están uniforme y firmemente dispersos y soportados sobre óxido de grafeno pulverizado.

El cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno de acuerdo con la presente invención se puede distinguir de los cuerpos mixtos de hierro- óxido de grafeno mostrados en los documentos anteriores, por ejemplo, sobre la base de las siguientes
15 propiedades: (1) el oxígeno forma sustancialmente un grupo epóxido en vez de un grupo hidroxilo o un grupo carbonilo como un estado de enlace de carbono y oxígeno en el óxido de grafeno; (2) las partículas del compuesto de hierro que tienen un tamaño de partícula de 0.1 a 10 nm están uniformemente dispersas y soportadas sobre el óxido de grafeno; (3) el óxido de grafeno y el compuesto de hierro están soportados firmemente; y (4) el compuesto de hierro o el cuerpo mixto del
20 mismo no muestran magnetismo. No se sabía que el cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno que tiene las propiedades mostradas en los puntos (1) a (4) anteriores es significativamente útil como fotocatalizador.

El cuerpo mixto de acuerdo con la presente invención forma un estado de partículas en donde se agregan las partículas primarias del cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro
25 similar a escamas o similar a placas y óxido de grafeno. El tamaño de partículas primarias del cuerpo mixto de acuerdo con la presente invención puede estar en la escala de 0.1 a 100 μm , y preferiblemente está en la escala de 0.5 a 80 μm , muy preferiblemente de 2 a 40 μm . El tamaño de partícula se determina mediante una fotografía de microscopio de barrido electrónico (SEM). El tamaño de partículas primarias del cuerpo mixto de acuerdo con la presente invención es similar al
30 tamaño del óxido de grafeno o grafeno como materia prima, y el peso molecular del cuerpo mixto se describirá más abajo en la sección del método de producción del cuerpo mixto.

El compuesto de hierro del cuerpo mixto de acuerdo con la presente invención es hierro de valencia cero, hierro divalente, hierro trivalente, o una mezcla de uno o más de los mismos.

El compuesto de hierro es preferiblemente hierro divalente, hierro trivalente, o una mezcla de uno o más de los mismos, preferiblemente un óxido de hierro divalente, un óxido de hierro trivalente, o una mezcla de uno o más de los mismos, y muy preferiblemente Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , o una mezcla de los mismos.

El contenido de hierro en el cuerpo mixto de acuerdo con la presente invención puede estar, por ejemplo, en la escala de 0.1 a 50% en masa, preferiblemente está en la escala de 0.5 a 40% en masa, preferiblemente de 2 a 30% en masa, en especial, de preferencia de 5 a 20% en masa con respecto a la masa total del cuerpo mixto de la presente invención.

El tamaño de partícula del compuesto de hierro del cuerpo mixto de acuerdo con la presente invención puede estar, por ejemplo, en la escala de 0.1 a 10 nm, preferiblemente en la escala de 0.5 a 5 nm, muy preferiblemente de 1 a 4 nm. El tamaño de partícula se puede medir usando un microscopio de transmisión electrónica (TEM) como se describe más abajo.

En el cuerpo mixto de acuerdo con la presente invención, el oxígeno forma óxido de grafeno principalmente como un grupo epóxido. Esto se puede verificar confirmando que en un espectro de IR del cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno, está presente una absorción que se origina de un grupo C-O (grupo epóxido) (absorción a alrededor de 1072 cm^{-1}), y están sustancialmente ausentes las absorciones que se originan de un grupo O-H (grupo hidroxilo) (absorciones en una escala de 3000 cm^{-1} a 3800 cm^{-1} y alrededor de 1382 cm^{-1}), la absorción que se origina de un grupo C=O (grupo carbonilo) (absorción a alrededor de 1614 cm^{-1}) y la absorción que se origina de un grupo Fe-O (enlace de hierro y oxígeno) (absorción a alrededor de 701 cm^{-1}). Una parte del cuerpo mixto puede contener grupos hidroxilo y grupos carbonilo. Aquí en la presente invención, el término "sustancialmente ausente" significa que el valor relativo de la altura de los picos de las absorciones que se originan de los grupos arriba indicados (grupo carbonilo y grupo Fe-O) a la altura del pico de la absorción que se origina del grupo C-O (grupo epóxido) es de 0.1 o menor.

El cuerpo mixto de acuerdo con la presente invención no muestra magnetismo y el o los compuestos de hierro están firmemente dispersos y soportados sobre el óxido de grafeno. La ausencia de magnetismo se puede verificar confirmando que el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno no es atraído hacia un imán, como se muestra en los ejemplos que se describen más abajo.

El enlace entre el compuesto de hierro y el óxido de grafeno en el cuerpo mixto de acuerdo con la presente invención es más fuerte que en los cuerpo mixtos de hierro-óxido de grafeno previamente conocidos que soportan su compuesto de hierro sobre la superficie de su óxido de grafeno. De esta manera, cuando el cuerpo mixto de acuerdo con la presente invención se usa como catalizador, se obtiene una reutilización mucho más alta. La fuerza del enlace entre el compuesto de

hierro y el óxido de grafeno de la presente invención se demuestra mostrando que incluso cuando el cuerpo mixto es irradiado con luz (por ejemplo, LED blanco: OSW4XMEC1E, optosupply, tiempo de irradiación: 8 días) en una solución acuosa ácida a pH 2 o una solución alcalina a pH 14, las partículas del compuesto de hierro soportadas sobre el óxido de grafeno no se agregan (por ejemplo, incluso cuando después de irradiación con luz, se pone en contacto un imán de Nd-Fe-B (imán de neodimio NIHON JISYAKU KOGYO Co., Ltd, ϕ de 10 mm x 2 mm) con la pared externa de un tubo de ensayo con el cuerpo mixto disperso en el mismo, el cuerpo mixto no es atraído hacia el imán ni hacia la pared del tubo de ensayo) y está firmemente fijo al óxido de grafeno.

10 2. Método de producción del cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y óxido de grafeno

El cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y óxido de grafeno de acuerdo con la presente invención es producido usando un equipo que incluye un recipiente de vidrio duro que incluye una línea de suministro de nitrógeno con un burbujeador, un receptor de líquido de reacción, un agitador y una entrada y salida de gas inerte, y que incluye una lámpara de mercurio con una camisa de cuarzo (lámpara de mercurio de alta presión USHIO 450W) y un baño de agua con un sistema de enfriamiento de tipo circulación (alrededor de 30°C) en la parte externa, o un equipo que incluye un recipiente de reacción de vidrio duro que incluye un agitador, una entrada y salida de gas inerte y un enfriador de flujo de agua conforme sea necesario, y que incluye un irradiador de luz cubierto con una camisa de enfriamiento de vidrio de cuarzo (fuente de luz: lámpara de mercurio de alta presión de 100 W; SEN LIGHTS Co., Ltd.; HL100CH-4) en la parte interna. Preferiblemente, la producción del cuerpo mixto se realiza irradiando el compuesto de hierro y el óxido de grafeno como materias primas con luz ultravioleta y visible bajo una atmósfera de un gas inerte (por ejemplo, gas nitrógeno, gas argón o similares).

25 El compuesto de hierro que se usa en este proceso de producción como materia prima es un compuesto de hierro de valencia cero, divalente o trivalente, y puede ser, por ejemplo, una sal de hierro y ácido inorgánico, tal como cloruro de hierro, bromuro de hierro, nitrato de hierro, sulfato de hierro, fosfato de hierro o perclorato de hierro; una sal de hierro y un ácido carboxílico, tal como formiato de hierro, acetato de hierro, fluoroacetato de hierro, propionato de hierro, oxalato de hierro, fumarato de hierro, citrato de hierro, tartrato de hierro, estearato de hierro o benzoato de hierro; o una sal de hierro y ácido sulfónico, tal como metanosulfonato de hierro, trifluorometanosulfonato de hierro, etanosulfonato de hierro, bencenosulfonato de hierro o para-sulfonato de hierro; hidróxido de hierro; fenol hierro; y sales dobles de hierro tales como hexacianato de sodio y hierro, hexacianato de

potasio y hierro, hexacianato de amonio y hierro o etilendiaminotetraacetato de sodio y hierro; o un complejo de hierro tal como un complejo de acetilacetato de hierro o un compuesto de hierro-carbonilo. El compuesto de hierro es preferiblemente cloruro de hierro, bromuro de hierro, nitrato de hierro, sulfato de hierro, fosfato de hierro, una sal de hierro y ácido carboxílico, hidróxido de hierro, fenol hierro, un complejo de acetilacetato de hierro o un compuesto de hierro carbonilo, de preferencia cloruro de hierro, acetato de hierro, hidróxido de hierro, un complejo de acetilacetato de hierro o un compuesto de hierro-carbonilo, muy de preferencia cloruro de hierro, acetato de hierro o un compuesto de hierro-carbonilo.

El óxido de grafeno usado puede ser, por ejemplo, un producto disponible comercialmente o uno producido oxidando grafito o grafeno, y preferiblemente es uno producido oxidando grafito (por ejemplo, producido oxidando grafito, usando ácido sulfúrico, permanganato de potasio o similares). Cuando el grafito se oxida usando ácido sulfúrico, el óxido de grafeno contiene una cantidad muy pequeña de azufre, y el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno que es producido usando el óxido de grafeno, usualmente contiene una cantidad muy pequeña de azufre. Como óxido de grafeno se puede usar, por ejemplo, uno que está disponible comercialmente como polvo de óxido de grafeno, óxido de grafeno, óxido de grafeno reductor, o un polvo de grafeno de tamaño nanométrico de área de superficie específica alta, específicamente uno que está disponible comercialmente de Sigma-Aldrich Co. LLC, etc.

Como grafito para usarse en la producción de óxido de grafeno se puede usar cualquier grafito, siempre que sea adecuado para el cuerpo mixto de acuerdo con la presente invención. En cuanto a la forma del grafito, se puede usar, por ejemplo, grafito esférico, grafito granular, grafito escamoso, grafito en forma de costra y grafito pulverizado, y preferiblemente se usa grafito escamoso y grafito en forma de costra desde el punto de vista de su facilidad para soportar el compuesto de hierro sobre el óxido de grafeno y la actividad catalítica. Específicamente, se puede usar un grafito disponible comercialmente, tal como el grafito pulverizado fabricado por Nacalai Tesque, o un polvo de grafeno de tamaño nanométrico de área superficial específica alta de EM Japón, Ltd. El tamaño de partícula primaria del grafito está en la escala de 0.1 a 100 μm , preferiblemente de 0.5 a 80 μm , y muy de preferencia de 2 a 40 μm .

La fórmula de composición del óxido de grafeno es, por ejemplo, $[\text{C}_x\text{O}_y\text{H}_z]_k$. Aquí, x es de 5 a 12, y es de 2 a 8, z es de 2 a 10, y k es de 8 a 15. Preferiblemente, x es de 6 a 10, y es de 3 a 6, z es de 2 a 5, y k es de 10 a 13.

El peso molecular del óxido de grafeno es, por ejemplo, de 500 a 5000, preferiblemente de 800 a 4000, de preferencia de 1500 a 3000, y muy de preferencia de 2000 a 2500.

La relación de mezclado del compuesto de hierro y el óxido de grafeno se puede establecer de tal manera que el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno tenga un contenido predeterminado o preferido del compuesto de hierro.

5 La longitud de onda de cada luz ultravioleta y luz visible para usarse puede estar en la escala de 100 nm a 800 nm, preferiblemente en la escala de 180 nm a 600 nm, muy de preferencia 260 nm a 600 nm.

El disolvente inerte usado en esta invención no está limitado particularmente siempre que no intervenga en la reacción, y el disolvente inerte puede ser, por ejemplo, un éter como éter dietílico, tetrahidrofurano o dioxano; un alcohol como metanol, etanol o alcohol isopropílico; un éster como acetato de etilo o acetato de propilo; una amida como dimetil formamida o dimetil acetamida; un sulfóxido como sulfóxido de dimetilo; agua; o un disolvente mixto de los mismos. Preferiblemente el disolvente inerte es un éter, un alcohol, una amida, agua o un disolvente mixto de los mismos; de preferencia tetrahidrofurano, etanol, dimetil formamida, agua o un disolvente mixto de los mismos.

15 La temperatura de reacción varía dependiendo de la materia prima, las longitudes de onda de la luz ultravioleta y visible, etcétera, pero usualmente es de 0°C a 50°C, de preferencia de 10°C a 30°C, y muy de preferencia de 20°C a 30°C.

El tiempo de reacción varía dependiendo de las materias primas usadas, las longitudes de onda de la luz ultravioleta y visible, etcétera, pero usualmente está en la escala de 1 minuto a 24 horas, preferiblemente de 10 minutos a 10 horas, muy de preferencia de 30 minutos a 5 horas.

20 Después de que termina la reacción, el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y óxido de grafeno como sustancia especificada se aísla de la mezcla de reacción por medio del método usual (por ejemplo, la mezcla de reacción se filtra y el sólido resultante se lava y se seca para aislar la sustancia especificada en forma de un polvo).

25 3. Usos del cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y óxido de grafeno
(1) Uso como fotocatalizador

A partir de agua o similares se puede producir hidrógeno usando como fotocatalizador el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y óxido de grafeno de acuerdo con la presente invención.

30 El equipo usado para la producción de hidrógeno incluye un recipiente de vidrio duro que incluye una salida de gas capaz de descargar continuamente el hidrógeno generado al exterior, un agitador y un termómetro, e incluye un irradiador de luz dentro o fuera del recipiente.

Se agrega al recipiente el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y óxido

de grafeno de acuerdo con la presente invención, o un material que sostiene el cuerpo mixto (por ejemplo, una placa de vidrio o plástico transparente con el cuerpo mixto sostenido sobre la misma usando un adhesivo basado en resina o similar), agua o similar como materia prima para la producción de hidrógeno, y un promotor de reacción (por ejemplo, fotosensibilizador, donador de electrones o similar), y la suspensión resultante se irradia con luz, con lo cual se puede producir el hidrógeno.

El agua o similar como materia prima para la producción de hidrógeno puede ser, por ejemplo, agua, un alcohol como metanol, etanol, propanol o una mezcla de los mismos, y preferiblemente es agua, etanol o una mezcla de los mismos, en especial, de preferencia agua. El agua puede ser, por ejemplo, agua de grifo, agua destilada, agua sometida a intercambio iónico, agua purificada o agua disponible industrialmente, y preferiblemente es agua de grifo, agua destilada o agua disponible industrialmente.

La luz aplicada puede ser, por ejemplo, luz solar, luz LED blanca, luz de una lámpara fluorescente o luz de una lámpara de mercurio de alta presión, y preferiblemente es luz solar o luz LED blanca.

La relación de uso del fotocatalizador al agua o similar como materia prima para la producción de hidrógeno puede estar, por ejemplo, en la escala de 0.0001 a 5% en masa, y preferiblemente está en la escala de 0.001 a 1% en masa, muy de preferencia de 0.01 a 0.1% en masa.

El fotosensibilizador usado como promotor de reacción es un fotosensibilizador conocido y puede ser, por ejemplo, un colorante basado en hidrocarburo aromático (por ejemplo, cumarina, fluoresceína, dibromofluoresceína, eosina Y, eosina B, eritrosina B, rodamina B, rosa de bengala, cristal violeta, verde malaquita, auramina O, naranja de acridina, azul cresilo brillante, rojo neutro, tionina, azul de metileno, anaranjado II, índigo, alizarina, pinacianol, berberina, tetraciclina, purpurina o anaranjado de tiazol, un colorante basado en sal de pirilio (por ejemplo, pirilio, tiopirilio o selenopirilio), un colorante basado en cianina, un colorante basado en oxonol, un colorante basado en merocianina o un colorante basado en trialilcarbonio); un derivado de fullereno (por ejemplo, fullereno hidroxilado, ácido aminobutírico fullereno, ácido bis-malónico fullereno o ácido bis-malónico etil fullereno); porfirina, un análogo de ftalocianina (por ejemplo, fotofrina, laserfirina, visudina, hematoporfirina, deuteroporfirina IX- ácido 2,4-di-acrílico, deuteroporfirina IX- ácido 2,4-di-sulfónico, 2,4-diacetildeuteroporfirina IX, TSPP, ácido ftalocianinatetracarboxílico, ácido ftalocianinadisulfónico, ácido ftalocianinatetrasulfónico, o un complejo de los mismos con un metal como zinc, cobre, cadmio, cobalto, magnesio, aluminio, platino, paladio, galio, germanio, sílice o estaño); o un colorante basado en complejo de metal (por ejemplo, complejo de rutenio-bipiridina, complejo de rutenio- fenantrolina,

complejo de rutenio-bipirazina, complejo de rutenio-4,7-difenil fenantrolina, complejo de rutenio-difenil-fenantrolina-4,7-disulfonato, complejo de platino-dipiridilamina o complejo de paladio-dipiridilamina). El fotosensibilizador es preferiblemente fluoresceína o dibromofluoresceína, muy de preferencia fluoresceína. Los fotosensibilizadores se pueden usar solos o se pueden usar en
5 combinación de dos o más de los mismos.

La cantidad de uso del fotosensibilizador puede ser, por ejemplo, de 0.1 a 100 partes en masa y preferiblemente es de 1 a 10 partes en masa, basadas en 1 parte en masa del fotocatalizador.

El donador de electrones es un compuesto capaz de donar electrones al
10 fotosensibilizador y puede ser, por ejemplo, trietilamina, trietanolamina, ácido etilendiaminatetraacético (EDTA) o ácido ascórbico. Preferiblemente, el donador de electrones es trietilamina o trietanolamina. Los donadores de electrones se pueden usar solos o se pueden usar en combinación de dos o más de los mismos.

La cantidad de uso del donador de electrones puede ser, por ejemplo, de 10 a 1000
15 partes en masa y preferiblemente es de 100 a 750 partes en masa, basadas en 1 parte en masa del fotocatalizador.

La temperatura de reacción puede estar, por ejemplo, en la escala de 0 a 60°C y preferiblemente está en la escala de 20 a 50°C. Puesto que durante la irradiación del fotocatalizador con luz se produce hidrógeno continuamente, el fotocatalizador se puede irradiar con luz durante el
20 tiempo necesario durante el cual es producido el hidrógeno.

Puesto que el hidrógeno resultante se puede descargar continuamente al exterior a través de la salida de gas, el hidrógeno se puede encerrar en un cilindro o similar según sea necesario durante el almacenamiento, transporte, etcétera.

25 (2) Uso como componente activo en el electrodo

Un electrodo que incluye el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y óxido de grafeno de acuerdo con la presente invención se puede producir mediante un método usual (por ejemplo, el cuerpo mixto y una pasta de carbón se mezclan en una relación en peso de 1: 100, la mezcla se empaca en un hueco de un electrodo de pasta de carbón y el electrodo se frota contra un
30 papel de envoltura médica colocado sobre una plataforma plana, con lo cual se puede producir un electrodo).

El electrodo de acuerdo con la presente invención se puede formar sustancialmente solo del cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y óxido de grafeno de acuerdo con la

presente invención (el electrodo puede contener el cuerpo mixto sustancialmente como componente activo), o la superficie del electrodo se puede formar del cuerpo mixto de acuerdo con la presente invención mientras que la parte interna del electrodo se forma de otro material tal como un metal.

Además, el electrodo de acuerdo con la presente invención se puede hacer de tamaño, forma, etc. similares a un electrodo conocido (de generación de hidrógeno), y se puede usar como una alternativa de un electrodo conocido para ser usado en la electrólisis del agua.

Además, el electrodo (de generación de hidrógeno) de acuerdo con la presente invención se puede producir a un costo mucho más bajo y exhibe una eficiencia de generación de hidrógeno más alta, de tal manera que el costo de producción del hidrógeno se puede reducir considerablemente.

EJEMPLOS

En lo sucesivo la presente invención se describirá en más detalle por medio de ejemplos, pero la presente invención no se limita a estos ejemplos.

EJEMPLO 1

Síntesis de cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno

(1) Síntesis de óxido de grafeno

5 En un matraz de bola de 500 cm³ de un cuello se agregó ácido sulfúrico concentrado (95 a 98%, 133 cm³) y grafito (escamas de grafito fabricadas por Nacalai Tesque) (1.01 g) y se agitó a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) durante 15 minutos. Después se le agregó KMnO₄ (1.04 g) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) durante 1 día aproximadamente. Se le agregó más KMnO₄ (1.03 g) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) durante 1 día aproximadamente. Se le agregó más KMnO₄ (1.04 g) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) durante 1 día aproximadamente. Finalmente se le agregó KMnO₄ (1.03 g) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) durante 1 día aproximadamente para obtener una suspensión de color púrpura claro.

15 Después a un matraz se le agregó hielo (100 cm³) y el líquido de color púrpura claro se vació lentamente al matraz. Luego se agregó lentamente una solución acuosa de H₂O₂ al 30% hasta que el líquido cambió de púrpura claro a verde claro mientras el matraz se enfriaba en un baño de hielo. La suspensión resultante se distribuyó en cantidades pequeñas en tubos de centrifuga y se separó por centrifugación (3900 rpm, 3 horas). El líquido sobrenadante se removió y el sedimento se lavó con agua y luego se separó por centrifugación (3900 rpm, 30 minutos). El líquido sobrenadante se removió y el sedimento se lavó con una solución acuosa de HCl al 5% y después se separó por centrifugación (3900 rpm, 30 minutos). Similarmente, el líquido sobrenadante se removió y el sedimento se lavó con etanol y después se separó por centrifugación (3900 rpm, 30 minutos). Además, el líquido sobrenadante se removió y el sedimento se lavó con etanol y después se separó por centrifugación (3900 rpm, 30 minutos). Finalmente, el líquido sobrenadante se removió y el sedimento se lavó con éter dietílico, se filtró y se secó bajo presión reducida en un desecador para obtener óxido de grafeno como un sólido pardo (rendimiento: 1.797 g).

25 El óxido de grafeno resultante se sometió a desorción/ionización mediante láser asistida por matriz (MALDI) y espectrometría de masa de resonancia iónica de ciclotrón con transformación de Fourier (análisis FT-ICR-MS) usando Solarix, fabricado por Bruker Daltonics Inc. Los resultados se muestran en la figura 1. De la figura 1 se ha confirmado que la especie química del óxido de grafeno alrededor del pico máximo (a un peso molecular de alrededor de 2000) es [C₈O₄H₃]_{12.3}

En la figura 2 se muestra el espectro de absorción ultravioleta y visible (espectrofotómetro UC/VIS/NIR V-570 fabricado por JASCO Corporation) del óxido de grafeno resultante, y en la figura 3 se muestra la difracción de rayos X en polvo (difractómetro (Desktop X-Ray MiniFlex 600 fabricado por Rigaku Corporation).

5

(2) Síntesis del cuerpo mixto de compuesto de hierro y óxido de grafeno

Se ensambló un equipo que tiene la configuración mostrada en la figura 4 [equipo que incluye un recipiente de vidrio duro (3) que incluye una línea de suministro de nitrógeno (1) con un burbujeador, un receptor de mezcla de reacción (2), un agitador y una entrada y salida de gas inerte, y que incluye una lámpara de mercurio con una camisa de cuarzo (lámpara de mercurio de alta presión USHIO 450W: (4)) y un baño de agua con un sistema de enfriamiento de tipo circulación (30°C: (5)) en la parte externa], y el óxido de grafeno (0.182 g) obtenido en (1) (síntesis de óxido de grafeno) y $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (0.177 g) se mezclaron con tetrahidrofurano (THF, 20 cm^3 , desoxidado). El óxido de grafeno se dispersó finamente en el tetrahidrofurano. Después, la mezcla de reacción se irradió a temperatura ambiente con luz que tiene una longitud de onda de 260 a 600 nm (1 hora y 30 minutos) usando una lámpara de mercurio (USHIO, UM-452). La mezcla de reacción cambió de parda a negra cuando se irradió con luz. Después, bajo una atmósfera de gas nitrógeno, la mezcla de reacción resultante se filtró para obtener un sólido negro (el filtrado era de color verde claro). El sólido negro se lavó con THF (10 cm^3), diclorometano (10 cm^3) y éter (10 cm^3) y luego se secó al vacío para obtener un cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y un óxido de grafeno (rendimiento: 0.16 g).

A temperatura ambiente, un sólido en polvo del cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno, que se obtuvo en la reacción, se puso en un papel de envoltura de medicamento y se aplicó un imán (imán de neodimio basado en Nd-Fe-B, fabricado por NIHON JISYAKU KOGYO CO., LTD., $\phi 10$ mm x 2 mm) debajo del papel de envoltura de medicamento, pero el cuerpo mixto no se pegó al papel de envoltura de medicamento.

El cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno, que se obtuvo en la reacción, se dispersó en una solución acuosa ácida (pH 2) o una solución acuosa básica (pH 14) en un tubo de ensayo y se irradió con luz (LED blanco: OSW4XME3CIE, Optosupply, 8 días) a temperatura ambiente, y se puso un imán en contacto con la pared externa del tubo de ensayo, pero el cuerpo mixto no fue atraído al imán para pegarse a la pared del tubo de ensayo.

El cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno que se obtuvo en la reacción, se analizó por fluorescencia de rayos X usando el espectrómetro de fluorescencia de rayos X Desk-Top Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectrometer NANOHUNTER,

fabricado por Rigaku Corporation. Los resultados del análisis se muestran en la figura 5. De los resultados del análisis de fluorescencia de rayos X, se confirmó que el cuerpo mixto contenía Fe.

Se midió el espectro de absorción infrarroja (IR) del cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno que se obtuvo en la reacción, por medio del método ATR, usando el espectrómetro de FT-IR FT/IR-6200 (fabricado por JASCO Corporation). Los resultados de la medición se muestran en la figura 6. Fe-GO denota el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno de este ejemplo y GO denota el óxido de grafeno del ejemplo 1(1). Puesto que el espectro mostrado en la figura 6 no tiene absorción a alrededor de 2000 cm^{-1} que se origina de un grupo Fe-CO, es evidente que todos los CO de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ son eliminados. En el espectro de la figura 6, las absorciones se confirman en el espectro de absorción infrarroja del óxido de grafeno como materia prima: la absorción amplia de $3000\text{ a }3800\text{ cm}^{-1}$ y la absorción a 1382 cm^{-1} que se originan de un grupo O-H y la absorción a 1614 cm^{-1} que se origina de un grupo C=O desaparecieron sustancialmente (cada una de las relaciones relativas de las alturas de los pico de estas absorciones a la altura del pico de absorción que se origina de un grupo C-O, es de 0.1 o menor), y persiste la absorción a 1072 cm^{-1} que se origina de un grupo C-O. De estos resultados es evidente que en el cuerpo mixto los grupos carboxilo y los grupos hidroxilo del óxido de grafeno como materia prima desaparecen y los grupos epóxido permanecen. Además, la absorción a 701 cm^{-1} que se origina de un grupo Fe-O está sustancialmente ausente (el valor relativo de la altura de su pico de absorción a la altura del pico de absorción que se origina de un grupo C-O, es de 0.1 o menor).

La difracción de rayos X en polvo del cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtuvo en la reacción se midió usando el difractómetro de rayos X Desk-Top MiniFlex 600 (fabricado por Rigaku Corporation). Los resultados de la medición se muestran en la figura 7. Como se muestra en la figura 7, es evidente que hay una señal relativamente nítida a $2\theta = 9.65^\circ$, y por lo tanto la estructura intercapa del óxido de grafeno se mantiene parcialmente. En la figura 7 no aparece una señal de difracción estructural del hierro. Esto muestra que muchas de las partículas del compuesto de hierro existen en el óxido de grafeno como nanopartículas que tienen un tamaño de aproximadamente 3 nm o menos. La comparación entre las mediciones de difracción de rayos X en polvo muestra que el óxido de grafeno en el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno se vuelve más amorfo en general, en comparación con el óxido de grafeno usado como materia prima.

Además, el contenido de Fe en el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtuvo en la reacción se determinó cuantitativamente por medio del siguiente método.

Específicamente, el cuerpo mixto (5.0 mg) del compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtuvo en la reacción se agregó a agua regia (4 cm³, HCl: HNO₃ = 3 : 1), y la mezcla se agitó a 50°C por 2 horas y luego se agitó a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C) durante la noche. La solución de reacción resultante se diluyó agregándole agua y el líquido sobrenadante se recolectó en un matraz volumétrico de 100 cm³ usando un separador de centrífuga (3900 rpm, 10 minutos). La operación de lavado del sedimento remanente con agua, separación centrífuga del sedimento de la misma manera arriba descrita, y recolección del líquido sobrenadante, se repitió cinco veces en total. Al líquido sobrenadante recolectado se le agregó agua para obtener 100 cm³ de líquido de preparación. Usando el líquido de preparación se hizo una medición de espectrometría de masa de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) (método de curva de calibración). Los resultados de medición se muestran en el Cuadro 1. En el cuadro 1, las muestras 1/100 y 1/10 corresponden a los resultados de la medición con el líquido de preparación diluido con agua por un factor de 100 y un factor de 10, respectivamente. El contenido de Fe en los 100 cm³ de líquido de preparación se calculó multiplicando la concentración de la solución por la relación de dilución.

CUADRO 1

Muestra	Espécimen	Concentración de disolución (ppb)	Razón de dilución	Contenido (ppm)
1/100	Fe56	34.6501	100.91	3.49
1/100	Fe57	34.9327	100.91	3.52
1/10	Fe56	333.7690	10.05	3.35
1/10	Fe57	332.4528	10.05	3.34

Los resultados anteriores muestran que el contenido de Fe en el cuerpo mixto de compuesto de hierro y óxido de grafeno es de 3.425 [ppm(mg/kg)] $\times$ 0.1 (kg) = 0.343 mg por 100 cm³ del líquido de preparación (esto es, el contenido de Fe en el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y óxido de grafeno es de aproximadamente 7% en masa).

EJEMPLO 2

Síntesis del cuerpo mixto de compuesto de hierro y óxido de grafeno

El óxido de grafeno (4 mg) obtenido en el ejemplo 1(1) se suspendió en una solución

Descripción
PCT/JP2016/059776
Octubre 26, 2017

20

acuosa de etanol al 50% (20 cm³). A la suspensión resultante se le agregó Fe(CH₃COO)₂ (10.9 mg), y luego se hizo una fotorreacción (1 hora) de forma similar al ejemplo 1(2), y se hizo el tratamiento de lavado similar del ejemplo 1(2) para obtener un cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno (rendimiento: 4.2 mg).

EJEMPLO 3

Síntesis de cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno

En el equipo de reacción de la figura 8 (el equipo de reacción incluye un recipiente de
5 reacción vidrio duro [1] que incluye un agitador, una entrada [3] y salida [4] de gas inerte y un
enfriador de flujo de agua conforme sea necesario, y que incluye un irradiador de luz [2] cubierto con
una camisa de enfriamiento [5] de vidrio de cuarzo, en la parte interna), se agregó pentacarbonil
hierro (fabricado por Kanto Chemical Co., Inc.; 0.5 g) a una suspensión del óxido de grafeno (0.5 g)
del ejemplo 1(1) y THF (100 cm³) bajo una atmósfera de gas argón, y la mezcla se selló
10 herméticamente y luego se agitó a temperatura ambiente por 10 minutos. La mezcla se irradió con
luz a temperatura ambiente por 1 hora y 30 minutos usando una lámpara de mercurio de alta presión
de 100 W (longitud de onda: 180 nm a 600 nm, SEN LIGHTS Co., Ltd., HL100CH-4) mientras se
burbujeó gas nitrógeno bajo enfriamiento de flujo de agua. Después de irradiación con la luz, la
mezcla resultante se filtró bajo una atmósfera de argón y se lavó con THF deshidratado y éter dietílico.
15 La mezcla se secó bajo presión reducida en un desecador para obtener 0.611 g de un cuerpo mixto
como un sólido negro.

Se hizo una espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) del cuerpo mixto que
comprende el compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtuvo en la reacción usando el B002431
fabricado por OMICRON, Ltd. (fuente de rayos X Al-K α :h ν = 1486.6 eV, ancho = 0.85 eV, potencia:
20 250 W) [intervalo de barrido de energía: 0.1 eV, tiempo de captura: 0.2 s y número acumulativo: 15
bajo condiciones de presión reducida de 5.0 x 10⁻⁷ Torr o más baja]. Los resultados del espectro de
XPS resultante se muestran en la figura 10. En la figura 10, Fe-GO denota un cuerpo mixto que
comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno, Fe₃O₄ denota tetróxido de trihierro (Fe₃O₄)
(Fe₃O₄ en polvo: Kishida Chemical Co., Ltd, Tetróxido de trihierro 020-40855, Lot. E41582F), y Fe₂O₃
25 denota trióxido de dihierro (Fe₂O₃) (polvo de Fe₂O₃: Mitsuwa Chemicals Co., Ltd, polvo de óxido de
hierro (III), ca.0.3 μ , No.64697). De la figura 10 se hace evidente que el cuerpo mixto contiene Fe₃O₄
o Fe₂O₃, o ambos.

Después, para la superficie del cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y
óxido de grafeno que se obtuvo en la reacción, se obtuvieron imágenes de SEM e imágenes de mapeo
30 de los átomos y se hizo su análisis elemental usando, respectivamente, el microscopio de barrido
electrónico SU 6600 fabricado por Hitachi High-Technologies Corporation y un equipo anexo (Bruker
ASX QUANTAX XFlash 5060FQ: espectroscopio de dispersión de energía) fabricado por Bruker
Corporation. En cada caso la medición se hizo con una muestra adherida a una cinta de carbón.

La imagen de mapeo de los átomos de hierro se muestra en la figura 10 (la sección mostrada en blanco corresponde al área en donde existen los átomos de hierro); la imagen de mapeo de los átomos de oxígeno se muestra en la figura 11 (la sección mostrada en blanco corresponde al área en donde existen los átomos de oxígeno); y la imagen de mapeo de los átomos de carbono se muestra en la figura 12 (la sección mostrada en blanco corresponde al área en donde existen los átomos de carbono).

El cuerpo mixto resultante se observó por espectroscopía de dispersión de energía (TEM/EDX) usando el microscopio de transmisión electrónica JEOL FEG (300 kW) fabricado por JEOL Ltd. La imagen de mapeo de los átomos de hierro se muestra en la figura 13 (la sección mostrada en blanco corresponde al área en donde existen los átomos de hierro); la imagen de mapeo de los átomos de oxígeno se muestra en la figura 14 (la sección mostrada en blanco corresponde al área en donde existen los átomos de oxígeno); y la imagen de mapeo de los átomos de carbono se muestra en la figura 15 (la sección mostrada en blanco corresponde al área en donde existen los átomos de carbono).

Además, en la figura 16 se muestra una imagen de TEM tomada con una proporción de amplificación más alta.

De las figuras 10 a 15 se hace evidente que en el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno, los átomos de hierro y los átomos de oxígeno están dispersos y soportados con alta uniformidad. De la figura 16 se hace evidente que muchas de las partículas del compuesto de hierro que existen en el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno, tienen un tamaño de aproximadamente 3 nm o menor.

Además, los resultados del análisis elemental del cuerpo mixto, que se hizo por microscopía de barrido electrónico /espectroscopía de dispersión de energía (SEM/EDX) se muestran más abajo.

C: 38.87% p.; O: 34.47% p.; Fe: 22.77% p; y S: 3.88% p.

Azufre (S) es una impureza contenida en el óxido de grafeno.

En la figura 17 se muestran dos fotografías tomadas del cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno que se obtuvo en la reacción, usando un microscopio de barrido electrónico (SU6600 fabricado por Hitachi High-Technologies Corporation). Es evidente que el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno forma partículas en las que las partículas primarias similares a escamas o similares a placas se agregan, y el diámetro de las partículas primarias es de 0.2 μm a 40 μm .

EJEMPLO 4

Síntesis de cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno

En el equipo de reacción de la figura 8, se agregó acetato de hierro anhidro (fabricado por Aldrich Co.; 0.5 g) a una suspensión del óxido de grafeno (0.5 g) del ejemplo 1(1) y una solución acuosa de etanol (100 mL, 50% vol.), y la mezcla se agitó a temperatura ambiente por 10 minutos. La mezcla se irradió con luz a temperatura ambiente por 1 hora y 30 minutos usando una lámpara de mercurio de alta presión (longitud de onda: 180 nm a 600 nm, HL100CH-4 fabricado por SEN LIGHTS Co., Ltd.) mientras se burbujeó gas nitrógeno bajo enfriamiento de flujo de agua. Después de la irradiación con luz, la mezcla resultante se filtró y se lavó con agua y etanol. La mezcla se secó bajo presión reducida en un desecador para obtener 0.8 g de un cuerpo mixto como un sólido negro.

En la figura 18 se muestra una fotografía de microscopio de barrido electrónico del cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno que se obtuvo en la reacción. Es evidente que el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno forma partículas en las que las partículas primarias similares a escamas o similares a placas se agregan, y el diámetro de las partículas primarias está en la escala de 0.5 μm a 40 μm .

EJEMPLO 5

Producción (generación) de hidrógeno

20

Se produjo (generó) hidrógeno a partir de agua y etanol por medio del equipo de reacción de la figura 19 (un vial (30 cm³: [1]) que incluye un tapón sellador [2] y un LED blanco (OSW4XME3CIE, Optosupply: [3]) usando como fotocatalizador el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno que se obtuvo en el ejemplo 1(2). El cuerpo mixto (1 mg) que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno del ejemplo 1(2), fluoresceína (6.6 mg), trietilamina (5% v/v), y etanol y agua (relación en volumen de etanol a agua = 1) se mezclaron (mezcla A1). La mezcla A1 (10 cm³) se agregó a un vial (30 cm³), y el vial se tapó con un tapón sellador y se irradió con luz LED blanca (OSW4XME3CIE, Optosupply) a 20°C mientras la mezcla era agitada con un agitador. Después de la irradiación con luz, se muestreó 0.1 cm³ de gas del espacio del vial, cada determinado periodo (hasta 25 horas), usando una jeringa hermética al gas, y la cantidad de hidrógeno en el gas muestreado se determinó cuantitativamente por cromatografía de gas (equipo: GC-3200 fabricado por GL Science Inc., columna: Molecular Sieve 13X 60/80 fabricada por GL Science Inc., diámetro externo = 0.317 cm (1/8 de pulgada), diámetro interno = 2.2 mm, longitud = 4

m, temperatura de la columna: 60°C, temperatura TCD: 60°C, temperatura de inyector: 60°C, gas portador: gas nitrógeno, corriente TCD: 60 mA, presión de la columna: 200 kPa). Puesto que el volumen del espacio en el vial (volumen del vial excepto el volumen del tapón sellador y la solución) es de 20 cm³, en la figura 20 se muestra la relación entre el tiempo de irradiación de luz y la cantidad total de hidrógeno generado, determinada de acuerdo con la siguiente fórmula. En la figura 20, Fe-GO denota el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno y TEA denota trietilamina (lo mismo se aplica en las figuras 21 y 22).

$$(\text{cantidad de hidrógeno en el gas muestreado}) \times 200 \approx (\text{cantidad total de hidrógeno generado del sistema})$$

La figura 20 también muestra los resultados de la reacción de producción (generación) de hidrógeno usando una mezcla B1 preparada de la misma manera que la mezcla A1, excepto que no se agregó un cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno para comparación. De los resultados de la figura 20 es evidente que con el uso de un cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno, la cantidad generada de hidrógeno alcanzó 3.0 cm³ o más, aproximadamente a las 25 horas, y cuando no se usó el cuerpo mixto, la cantidad generada de hidrógeno fue sustancialmente de 0 cm³. Esto demuestra que el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno de acuerdo con la presente invención es muy útil como fotocatalizador para producir (generar) hidrógeno a partir de agua y etanol.

20

EJEMPLO 6

Producción (generación) de hidrógeno

Se llevó a cabo un procedimiento similar al ejemplo 5 para preparar la mezcla A1, excepto que después de la reacción de producción (generación) de hidrógeno del ejemplo 5, el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno se filtró y se lavó con agua destilada y el cuerpo mixto resultante se usó como fotocatalizador, y la reacción de producción (generación) de hidrógeno se llevó a cabo de manera similar al ejemplo 5 usando la mezcla A1. La relación entre el tiempo de irradiación de luz y la cantidad total de hidrógeno generado se muestra en la figura 21. Estos resultados muestran que el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno exhibió una excelente actividad catalítica incluso cuando el fotocatalizador usado una vez se reutilizó después de ser filtrado y lavado.

EJEMPLO 7

Producción (generación) de hidrógeno

Excepto que se usó solo agua en lugar de etanol y agua (relación de volumen 1 : 1), se llevó a cabo un procedimiento similar al ejemplo 5 para preparar la mezcla A2, y la reacción de producción (generación) de hidrógeno se llevó a cabo de manera similar al ejemplo 5 usando la mezcla A2. La relación entre el tiempo de irradiación de luz y la cantidad total de hidrógeno generado se muestra en la figura 22. La figura 22 también muestra los resultados de la reacción de producción (generación) de hidrógeno usando una mezcla B2 preparada de manera similar a la mezcla A2, excepto que no se agregó un cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno para comparación. Estos resultados muestran que el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno de acuerdo con la presente invención es muy útil como fotocatalizador para producir (generar) hidrógeno a partir del agua.

EJEMPLO 8

Producción (generación) de hidrógeno

Se llevó a cabo una reacción de producción (generación) de hidrógeno de manera similar al ejemplo 5, excepto que se usó como fotocatalizador el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno del ejemplo 4. La relación entre el tiempo de irradiación de luz y la cantidad total de hidrógeno generado se muestra en la figura 23. En la figura 23, Fe-GO (OAc) denota el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno que se obtuvo en el ejemplo 4, y TEA denota trietilamina. Estos resultados muestran que el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno que es producido a partir de $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ es muy útil como fotocatalizador para producir (generar) hidrógeno a partir del agua.

EJEMPLO 9

Capacidad catalítica del electrodo

(1) Preparación del electrodo

El cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno que se obtuvo en el ejemplo 3, y una pasta de carbón (CPO Carbon Paste Oil Base, fabricada por BAS Company) se mezclaron en una relación de 1: 100, la mezcla se empacó en un hueco de un electrodo de pasta de carbón (2210 fabricado por BAS Company) y el electrodo se frotó contra un papel de

envoltura de medicamento colocado sobre una plataforma plana, obteniendo así un electrodo.

(2) Capacidad catalítica del electrodo

El electrodo de (1) (Preparación del electrodo) se usó como electrodo de trabajo, un
5 hilo de platino se usó como contraelectrodo y un electrodo de plata /cloruro de plata se usó como
electrodo de referencia. Como solución de soporte de electrólito se usó una solución acuosa de HCl
0.01 M. Los tres electrodos arriba mencionados se insertaron en la solución de electrólito de soporte
(3 cm³) en una celda de vidrio cilíndrica (diámetro interno: 16 mm), se burbujeó gas nitrógeno en la
celda para remover el oxígeno disuelto en la solución de prueba y entonces se hizo una medición de
10 voltametría cíclica. Como potencióstato se usó un analizador electroquímico (BAS, modelo 608A).
Los resultados de la medición se muestran en la figura 24. En la figura 24, Fe-GO denota el cuerpo
mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno y CPO denota la pasta de carbón.
Estos resultados muestran que se observa una corriente generada por reducción de protones en un
lado de potencial más bajo en comparación con un electrodo con solo una CPO, y por lo tanto un
15 electrodo que contiene como componente activo el cuerpo mixto que comprende el compuesto de
hierro y el óxido de grafeno de acuerdo con la presente invención, tiene actividad catalítica.

REIVINDICACIONES

1. Un cuerpo mixto de partículas, que comprende un compuesto de hierro y óxido de grafeno, en donde (1) el tamaño de partícula de las partículas primarias del cuerpo mixto de partículas está en la escala de 0.1 a 100 μm , (2) el tamaño de partícula del compuesto de hierro está en la escala de 0.1 a 10 nm, (3) el contenido de hierro en el cuerpo mixto está en la escala de 0.1 a 50% en masa, (4) en un espectro de absorción infrarroja están sustancialmente ausentes una absorción que se origina de un grupo O-H, una absorción que se origina de un grupo C=O y una absorción alrededor de 701 cm^{-1} que se origina de un grupo Fe-O, y está presente una absorción que se origina de un grupo C-O, y (5) el compuesto de hierro está soportado sobre el óxido de grafeno.
2. El cuerpo mixto de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado además porque el compuesto de hierro es Fe_3O_4 , Fe_2O_3 o una mezcla de los mismos.
3. El cuerpo mixto de conformidad con la reivindicación 1 o 2, caracterizado además porque el tamaño de partícula del compuesto de hierro está en la escala de 0.5 a 5 nm.
4. El cuerpo mixto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado además porque el contenido de hierro del cuerpo mixto está en la escala de 0.5 a 40% en masa.
5. El cuerpo mixto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque sustancialmente no hay una señal arriba de $2\theta = 30^\circ$ en una medición de difracción de rayos X en polvo.
6. El cuerpo mixto de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado además porque el óxido grafeno mantiene el soporte del compuesto de hierro después de irradiación con luz blanca en una solución acuosa a pH 2, y el grafeno mantiene el soporte del compuesto de hierro después de irradiación con luz blanca en una solución acuosa a pH 14.
7. Un método para producir un cuerpo mixto que comprende un compuesto de hierro y un óxido de grafeno, el método comprende el paso de suspender el compuesto de hierro y el óxido de grafeno como materias primas en un disolvente inerte, e irradiar la suspensión resultante con una luz que incluye luz ultravioleta y visible.
8. El método de conformidad 7, caracterizado además porque el compuesto de hierro como materia prima es por lo menos uno de: una sal de hierro y un ácido inorgánico, una sal de hierro y ácido carboxílico, una sal de hierro y ácido sulfónico, hidróxido de hierro, fenol hierro, sales dobles de hierro y complejos de hierro.

9. El método de conformidad con la reivindicación 7 u 8, caracterizado además porque la luz, que incluye luces ultravioleta y visible, tienen una longitud de onda en la escala de 100 nm a 800 nm.

5 10. El método de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado además porque el tiempo de irradiación con luz, que incluye luz ultravioleta y visible, está en la escala de 1 minuto a 24 horas.

 11. Un fotocatalizador que incluye el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y óxido de grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

10 12. Un método para producir hidrógeno, en donde el método comprende mezclar agua y/o un alcohol y un fotosensibilizador y/o un donador de electrones conforme sea necesario, en presencia del cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y el óxido de grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, e irradiar la mezcla con luz.

 13. El método de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado además porque el alcohol es etanol.

15 14. El método de conformidad con la reivindicación 12 o 13, caracterizado además porque la luz es la luz solar o luz LED blanca.

 15. Un equipo de producción de hidrógeno que comprende el cuerpo mixto que comprende el compuesto de hierro y óxido de grafeno de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, como catalizador de generación de hidrógeno.

RESUMEN DE LA INVENCION

Se provee un cuerpo mixto novedoso de un compuesto de hierro y óxido de grafeno, que es muy útil como un fotocatalizador o como un ingrediente activo de un electrodo; en este cuerpo
5 mixto de un compuesto de hierro y óxido de grafeno, las partículas del compuesto de hierro están soportadas sobre el óxido de grafeno.

10

15

20

25

30

Descripción
PCT/JP2016/059776
Octubre 26, 2017