



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE
HIDALGO



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO DE LA FACULTAD
DE INGENIERÍA MECÁNICA

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: Diseño Mecánico y Ciencia de los
Materiales en Ingeniería.

TESIS

“Síntesis y Caracterización de un Nanomaterial grafeno-titanio para la
conversión de energía limpia“

Que para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias en Ingeniería Mecánica

Presenta: Ing. Arturo Aguilera Mandujano

Asesora: Dra. Georgina Carbajal de la Torre

Coasesor: Dr. Efraín Rubio Rosas

Morelia, Michoacán a diciembre del 2016

AGRADECIMIENTOS

Primeramente a Dios, por todas sus bendiciones. A mi familia, empezando por mis padres por su ejemplo y apoyo incondicional y siguiendo con mis hermanos por su ejemplo, amistad, consejos y motivación. También a mi familia grande, mis tíos y primos, igualmente por su motivación y ayuda.

Agradezco además a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, así como al posgrado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Mecánica y a sus coordinadores: el Dr. Sergio Galván y el Dr. Gildardo Solorio, quienes anteriormente coordinaban dicho programa, así como el Mtro. Víctor López Garza y el Dr. Gonzalo Mariano Domínguez Almaraz; por todo su apoyo y orientación. Además agradezco a CONACYT por el financiamiento que se me otorgó para realizar mis estudios de maestría y por la beca para mi estancia de movilidad nacional.

A la Dra. Georgina Carbajal de la Torre, por su asesoría en este proyecto de tesis, así como a los demás miembros del jurado, el Mtro. Miguel Villagómez Galindo, al Dr. Marco Antonio Espinosa Medina, a la Dra. Lucía Márquez Pérez por sus indicaciones, recomendaciones, ayuda y guía.

Agradezco de manera especial, al Dr. Efraín Rubio Rosas por sus atenciones, sus consejos, orientación, ayuda y hospitalidad durante mi estancia en la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Al Dr. Jenaro Varela Caselis por su orientación y ayuda para la realización de las pruebas de electroquímica mediante el potenciostato, además de su apoyo en la caracterización de las muestras sintetizada por el método de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier.

En general, a todo el personal, alumnos y empleados del Centro Universitario de Vinculación y Transferencia Tecnológica que directa o indirectamente ayudaron a la realización de la parte experimental y de caracterización del presente trabajo. Ya sea en la utilización de los equipos como el de Difracción de Rayos X y el Microscopio Electrónico de Barrido; en el préstamo de materiales y reactivos para uso en el laboratorio; así como en la ayuda de la parte experimental y de evaluación de las propiedades de las muestras.

ÍNDICE

1. RESUMEN	5
2. INTRODUCCIÓN	7
3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	8
4. JUSTIFICACIÓN	9
5. HIPÓTESIS	9
6. OBJETIVOS	10
7. METODOLOGÍA	10
8. ANTECEDENTES	13
8.1 GRAFENO	13
8.2 ÓXIDO DE GRAFENO	16
8.3 ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO	18
8.4 MÉTODO HUMMERS PARA SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO	19
8.5 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL GRAFENO Y DEL ÓXIDO DE GRAFENO	22
8.6 DIÓXIDO DE TITANIO	26
8.7 NANOMATERIALES DE DIÓXIDO DE TITANIO	28
8.8 NANOTUBOS DE TITANIO	29
8.9 COMPÓSITOS GRAFENO/ TiO ₂	30
8.10 SÍNTESIS DE NANOMATERIALES GRAFENO-TITANIO POR EL MÉTODO HIDROTHERMAL	32
9. EXPERIMENTACIÓN Y CARACTERIZACIÓN	33
9.1 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE GRAFITO	33
9.2 CARACTERIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO COMERCIAL (P25)	41
9.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO (GO1) POR EL MÉTODO HUMMERS	44
9.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO (GO2)	51

9.5 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO4).....	58
9.6 REDUCCIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO	63
9.6.1 Reducción con ácido ascórbico.....	63
9.6.2 Reducción de óxido de grafeno con sulfato de hidracina	70
9.7 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL NANOMATERIAL GO/TiO ₂ (90:10).....	75
9.8 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS GO/TiO ₂	81
9.9 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITO rGO/TiO ₂	91
9.10 SÍNTESIS HIDROTERMAL DE NANOTUBOS DE TITANIA.....	95
9.10.1 Sistema de Digestión por Microondas	95
9.10.2 Preparación de la solución para la síntesis hidrotérmal de nanotubos de titania (TNT).....	99
9.11 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPÓSITO GO/TNT.	102
9.12 SÍNTESIS HIDROTERMAL DE NANOTUBOS DE TITANIA / ÓXIDO DE GRAFENO (GO/TNT).....	110
10. EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.	118
10.1 PRUEBAS DE FOTOCATÁLISIS.....	118
10.2 PRUEBAS DE ELECTROQUÍMICA.....	127
11. CONCLUSIONES	139
12. BIBLIOGRAFÍA	141

1. RESUMEN

Actualmente existe un interés particular por encontrar formas de mejorar la eficiencia de los dispositivos energéticos de generación, almacenamiento, distribución, conversión, entre otros. Entre las opciones que se investigan para lograr este objetivo, se ha encontrado un gran potencial en la nanotecnología.

Particularmente en lo que se refiere a la conversión de energía, ya sea de energía química a eléctrica o energía solar a eléctrica, existe la necesidad de sintetizar y caracterizar nanomateriales que tengan propiedades electroquímicas adecuadas para su uso en dispositivos de conversión de energía más eficientes, además de tener un precio relativamente bajo y de ser amigables con el medio ambiente, ya que hasta este momento no se ha conseguido encontrar un nanomaterial que cumpla estas características y que pueda sustituir a los que se utilizan en la actualidad.

En este proyecto de investigación, se plantea el desarrollo de un nanomaterial basado en grafeno combinado con un metal, en este caso el titanio. Este nanomaterial se sintetizará por medio de una mezcla asistida por sonicación, además, se realizará la caracterización del compuesto sintetizado para determinar las propiedades fisicoquímicas por los métodos de Difracción de Rayos X, Espectroscopía Infrarroja, Microscopía Electrónica de Barrido, y también las propiedades electroquímicas empleando el método de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

El producto de esta investigación dará una aportación al estado del arte en síntesis de nanomateriales para la conversión de energía, además de contribuir a las investigaciones que permitirán sentar las bases en el desarrollo de dispositivos de conversión de energía altamente eficientes y de bajo costo.

Palabras clave: grafeno, titanio, nanotecnología, nanomateriales, energía.

Abstract:

At the present time there is a special interest to find ways to improve the efficiency of devices for energy storage, distribution, conversion and generation. Among the options being investigated, nanotechnology has been found to have a great potential to solve this issues.

Particularly when it comes to energy conversion, from chemical to electrical energy or from solar to electrical energy, there is a need to synthesize and characterize nanomaterials that have good electrochemical properties for its use in more efficient energy conversion devices and also they must be affordable and ecologic. To this day this kind of material hasn't been found to replace the ones that are used today.

In this project, the development of a nanomaterial based on graphene combined with a metal (titanium) is proposed. This nanomaterial will be synthesized by a simple, sonication assisted mix. The characterization of this composite will be done by X-Ray Diffraction, Infrared Spectroscopy, Scanning Electronic Microscopy. Electrochemical properties will be characterized by Electrochemical Impedance Spectroscopy.

The product of this investigation will contribute to the state of art in the research currently being done about synthesis of nanomaterials for energy conversion purposes and the development of efficient and affordable energy conversion devices.

2. INTRODUCCIÓN

La nanotecnología se refiere a las actividades científicas y tecnológicas llevadas a cabo a escala nanométrica, es decir, a dimensiones entre 1 y 100 nanómetros aproximadamente, en donde se presentan fenómenos únicos [1]. También se le llama nanotecnología a “los principios científicos y a las nuevas propiedades que pueden comprenderse y controlarse cuando se interviene a nanoescala” [2]. Estos principios y propiedades conducen a la posibilidad de fabricar materiales e instrumentos con nuevas funciones y prestaciones.

Los materiales a escala nanométrica se denominan nanomateriales o materiales nanoestructurados y pueden ser obtenidos a partir de diferentes elementos o compuestos químicos como el carbono, metales y polímeros. Además también existen los nanomateriales compuestos que combinan nanopartículas de un tipo con nanopartículas de otro tipo o con materiales de mayor tamaño [3].

Los nanomateriales basados en el carbono se obtienen a partir de las formas alotrópicas de éste. Alotropía, en química, “es la existencia, especialmente en el estado sólido, de dos o más formas estructurales moleculares o cristalinas de un elemento” [4]. Los alótropos de carbono de mayor interés para la investigación en nanotecnología son el fullereno, el grafeno y los nanotubos de carbono [5].

El grafeno en particular, tiene una gran cantidad de aplicaciones que se encuentran actualmente en investigación y desarrollo, por ejemplo, el grafeno ha sido investigado como semiconductor, como electrodo en celdas solares y diodos emisores de luz (LED), como sensor, para aplicaciones electroquímicas, entre otras [6].

Las propiedades únicas del grafeno, específicamente las relacionadas con la electroquímica, pueden aplicarse para la conversión y el almacenamiento de la energía, lo que permitiría el desarrollo de dispositivos para la conversión de energía como lo son las celdas de combustible o para almacenamiento de energía, como las baterías.

Los materiales que se utilizan actualmente para esas aplicaciones podrían ser sustituidos por nanomateriales a base de grafeno para disminuir su costo y su impacto ambiental y aumentar su eficiencia.

En esta investigación, se desarrollará un material grafeno-titanio para la conversión de energía, que posteriormente podría ser utilizado en dispositivos como las celdas de combustible o las celdas solares.

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Se requiere encontrar un nanomaterial para aplicarse a la conversión de energía, que tenga bajo costo y buenas propiedades en comparación con los materiales empleados actualmente como el óxido de estaño e indio, el rutenio y el platino. Se han realizado investigaciones al respecto, pero hasta la fecha no se ha conseguido encontrar el nanomaterial que cumpla con las características necesarias para ser utilizado en dispositivos de conversión de energía a escala industrial.

En el presente trabajo, se sintetizará un nanomaterial grafeno-titanio por medio de una mezcla asistida por ultrasonido. El nanomaterial sintetizado se caracterizará con la finalidad de conocer sus propiedades fisicoquímicas y electroquímicas, relacionadas con la conversión de energía.

4. JUSTIFICACIÓN

Problemas actuales como el calentamiento global y el agotamiento de combustibles fósiles provocan que crezca el interés en tecnologías que generen, conviertan y almacenen energía de manera limpia.

En lo que se refiere a la conversión de energía, los materiales que se usan comercialmente en dispositivos como celdas de combustible y solares, tienen un costo elevado y baja eficiencia, lo que impide que estos dispositivos crezcan en producción y comercialización. Por lo tanto se hace necesario el desarrollo de nuevos materiales que puedan sustituirlos.

Algunos nanomateriales han sido estudiados en aplicaciones de conversión de energía, mostrando un gran potencial para sustituir a los materiales menos eficientes que se emplean actualmente. Sin embargo siguen siendo necesarias más investigaciones para que estos nanomateriales puedan utilizarse a escala industrial en dispositivos de conversión de energía.

Esta investigación aportará al estado del arte en síntesis de nanomateriales para la conversión de energía, además de contribuir a las investigaciones que sentarán las bases en el desarrollo de dispositivos de conversión de energía altamente eficientes y de bajo costo.

5. HIPÓTESIS

Es posible la obtención de un nanomaterial grafeno-titanio por medio de una mezcla asistida por ultrasonido como método de síntesis para aplicaciones de conversión de energía limpia.

6. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

-Desarrollar un material nanoestructurado para la conversión de energía limpia.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

-Sintetizar un nanomaterial grafeno-titanio.

-Caracterizar el material sintetizado mediante la realización de pruebas para determinar propiedades fisicoquímicas.

- Evaluar las propiedades fotocatalíticas del material obtenido.

-Evaluar la conversión de energía, realizando pruebas para determinar sus propiedades electroquímicas.

7. METODOLOGÍA

- Síntesis del nanomaterial grafeno por el método de Hummers modificado.
- Síntesis Química del nanomaterial grafeno-titanio por sonicación y por el método hidrotermal.
- Caracterización del nanomaterial obtenido por medio de análisis de Difracción de Rayos X, Espectroscopía infrarroja y Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión.

- Caracterización de las propiedades electroquímicas del nanomaterial obtenido mediante el método de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Difracción de Rayos X

Esta es una de las técnicas de caracterización más potentes y más utilizadas para el análisis estructural de materiales. Es una prueba no destructiva y no requiere ningún proceso específico de preparación de las muestras [7].

Su principio de funcionamiento consiste en que un haz de rayos X monocromáticos es dirigido hacia un material cristalino, el choque del haz con la superficie genera una reflexión o difracción de los rayos X a varios ángulos con respecto al haz primario. A partir de la difracción se pueden conocer los elementos y compuestos presentes en el material, ya que cada material cristalino tiene un patrón de difracción único [8].

Espectroscopía infrarroja

Este método puede ser utilizado para identificar materiales, determinar la composición de mezclas, monitorear reacciones químicas y para dar información que permita deducir la estructura molecular. El análisis por espectroscopía infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen una frecuencia específica asociada a las vibraciones internas de sus grupos de átomos. Estas frecuencias ocurren en la región infrarroja del espectro electromagnético.

Un espectrómetro infrarrojo mide las frecuencias de la radiación absorbida y crea una gráfica de energía absorbida contra frecuencia que recibe el nombre de espectro infrarrojo de un material. A partir de las frecuencias de absorción es posible determinar si determinados grupos funcionales están presentes o no en una estructura química [8].

Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido proporciona imágenes y datos físico-químicos de la superficie de cuerpos generalmente opacos a los electrones, por medio de un haz de electrones que recorre dicha superficie [9].

El haz de electrones elimina electrones de la superficie externa de la muestra que además son transmitidos hasta un colector, luego amplificados y utilizados para formar una imagen en una pantalla o monitor [10].

Microscopía electrónica de transmisión

En un microscopio electrónico de transmisión, los electrones provenientes de una fuente, como la de un cañón de electrones, se dispersan al pasar a través de la muestra y se enfocan con un lente de objetivo, posteriormente se amplifican mediante un lente amplificador o proyector y finalmente producen la imagen deseada [11].

- Evaluación de resultados, realizando pruebas para determinar las propiedades electroquímicas haciendo uso de un potencióstato, utilizando el método de espectroscopia de impedancia electroquímica.

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Es un método electroquímico utilizado en estudios de corrosión, biosensores, baterías, celdas de combustible, caracterización de pinturas y en general en reacciones de oxidación-reducción, el cual se basa en el uso de una señal de corriente alterna que es aplicada a un electrodo de trabajo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente.

El procedimiento más utilizado para la realización de esta técnica consiste en aplicar una pequeña señal de potencial eléctrico a un electrodo y medir su respuesta en corriente eléctrica a diferentes frecuencias [12].

8. ANTECEDENTES

8.1 GRAFENO

El grafeno es un alótropo o forma alotrópica de carbono plano de un átomo de espesor. Cada átomo de carbono en su estructura cristalina bidimensional está unido a otros tres átomos de carbono, formando una estructura hexagonal. Este alótropo es la base de construcción de otros materiales de carbono, que son el grafito, los nanotubos de carbono y los fullerenos [13], como se observa en la figura 1.

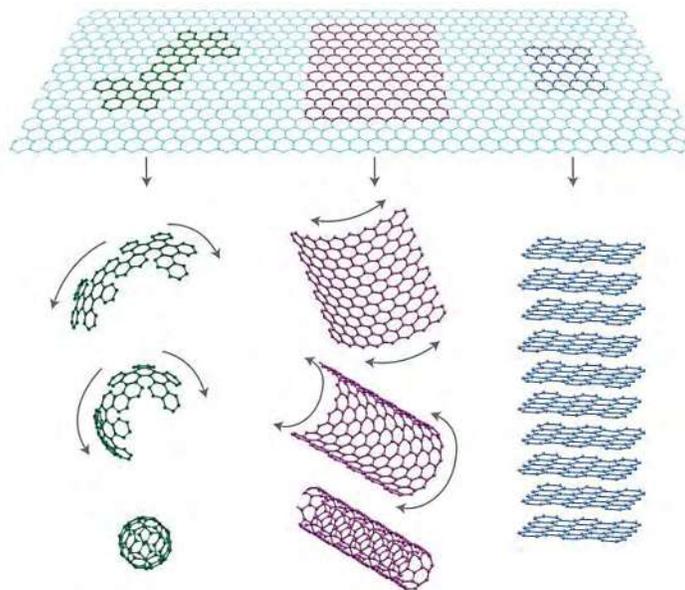


Figura 1. Grafeno como base de construcción para otros alótropos de carbono, grafeno (arriba), fullereno (abajo, izquierda), nanotubos de carbono (abajo, en medio), grafito (abajo, derecha) [14].

El grafeno es considerado como un buen material base para aplicaciones de conversión y almacenamiento de energía, las propiedades que lo caracterizan para este tipo de aplicaciones son una buena conductividad eléctrica, naturaleza flexible y ultradelgada, estabilidad química y una alta área de superficie teórica [6], [15].

Las propiedades antes mencionadas convierten al grafeno en un candidato ideal para el desarrollo de nanomateriales compuestos grafeno-metal y grafeno-óxido de metal para aplicaciones relacionadas con la energía [15].

En cuanto a la obtención de este material, se han desarrollado diferentes métodos para sintetizar grafeno, los más populares incluyen la exfoliación mecánica y química, la síntesis química, la deposición química de vapor y el crecimiento epitaxial [16].

La exfoliación mecánica es una técnica en la que se genera un esfuerzo longitudinal en la superficie de un material estructurado en capas, usando una cinta adhesiva o una punta de un microscopio de fuerza atómica para separar una sola capa de ese material [17]. Para obtener grafeno, el proceso de exfoliación mecánica se realiza al grafito pirolítico altamente orientado, como se puede observar en la figura 2. El tamaño de las láminas de grafeno que se obtienen por este método generalmente se encuentra en un rango que va desde algunos micrómetros hasta llegar a escala milimétrica en las más grandes [18]. Es un método simple y el grafeno obtenido es de alta calidad, lo que lo hace adecuado para su uso en el laboratorio, pero las pequeñas cantidades que se obtienen lo hacen poco apropiado para su producción a gran escala [18].



Figura 2. Exfoliación mecánica del grafeno a partir del grafito pirolítico altamente orientado usando cinta adhesiva [19].

En el proceso de exfoliación química, se usan iones de metales alcalinos para intercalar la estructura del grafito y obtener capas de grafeno, seguido de una dispersión en una solución. Las principales razones para usar metales alcalinos son:

Los iones de metales alcalinos pueden reaccionar fácilmente con el grafito y formar estructuras intercaladas, (ii) también producen una serie de compuestos intercalados con diferentes relaciones estequiométricas de grafito a los metales alcalinos, y (iii) los metales alcalinos tienen su radio atómico más pequeño que la distancia entre las capas de grafito y por lo tanto fácilmente encajan en el espaciado de la capa intermedia durante la reacción de intercalación. Los principales tipos de iones de metal alcalino son Li, K, Na, Cs, y aleación de Na-K₂, que se utilizan comúnmente para intercalar grafito en el proceso de exfoliación química [20]

La síntesis química del grafeno consiste en una serie de pasos, empezando por la oxidación del grafito, la dispersión de las capas de óxido de grafeno (GO) en un solvente y la reducción del GO para generar óxido de grafeno reducido, que es similar al grafeno puro [16]. La oxidación del grafito se realiza por medio del método de Hummers, haciendo reaccionar al grafito con nitrito de sodio, ácido sulfúrico y permanganato de potasio [21]. Las principales ventajas del proceso de síntesis química son que se realiza a baja temperatura y que es un proceso basado en una solución, por lo que en consecuencia presenta la posibilidad de ser escalable y de llevar a cabo una síntesis directa de películas de grafeno en varios sustratos. En cuanto a las desventajas de la síntesis química se encuentran una baja capacidad de producción de grafeno, además de que el producto obtenido presenta una estructura defectuosa y el óxido de grafeno reducido de manera incompleta presenta propiedades degradadas comparadas con el grafeno puro [16].

En el proceso de Deposición Química de Vapor (DQV), hojas de Cu y Ni son usadas como sustratos, y la deposición del grafeno ocurre en la superficie de esos metales de transición debido a una catalización. Otros metales como el Pt, Pd, Ru, Ir, Co y Fe pueden ser usados también como sustratos para la deposición de grafeno por DQV [22]. Es un método versátil y escalable, debido a que el proceso de catalización no varía con el tamaño del sustrato. Con este método es posible obtener capas de grafeno de mayor tamaño que las que se pueden producir por otros métodos, sin embargo sigue siendo un desafío obtener capas completamente homogéneas. Además, la formación de límites de grano y de ondas en el grafeno durante el proceso de DQV provoca la generación de defectos de dicho material y por lo tanto, los defectos crean una dispersión de la carga considerable y provocan el deterioro de las propiedades eléctricas, térmicas y ópticas del grafeno [16].

8.2 ÓXIDO DE GRAFENO

Para hablar del óxido de grafeno (GO) es conveniente mencionar primero al óxido de grafito. El óxido de grafito tiene una estructura en capas similar a la del grafito, pero el plano de átomos de carbono en el óxido de grafito está fuertemente decorado con grupos funcionales oxigenados, como se muestra en el esquema de la figura 3. Lo cual no solamente expande la distancia entre capas, sino que también hace a estas capas hidrofílicas. Estas capas oxidadas pueden ser exfoliadas en agua realizando una sonicación. Si las capas exfoliadas contienen únicamente una o unas cuantas capas de átomos de carbono, de manera similar al grafeno, entonces estas láminas son nombradas óxido de grafeno [23].

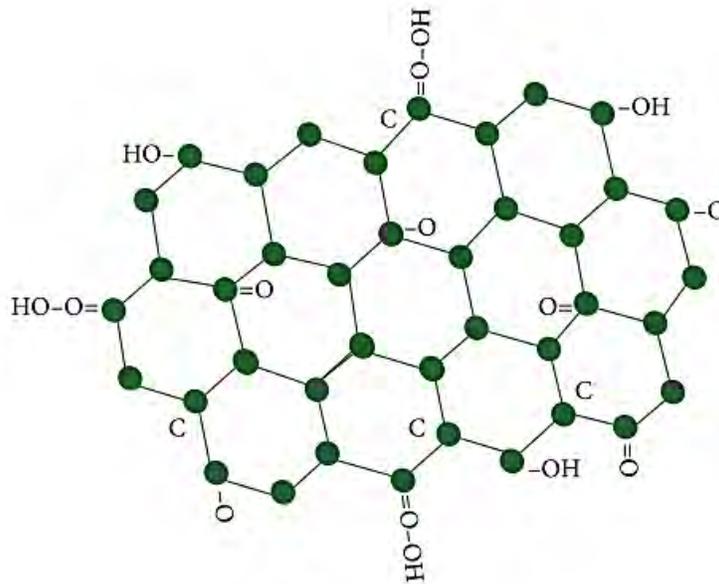


Figura 3. Esquema de la estructura del óxido de grafito [24].

El óxido de grafeno (GO) es básicamente una lámina de carbono bidimensional arrugada con varios grupos funcionales oxigenados en sus planos basales y periferias, con el espesor de alrededor de 1 nm y dimensiones laterales que oscilan entre unos pocos nanómetros a varios micrómetros [25].

El GO no es una sustancia que se genera naturalmente. Fue preparada por primera vez por el químico inglés B. C. Brodie en 1859, quien la obtuvo

haciendo tratamientos químicos al grafito con clorato de potasio (KClO_3) y ácido nítrico (HNO_3) y la llamó ácido grafitico u óxido de grafito [26].

Una de las primeras mejoras que se realizaron al trabajo de Brodie, se llevaron a cabo en 1898 por L. Staudenmaier [27]. Este autor introdujo dos cambios importantes, primero la adición de ácido sulfúrico concentrado para mejorar la acidez de la mezcla, y segundo la adición de porciones de una solución de clorato de potasio en la mezcla durante el curso de la reacción. Estos cambios permitían la obtención de un óxido de grafito altamente oxidado, pero el método presenta las desventajas de ser muy tardado y peligroso [25].

Casi 60 años después de que se presentara el trabajo de Staudenmaier para obtener el óxido de grafito, los químicos Hummers y Offeman [28] del Instituto Mellon para la Investigación Industrial, desarrollaron un nuevo método para obtener GO, el cual lleva por nombre el método Hummers y se describirá a detalle más adelante.

En el 2012, Tour y colaboradores de la Universidad de Rice [29], introdujeron una nueva receta para preparar GO, la cual evita el uso de nitrito de sodio (Na_3N), aumenta la cantidad de permanganato de potasio (KMnO_4) y agrega el ácido fosfórico (H_3PO_4) a la reacción. Ellos reportaron un GO obtenido con un alto grado de oxidación y este método presenta la ventaja de no utilizar NaNO_3 , por lo cual evita la generación de gases tóxicos como NO_2 , N_2O_4 o ClO_2 durante la reacción y por lo tanto es un procedimiento más amigable con el medio ambiente.

Hasta la fecha, diferentes reportes han demostrado la posibilidad de aplicar el GO en celdas solares orgánicas [30], DSSCs [31,32], QDSCs, dispositivos de memoria orgánica [33], baterías de ion-litio [34], y muchas otras.

8.3 ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO

La propiedad más atractiva del óxido de grafeno es que puede ser parcialmente reducido para generar láminas similares a las del grafeno puro lo cual se logra removiendo grupos funcionales que contienen oxígeno [35]. Al producto de dicha reducción se le llama óxido de grafeno reducido (rGO) generalmente, aunque también se le ha nombrado como grafeno funcionalizado, grafeno químicamente modificado o grafeno reducido [36]. Las láminas de óxido de grafeno reducido pueden ser consideradas usualmente como un tipo de grafeno derivado de un proceso químico.

El objetivo de todo protocolo de reducción es producir un material similar al grafeno con una estructura y propiedades cercanas al grafeno puro obtenido de la exfoliación mecánica. A pesar de que se han realizado muchos esfuerzos para realizar esto, después del proceso de reducción quedan grupos funcionales residuales y defectos que afectan dramáticamente la estructura del plano de carbono. Por lo tanto no es apropiado llamar simplemente grafeno al óxido de grafeno reducido (rGO), debido a que las propiedades de ambos son significativamente diferentes [35].

Hay varias rutas para la reducción del óxido de grafeno. Los métodos químicos involucran la exposición de GO a químicos reductores como la hidracina (monohidrato de hidracina [37], dimetilhidrazina [38] e hidracina anhidra [39]), hidruros (borohidruro de sodio [40] e hidruro de sodio [41], hidroquinona [40], y p-fenilendiamina [42]

En otro trabajo se reporta un proceso simple para reducir óxido de grafito. Dicho proceso consiste en una reducción de dicha sustancia en dos pasos, primero en una solución acuosa de ácido sulfúrico a temperatura ambiente y después en ácido sulfúrico concentrado con reflujo. Dando como resultado que el óxido de grafito se redujera efectivamente, lo que quedó demostrado en la caracterización fisicoquímica del producto obtenido [43].

8.4 MÉTODO HUMMERS PARA SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO

El método más importante y ampliamente utilizado para la síntesis de óxido de grafeno fue desarrollado en 1958 por Hummers y Offeman [44]. La exfoliación química presentada por Hummers [28], permite obtener un óxido de grafito cuyas capas pueden ser subsecuentemente separadas para producir óxido de grafeno el cual es reducido en el siguiente paso. Este derivado del grafeno es a menudo llamado óxido de grafeno reducido (rGO) ya que todavía presenta algunos grupos residuales que contienen oxígeno generados durante el proceso de oxidación [45].

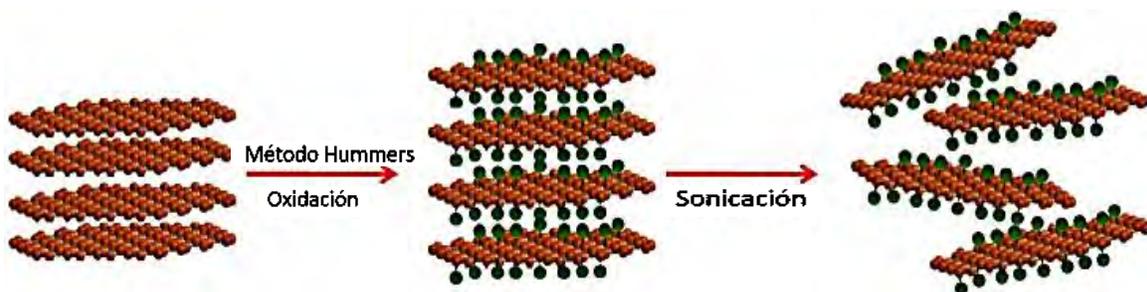


Figura 4. Esquema simplificado del Método Hummers, con las etapas de oxidación del grafito y la sonicación del óxido de grafito para formar óxido de grafeno.

El método de Hummers se caracteriza por una alta eficiencia y una seguridad de reacción satisfactoria. En este método, un polvo de grafito es mezclado con NaNO_3 y H_2SO_4 , para posteriormente añadir KMnO_4 como un oxidante. Las ventajas de la reacción incluyen la terminación de todo el procedimiento en pocas horas, la no emisión del ClO_3 que tiene la característica de ser explosivo y el uso de NaNO_3 que elimina la formación de niebla ácida. Sin embargo, gases tóxicos como el NO_2 y N_2O_4 son producidos durante el proceso [29] y los iones Na^+ y NO_3^- son difíciles de remover del agua residual obtenida de los procesos de síntesis y purificación de GO [44].

En el procedimiento tradicional del método de Hummers, una porción de polvo de grafito es mezclado con una porción de NaNO_3 en una relación de 2:1, seguido de una adición gota a gota de H_2SO_4 concentrado, con una relación de masa de grafito a ácido de 1:42. La solución es enfriada a $0\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente, las tres porciones de KMnO_4 son añadidas lentamente a la suspensión, manteniendo la temperatura debajo de $20\text{ }^\circ\text{C}$. La solución es

agitada magnéticamente y se calienta hasta 35 °C. Además se emplea NaNO_3 para pre-oxidar el grafito [46].

Aniones de sulfato del ácido sulfúrico se intercalan entre las capas de grafeno, permitiendo la oxidación de las capas de grafito en un ambiente ácido. A continuación, se añade agua destilada a la suspensión, causando una fuerte reacción exotérmica e incrementando la temperatura a 90 °C. La pasta formada es mantenida a esta temperatura por 15 minutos y después se enfría a temperatura ambiente. El siguiente paso consiste en verter lentamente una solución de peróxido de hidrógeno al 30% con el agua destilada lo que detiene la reacción y cambia el color de la suspensión de café oscuro a amarillo [46].

La suspensión obtenida en el proceso anterior es centrifugada y el sólido es lavado tres veces con una solución de HCl al 3%, seguido de una etapa de secado a temperatura ambiente. Como resultado, el polvo de óxido de grafito (GrO) es obtenido. Finalmente, para obtener óxido de grafeno (GO), se realiza una ultrasonicación al GrO en agua durante 12 horas [45].

El siguiente paso en la síntesis química del grafeno es la reducción del óxido de grafeno. La oxidación del grafito causa el deterioro de las propiedades eléctricas debido a la interrupción de las redes de unión sp^2 , por lo tanto resulta crucial la remoción de los grupos funcionales de oxígeno de las capas de óxido de grafeno para obtener un material que pueda ser usado en aplicaciones electrónicas [45]. La remoción completa de los grupos funcionales de oxígeno no es posible [47], por lo que el material obtenido en el proceso de reducción es llamado frecuentemente óxido de grafeno reducido (rGO).

Los efectos de la reducción se presentan en tres aspectos distintos. Primero, el rGO adquiere hidrofobicidad, la cual puede ser observada después de la dispersión en agua. En segundo lugar, el color del material cambia a negro debido a la remoción de los grupos de oxígeno y en tercer lugar, es notable un incremento en la conductividad eléctrica después de la reducción. La reducción de óxido de grafeno puede ser realizada usando diferentes métodos. Entre ellos, el método químico es el más sencillo y el que presenta una mejor relación costo-beneficio. Los métodos químicos no requieren el uso de una instalación complicada y pueden realizarse a temperatura ambiente [45].

Los agentes reductores que se usan con mayor frecuencia son monohidrato de hidrazina, borohidrato de sodio, hidroquinona, p-fenetilamina, e hidrosulfuro de sodio. Sin embargo, estos compuestos son dañinos para el medio ambiente y la salud humana. Algunos son fuertemente explosivos y venenosos y por lo tanto se requiere tomar medidas de seguridad cuando se usan. Para disminuir o evitar el uso de reactivos peligrosos, se han realizado investigaciones en donde se emplea ácido ascórbico [48], diferentes alcoholes como etanol, etilenglicol y glicerol [49], y trietilamina [50], demostrando que estos tienen buenas propiedades reductoras.

Posteriormente al desarrollo del método Hummers, los científicos comenzaron a trabajar en modificaciones y mejoras que pudieran bajar el costo y aumentar la eficiencia y la seguridad de la reacción. Por ejemplo, se incrementó al doble la cantidad de KMnO_4 lo que permitió disminuir el tiempo de mezclado y sonicación durante y después de la oxidación [46].

Existen algunos inconvenientes en la de síntesis de GO como la emisión de gases tóxicos y que el proceso es fuertemente exotérmico (la temperatura aumenta hasta $100\text{ }^\circ\text{C}$) lo que puede provocar una explosión. Debido a estos inconvenientes, se requieren nuevos métodos más benignos que proporcionen seguridad ambiental y la posibilidad de aplicar este material en ciencias biomédicas [45].

Algunos de los esfuerzos que se han realizado para usar métodos más benignos para el medio ambiente incluyen la examinación del proceso de grabado químico de los planos basales del grafito pirolítico altamente orientado usando una mezcla caliente de H_2SO_4 y HNO_3 . En este caso, las capas de grafeno fueron cortadas y exfoliadas efectivamente después de un tratamiento de larga duración [51].

Por otra parte, se ha comprobado que el uso de NaNO_3 es innecesario y puede ser reemplazado con la mezcla de H_2SO_4 con H_3PO_4 en diferentes proporciones [29,35]. Este método amigable con el medio ambiente permite obtener óxido de grafeno evitando la emisión de gases peligrosos.

8.5 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DEL GRAFENO Y DEL ÓXIDO DE GRAFENO

El óxido de grafeno y el rGO pueden ser caracterizados usando diferentes métodos espectroscópicos y microscópicos.

Dos de los métodos usados frecuentemente es el análisis de Difracción de Rayos X (DRX), ya que este puede dar información acerca de la estructura de los materiales cristalinos, y la Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) que permite investigar sobre la estructura y los grupos funcionales presentes en un determinado material.

En la figura 5 se muestran los patrones de difracción de rayos X del grafito puro, del GO y del rGO. Como se puede observar en la gráfica, en la curva del grafito puro es notable un pico agudo a un ángulo aproximado de 26° que corresponde al plano de grafito (002). En la curva del óxido de grafeno, se observa un nuevo pico a un ángulo de 11° que corresponde al plano (001). El espaciamiento entre capas del rGO fue calculado como 3.76 \AA .

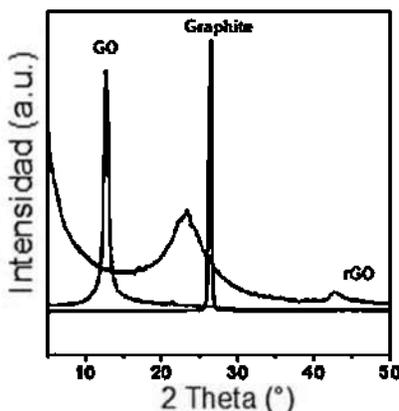


Figura 5. Patrones de difracción de rayos X del óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y grafito puro [52]

Como antecedentes podemos mencionar un trabajo en donde se preparó óxido de grafeno por el método modificado de Hummers, se caracterizó la morfología empleando un microscopio electrónico de transmisión [24]. Como se puede observar en la figura 6, la lámina u hoja de óxido de grafeno que obtuvieron

exhibió una estructura laminar muy delgada y café a nivel macro, además de mostrar un color amarillo en zonas con concentraciones relativamente bajas.



Figura 6. Fotografía del GO obtenido [24].

En lo que se refiere al FTIR, en la figura 7 se muestra una gráfica representado el espectro de FTIR del óxido de grafeno antes y después de efectuarle una reducción solvotermal para generar G-TiO₂ [53]. Los picos de absorción del óxido de grafeno disminuyeron dramáticamente en intensidad o incluso desaparecieron después de la reducción solvotermal, incluyendo los picos a 3400 cm⁻¹ (O–H, vibraciones de tensión), 1726 cm⁻¹ (C=O, estiramiento de grupos COOH), 1393 cm⁻¹ (grupos tensionales terciarios C–OH) y 1052 cm⁻¹ (C–O, vibraciones de tensión). Según el autor, esta disminución indica la descomposición de los grupos funcionales que contienen oxígeno en el ambiente solvotermal.

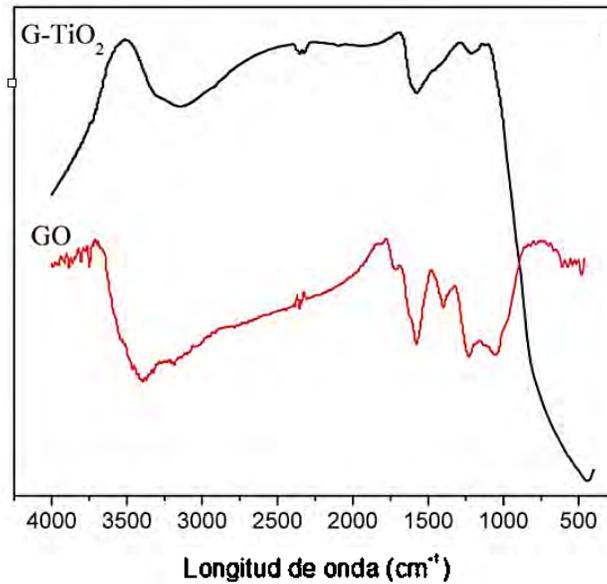


Figura 7. Espectros de FTIR de GO y G –TiO₂ [53].

En trabajos semejantes, en donde se ha realizado la síntesis de compuestos grafeno titanio, también se muestran los espectros de FTIR para el óxido de grafeno como forma de comparación. En la figura 8 se muestran dos ejemplos más de gráficas de este tipo. Como se puede observar, los resultados son similares.

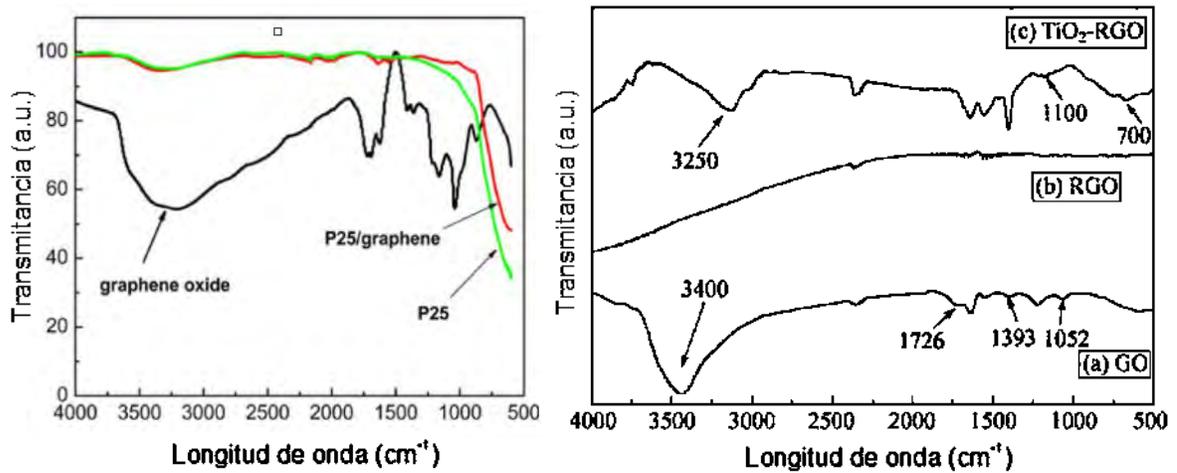


Figura 8. Espectros de FTIR de: óxido de grafeno, P25 y (P25) TiO₂/grafeno (izquierda) [54] y GO, rGO y TiO₂ – rGO [55].

En otro artículo se realizó la síntesis de óxido de grafeno por tres métodos distintos: el método Hummers tradicional, el método Hummers modificado y un método mejorado propuesto por el mismo autor [29]. Los patrones de difracción de rayos X se muestran en la figura 9 y particularmente el patrón del óxido de grafeno realizado por el método Hummers tradicional (HGO) concuerda con los mostrados anteriormente.

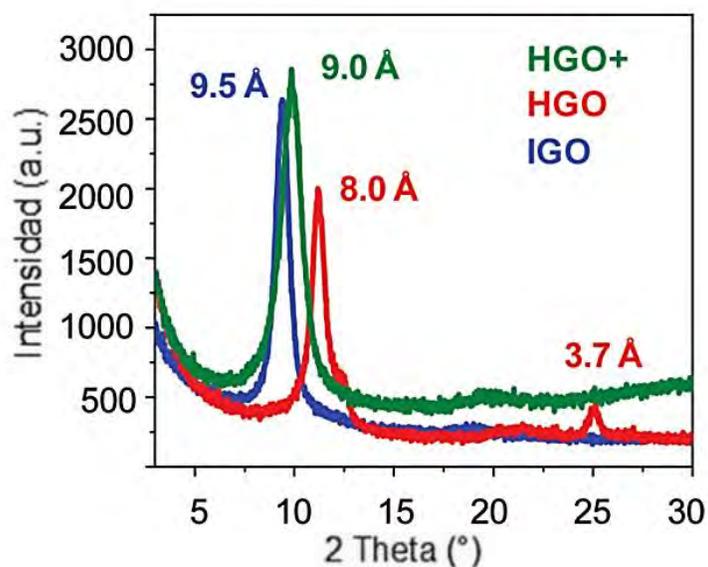


Figura 9. Patrón de DRX de óxido de grafeno obtenido por tres métodos: IGO (método Hummers mejorado), HGO (Hummers tradicional) y HGO+ (Hummers modificado) [29].

En cuanto a las imágenes por MEB, en la figura 10 se muestran las imágenes obtenidas por este método en un trabajo en donde se sintetizó y caracterizó óxido de grafeno empleando el método de Hummers modificado para la síntesis [56].

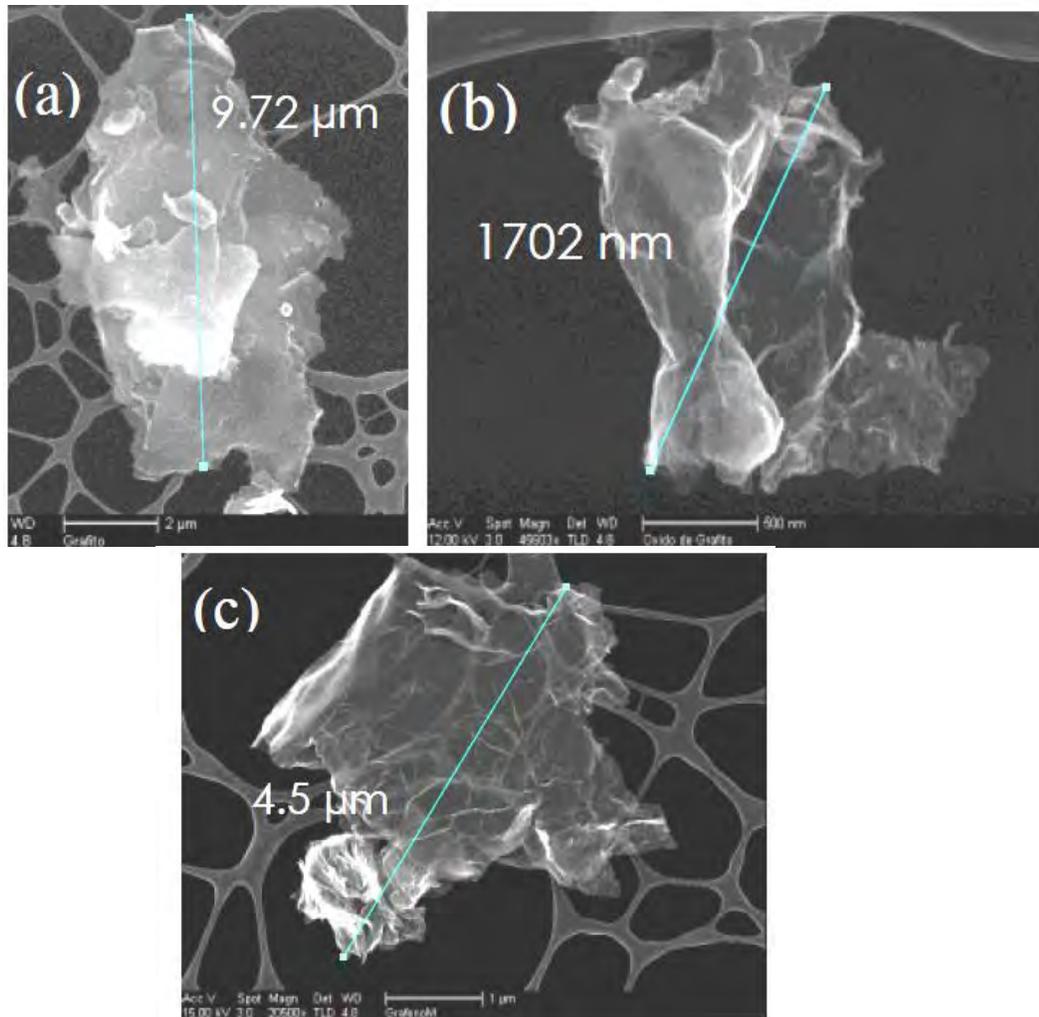


Figura 10. Imágenes obtenidas por MEB del grafito precursor (a), óxido de grafito (b) y del óxido de grafeno (c) [56].

Según el autor, el grafito precursor se conforma por muchas capas y en el perfil se ve como aumenta de acuerdo al grosor o número de capas que hay. El óxido de grafito significa que tiene menos capas, lo que significa que se inicia la exfoliación, y además, en el perfil se ve más definida la separación. En cuanto al óxido de grafeno, se puede notar como este es más transparente y que está algo arrugado.

8.6 DIÓXIDO DE TITANIO

El dióxido de titanio o titania (TiO_2) ha sido investigado con especial interés en las últimas décadas debido a sus potenciales aplicaciones en muchas áreas

diferentes. Actualmente este material tiene un uso considerable en productos de cuidado personal, como pigmento blanco en pinturas, colorante en alimentos, y absorbente de luz ultravioleta en protectores solares [57].

Además, se ha comprobado que el TiO_2 puede exhibir importantes propiedades fotovoltaicas (de conversión de energía solar), fotocatalíticas, de semiconductor, de soporte catalítico y de detección de gas, especialmente como nanomaterial [58].

La utilización de la titania en investigaciones a nanoescala se concentra principalmente en sus propiedades electrónicas semiconductoras. Las aplicaciones relacionadas con la energía que se han investigado son, por ejemplo, en celdas fotovoltaicas [59], para la producción de hidrógeno [60] y como sensores fotoelectroquímicos [61].

Las características físicas y químicas del TiO_2 pueden ser controladas por su tamaño de partícula, morfología y fase cristalina [62]. Particularmente a escala nanométrica, nuevas propiedades físicas y químicas emergen y éstas varían con el tamaño y la forma [63].

El área superficial conseguida con un tamaño de partícula pequeña es benéfico para la mayoría de los dispositivos basados en TiO_2 debido a que facilita la interacción entre los dispositivos y el medio que los rodea, la cual ocurre principalmente en la superficie y depende del área de superficie [63]. Por consecuencia, los materiales nanoestructurados con alta área de superficie han atraído gran interés y se estudian sus inusuales propiedades ópticas [64], eléctricas [65] y catalíticas [66].

8.7 NANOMATERIALES DE DIÓXIDO DE TITANIO

Existen diferentes estructuras nanométricas de titania, como los nanohilos, nanotubos, nanobarras, nanopartículas, nanocintas, entre otras [67]. Estas estructuras se han investigado para aplicaciones en fotocatalisis, baterías, celdas fotovoltaicas, sensores, pinturas, entre otras [63].

De entre las diferentes formas de titania nanoestructurada, los nanotubos de titania han atraído un creciente interés debido a su estructura altamente ordenada y el conveniente control del tamaño [61].

Se han desarrollado varios métodos para obtener nanomateriales de TiO_2 , como sol-gel, hidrotermal/solvotermal, deposición química y física de vapor, electrodeposición, etc [63].

El proceso de síntesis sol-gel consiste en tres etapas: la preparación de un sol, la gelación del sol y la eliminación del solvente. Un sol es una dispersión de partículas coloidales sólidas en una fase líquida. Un gel es un sólido que consta de dos fases, en donde la fase sólida forma una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida [68]. Este método ofrece la posibilidad de controlar el proceso de síntesis desde el precursor al producto, lo que permite obtener materiales órgano-inorgánicos de diferentes tipos, como partículas, geles, láminas y fibras [69].

El término hidrotermal usualmente se refiere a reacciones heterogéneas en la presencia de un solvente (acuoso o no acuoso) bajo condiciones de alta presión y temperatura para disolver y después recristalizar un material en un sistema cerrado. A pesar de que no existe un límite inferior para las condiciones de presión y temperatura, la mayoría de los autores fijan la síntesis hidrotermal a condiciones arriba de $100\text{ }^\circ\text{C}$ y por encima de 1 atm [70].

8.8 NANOTUBOS DE TITANIO

Un número considerable de estrategias diferentes han sido elaboradas para sintetizar nanotubos o arreglos de nanotubos de TiO_2 . Las rutas para obtenerlos pueden dividirse en general en: hidrotermal, auto-organización anódica y obtención de plantillas [71].

El método hidrotermal para sintetizar nanotubos de TiO_2 fue reportado por primera vez en 1998, por Kasuga y colaboradores [72]. Este método está basado en el tratamiento alcalino de un precursor de óxido de titanio, que puede ser rutilo [73], anatasa, titania comercial (P25) [74], o TiO_2 amorfo [75].

Los polvos o cristales de titania son calentados generalmente en una solución con una concentración de hidróxido de sodio (NaOH) de entre 5 y 20 mol/L en un autoclave a temperaturas de entre 100 °C y 180 °C por uno o dos días [76,77].

La formación de nanotubos es facilitada con un incremento en la concentración [58] y la temperatura [76] del hidróxido de sodio (NaOH), sin embargo cabe señalar que a temperaturas más elevadas (mayores a 170°C) se pueden formar nanofibras y nanocintas [78]. Además, el NaOH puede ser reemplazado por hidróxido de potasio (KOH), lo que permite incrementar la temperatura a 200 °C [79].

Después del tratamiento alcalino, los polvos resultantes son usualmente lavados con agua y una solución acuosa de ácido clorhídrico (HCl) a 0.1 mol/L hasta que el valor de pH de la solución de lavado es menor que 7, y subsecuentemente los polvos son filtrados y secados a varias temperaturas [73,74,76,79].

La longitud del diámetro interno de los nanotubos de titania obtenidos por el método de síntesis hidrotermal generalmente se encuentran entre 2 y 20 nm. Los tubos usualmente tienen una morfología multipared. La distancia entre las paredes o capas es de aproximadamente 0.72 nm en la forma protonada.

Tienen diámetro constante a lo largo de su longitud y son generalmente de puntas abiertas [80]. En la figura 11 se muestra una imagen de nanotubos de TiO_2 obtenida con un Microscopio Electrónico de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).

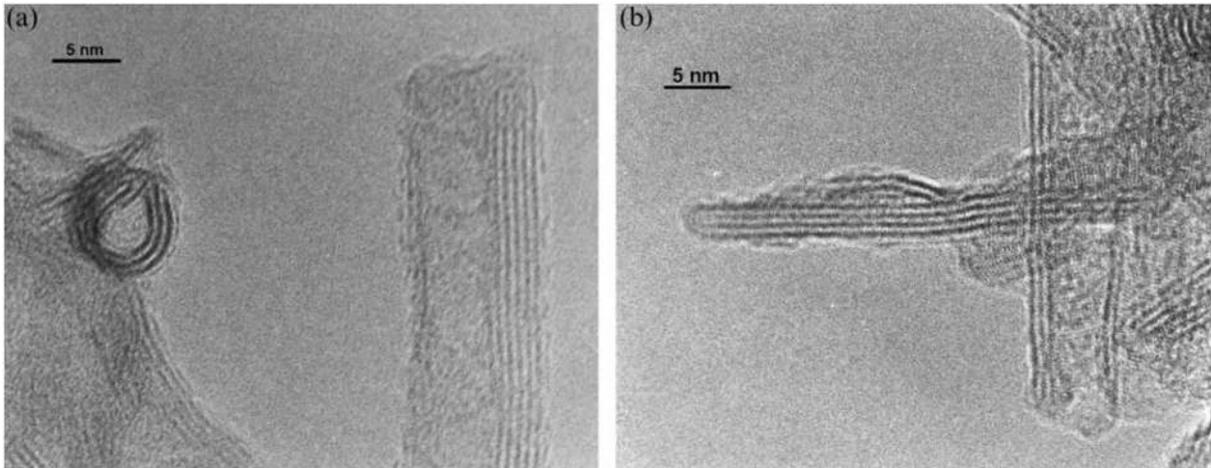


Figura 11. Nanotubos de TiO_2 . a) secciones transversales radial y axial de un nanotubo, b) nanolámina individual en la muestra [81].

Las formas y los tamaños dependen de las condiciones de síntesis y del tamaño y la estructura del titanio y el óxido de titanio utilizados como materia prima [80,82].

8.9 COMPÓSITOS GRAFENO/ TiO_2

La titania en su forma pura puede usarse como pigmento o absorbente de luz ultravioleta, sin embargo, a partir de las diferentes investigaciones que se han realizado, ha quedado claro que es menos factible emplear titania pura para aplicaciones de fotoelectroquímica, así como aplicaciones biológicas. Por lo tanto, muchos estudios se han dedicado a la construcción de materiales compósitos con titania [57].

Un material es llamado material compósito cuando cumple tres condiciones [83]:

1. Es manufacturado, es decir, no se produce en la naturaleza.
2. Contiene dos o más fases químicamente y/o físicamente distintas, adecuadamente organizadas o distribuidas, con una interfase que las separa.
3. Posee características que no muestran ninguno de sus componentes individualmente.

En particular los compósitos que contienen titania pueden aparecer en varias formas, como estructuras en capas o tipo “núcleo-cáscara” y pueden ser producidos por diferentes métodos incluyendo síntesis química, fabricación de plantillas, y deposición de fase en solución o gaseosa [57].

El grafeno ha sido investigado con especial interés en compósitos con titania debido a sus propiedades extraordinarias como su alta movilidad de electrones y su elevada área superficial [57].

En lo que se refiere a la síntesis de compósitos con titania y grafeno, se puede mencionar, por ejemplo, un trabajo en donde se realizó una síntesis de un compósito grafeno-TiO₂ por medio de una reacción solvotermal, empleando óxido de grafito y titanato de tetrabutilo como precursores. Como resultados de esta investigación, se concluyó que el producto preparado con 30 mg de óxido de grafito y con una duración de reacción solvotermal de 8 horas exhibió una excelente degradación fotocatalítica del azul de metileno bajo una irradiación de luz solar simulada [53].

En otro artículo, se prepararon compósitos de titania comercial P25-rGO por tres métodos diferentes, específicamente: fotoreducción asistida por UV, reducción química usando hidracina, y el método hidrotérmal [84]. De los métodos empleados, el compósito obtenido por el método hidrotérmal demostró ser el fotocatalizador más eficiente para la evolución del H₂, según el autor, debido a que este método proporciona una interacción más fuerte entre el P25 y las nanoláminas de grafeno. Además, también se concluyó que el compósito de P25-rGO es más efectivo para la evolución del H₂ que el P25 de forma individual e incluso más efectivo que el compósito de P25-nanotubos de carbono.

8.10 SÍNTESIS DE NANOMATERIALES GRAFENO-TITANIO POR EL MÉTODO HIDROTHERMAL

Se han sintetizado previamente algunos nanomateriales grafeno-dióxido de titanio por el método hidrotermal, como los que se presentan a continuación:

En una investigación, se empleó el método hidrotermal para sintetizar nanoestructuras híbridas de TiO_2/rGO a partir de “nanospindles” de TiO_2 en fase de anatasa cristalina [85]. El material híbrido obtenido por el método hidrotermal de dicha investigación tuvo una fuerte interacción entre ambos componentes, y la actividad fotocatalítica para la degradación del azul de metileno fue mucho más alta que la de los “nanospindles” de TiO_2 bajo condiciones idénticas. Esta mejora es causada por la excelente conductividad de electrones y la aumentada capacidad de absorción del RGO. Además, la realización de pruebas cíclicas indicó que la estabilidad es alta.

En otro trabajo se presenta un nanocompósito unido químicamente de titania comercial (P25)-grafeno que fue sintetizado usando una reacción hidrotermal y se encontró que dicho compuesto exhibía una mejora considerable en la velocidad de reacción de la fotodegradación del azul de metileno comparado con el P25 individual y con un compuesto de P25-nanotubos de carbono con el mismo contenido de carbón [86].

9. EXPERIMENTACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

9.1 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE GRAFITO

Para obtener grafeno por el método de Hummers, es necesario tener una muestra de grafito lo más pura posible, es decir, sin impurezas que puedan afectar el producto resultante del proceso de síntesis de grafeno.

Para comprobar que la muestra de grafito que se tiene es pura, es necesario emplear un método de caracterización que permita conocer los elementos y compuestos que se tienen en la muestra. Uno de los métodos que se utilizan con esta finalidad es la Difracción de Rayos X.

La muestra de grafito se obtuvo a partir de un tubo de grafito de aproximadamente 6 mm de diámetro y 5 cm de largo. Fue necesario triturarla, primero con un martillo hasta obtener polvo y algunos pequeños pedazos de grafito y posteriormente con un mortero hasta conseguir un polvo fino.

El polvo fino de grafito resultante del proceso de trituración se colocó en un portamuestras de acrílico para posteriormente ser montado en el equipo de Difracción de Rayos X. Para ser colocado en el portamuestras se usa una espátula y se tiene el cuidado de que el polvo quede compactado de manera que no se caiga del portamuestras al momento de que éste se encuentre en una posición vertical.

En la figura 12 se muestra el mortero que se utilizó para pulverizar el grafito, además de la espátula que sirvió para colocar el polvo de grafito en el portamuestras. También se observa el portamuestras de acrílico ya con la muestra de grafito y el frasco de plástico en donde se almacenó todo el polvo de grafito obtenido.



Figura 12. Instrumentos utilizados para la obtención y caracterización de grafito por el método de DRX.

Ya colocado el polvo de grafito en el portamuestras, se procedió a poner el portamuestras en el equipo de Difracción de Rayos X (modelo D8 Discover, marca Bruker) para comenzar con el procedimiento de identificación de los elementos presentes en la muestra. En la figura 13 se muestra el Difractómetro de Rayos X que se empleó para esta caracterización.



Figura 13. Equipo de Difracción de Rayos X (D8 Discover, marca Bruker)

La muestra se corrió en un rango de ángulos 2θ de 5° a 90° , con un incremento de 0.4 en el ángulo de lectura, cada 0.3 segundos. La longitud de onda utilizada fue de 1.54060 Angstroms, lo cual está relacionado con la fuente utilizada, en este caso de cobre. Al terminar de correr la muestra se obtiene una gráfica, la cual se observa en la figura 14. El pico más alto se encontró en $2\theta = 26.426^\circ$ que se encuentra en el plano (0 0 2). También está presente el otro pico característico del grafito [87,88], que se encuentra alrededor de $2\theta = 56^\circ$ y que se encuentra en el plano (0 0 4).

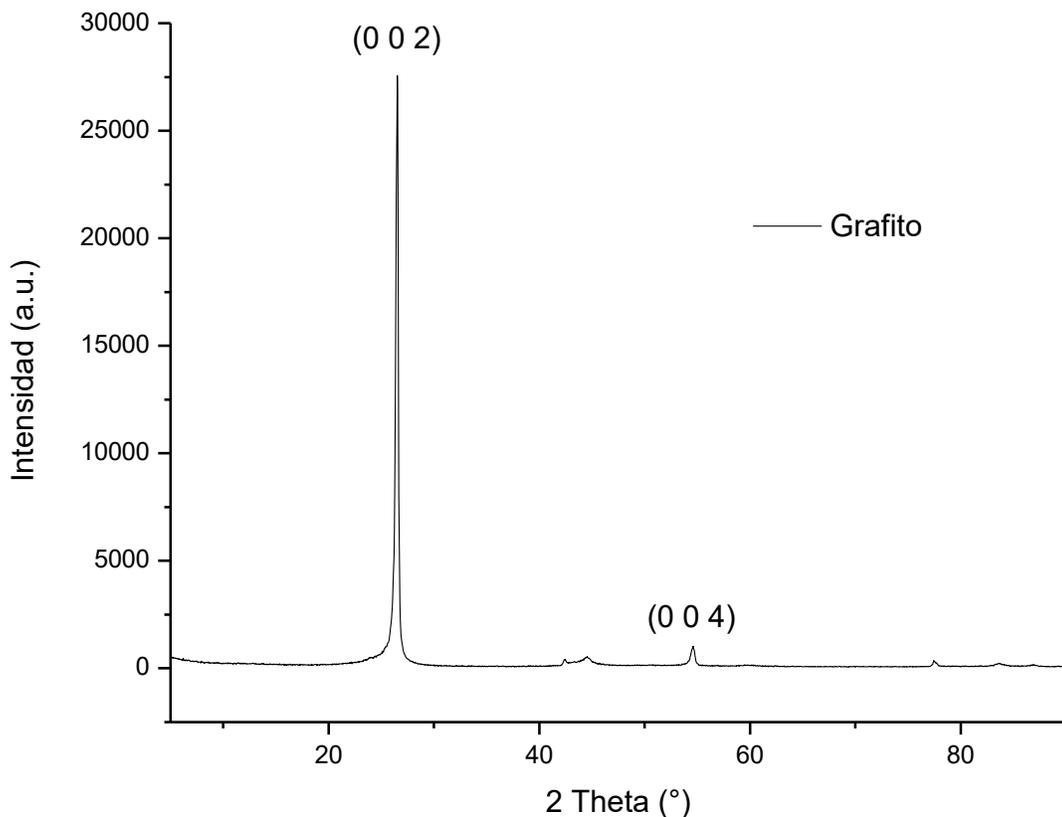


Figura 14. Patrón de DRX del grafito.

A partir de la gráfica, el software instalado en el equipo de Difracción de Rayos X permite hacer la “caracterización” del patrón de difracción, lo que en otras palabras es la comparación de dicho patrón con una base de datos contenida en el mismo software y que permite identificar visualmente si los picos obtenidos en el patrón de difracción del material caracterizado coinciden con algún patrón de ese mismo material que se encuentren en la base de datos y que fueron obtenidos en otras investigaciones. La figura 15 muestra el resultado de la “caracterización” realizada con el software. El patrón de

comparación que está representado por los picos en rojo, fue realizado por Read M. de Bell Telephone Laboratories, en Murray Hill, N.J., Estados Unidos.

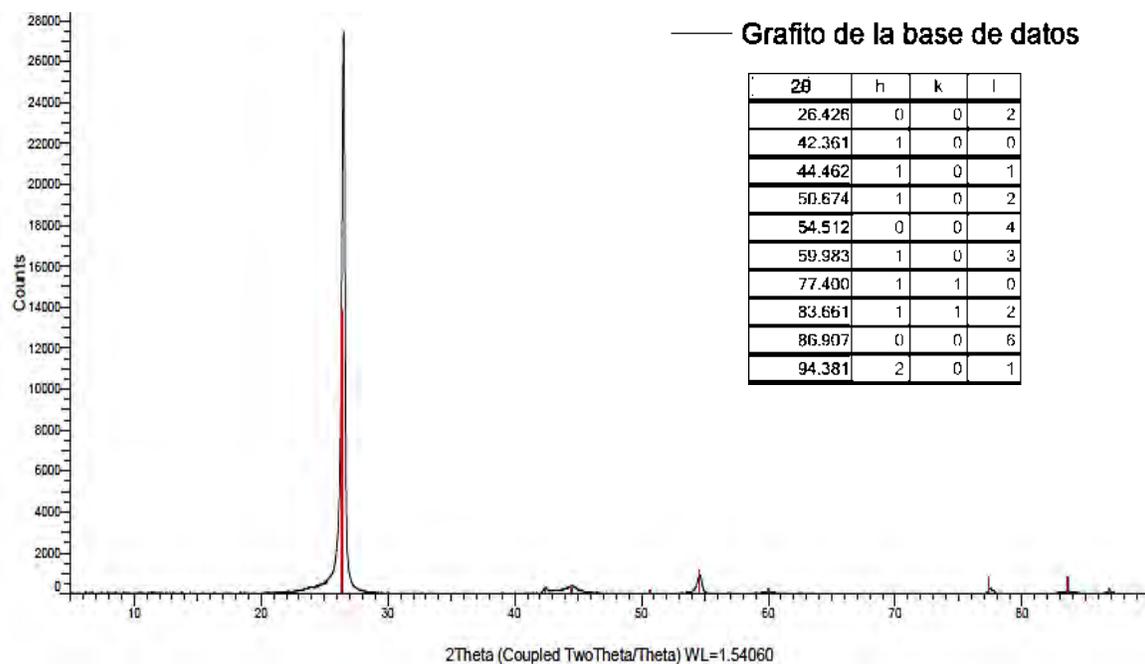


Figura 15. Patrón de DRX caracterizado del grafito.

La tabla que se presenta junto con el patrón de difracción de comparación representa los ángulos en los que se encuentran los picos en rojo, además de los índices de Miller correspondientes a esos picos.

Como se puede observar, al hacer una comparación con un patrón de difracción del grafito de la base de datos se puede notar que los picos se encuentran en los mismos ángulos, aunque las amplitudes son ligeramente diferentes pero se puede concluir que los resultados son los deseados y que se trata de grafito puro.

También se llevó a cabo una caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para observar la morfología de la muestra, para ello se empleó el microscopio modelo JSM - 6610LV, de la compañía JEOL que se muestra en la figura 16.



Figura 16. Microscopio Electrónico de Barrido, modelo JSM - 6610LV, de la marca JEOL

La preparación de las muestras se realiza de forma sencilla, se coloca una pequeña cantidad de polvo en un cilindro portamuestras empleando una cinta adhesiva, como se observa en la figura 17.



Figura 17. Muestras preparadas para caracterizar en el MEB.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas con el MEB de la muestra de grafito:

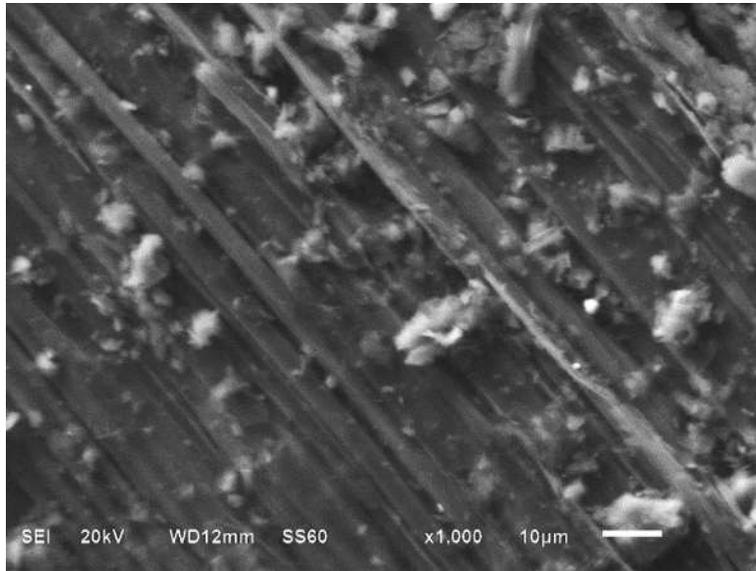


Figura 18. Imagen del grafito obtenida con el MEB (ampliación x100).

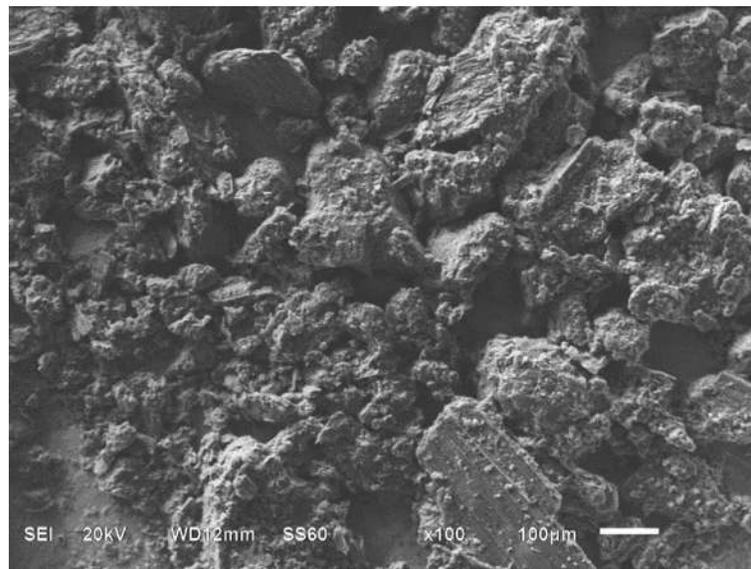


Figura 19. Imagen del grafito obtenida con el MEB (ampliación x100).

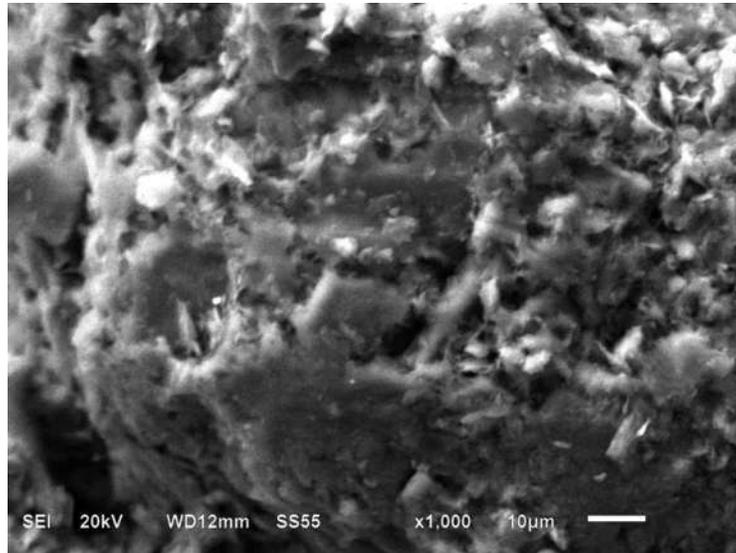


Figura 20. Imagen del grafito obtenida con el MEB (ampliación x1000).

Como se puede observar en las imágenes obtenidas con el Microscopio Electrónico de Barrido, el grafito presenta una estructura laminar, ya que está conformado por láminas de grafeno apiladas una sobre la otra. Esta estructura ordenada se observa principalmente en la figura 18.

Se realizó la prueba de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) a la muestra de grafito para posteriormente comparar el espectro obtenido del grafito con el del óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido.

Para realizar este tipo de caracterización en todas las muestras analizadas se utilizó el espectrómetro de la marca Bruker, modelo Vertex 70. Este equipo se muestra en la figura 21. La muestra debe colocarse de preferencia en polvo, por lo que es necesario secar bien la muestra antes de colocarla en el portamuestras.



Figura 21. Equipo de Espectroscopia Infrarroja (Bruker, modelo Vertex 70).

El resultado de la prueba es una gráfica dada por el software del equipo y una tabla de datos con la que dicha gráfica se obtiene. En la figura 22 se muestra el espectro de FTIR obtenido para la muestra de grafito y que sirve como base de comparación para saber si se obtienen grupos funcionales oxigenados en el óxido de grafeno.

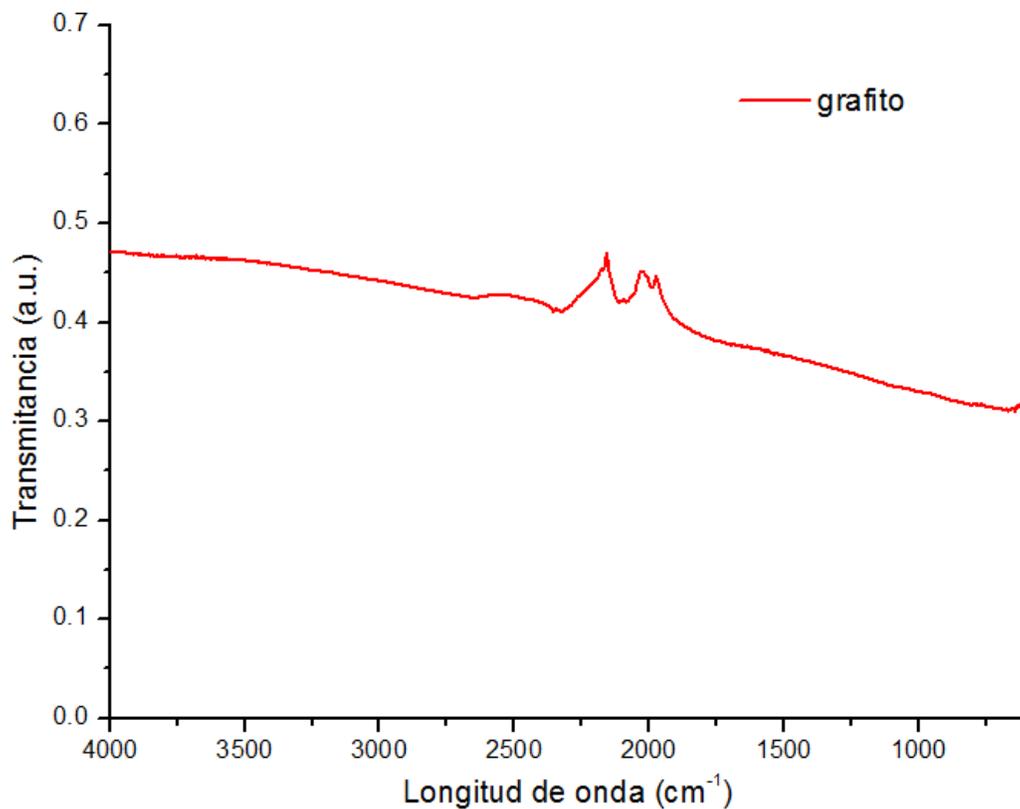


Figura 22. Espectro de FTIR de la muestra de grafito.

9.2 CARACTERIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE TITANIO COMERCIAL (P25)

Se obtuvo el patrón de difracción del dióxido de titanio, empleando el Difractómetro de Rayos X. Esta sustancia en particular, fue proporcionada por la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Se trata de dióxido de titanio comercial, de la marca Sigma-Aldrich, en forma de nano polvo, con un tamaño de partícula de aproximadamente 21 nm, esta sustancia también se conoce como P25. Las características de esta sustancia, se muestran en la figura 23.

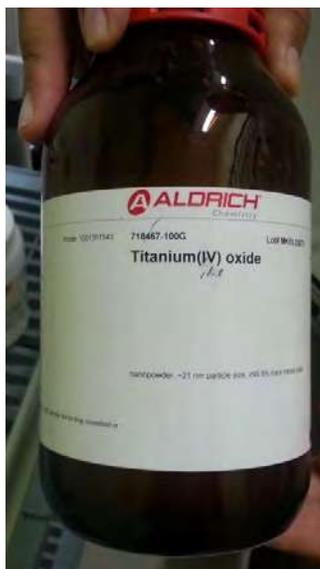


Figura 23. Dióxido de Titanio comercial, de la compañía Sigma - Aldrich.

De las propiedades del material cabe destacar su punto de fusión de 1850 °C, su área de superficie de 35-65 m^2/g , y su densidad de 4.26 g/ml a una temperatura de 25 °C [89].

Se colocó la sustancia en un portamuestras con ayuda de una espátula, en este caso no hubo necesidad de triturar la muestra, pues ya se tiene un polvo muy fino en la presentación comercial de este producto en particular. En la figura 24 se muestra la espátula empleada para colocar la muestra de dióxido de titanio en el portamuestras, además del frasco con dióxido de titanio en polvo.



Figura 24. Instrumentos utilizados para la caracterización de TiO_2 por el método de DRX.

La prueba de DRX para el TiO_2 se corrió en un rango de ángulos 2θ de 20° a 90° , con un incremento de 0.4 en el ángulo de lectura, cada 0.3 segundos. En la figura 25 se muestra el patrón de Difracción de Rayos X obtenido.

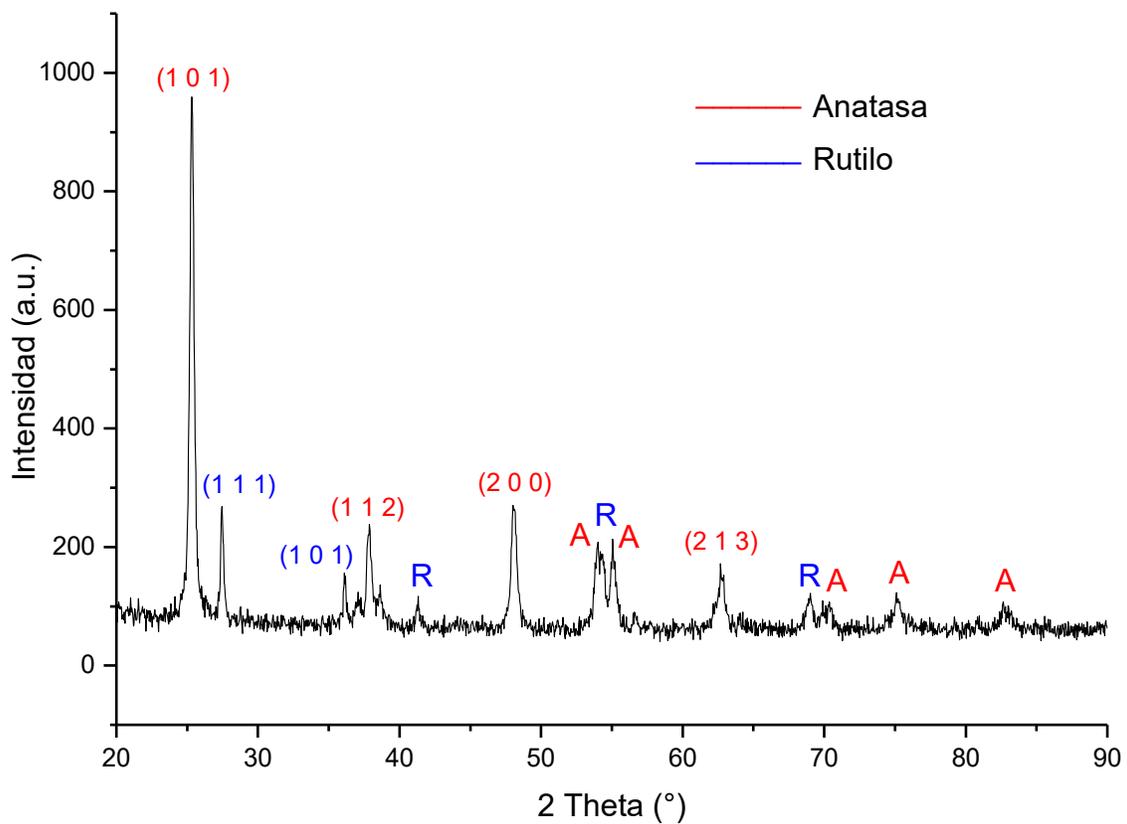


Figura 25. Patrón de DRX del TiO_2 comercial (P25)

De igual manera que con el grafito, se llevó a cabo una caracterización del patrón de DRX, comparando los resultados obtenidos con la base de datos contenido en el software del equipo, el patrón de comparación fue obtenido en 1990 por Syvinski W., McCarthy G. de la Universidad de Dakota del Norte en la ciudad de Fargo, Estados Unidos. En la figura 26 se muestra el resultado de la comparación antes mencionada. Como se puede observar, existe correspondencia entre los picos obtenidos y las barras de la base de datos para dióxido de titanio. Además este patrón concuerda con la bibliografía [90].

Las barras rojas corresponden a la fase de Anatasa, mientras que la fase de Rutilo está representada con las barras azules. Las tablas que se presentan junto con el patrón de difracción de comparación representan los ángulos en los que se encuentran los picos tanto de la fase de Anatasa como la de Rutilo, además de los índices de Miller correspondientes a esos picos.

De acuerdo con la altura del pico que se encuentra en $2\theta = 25.281^\circ$, la fase que se encuentra en mayor cantidad es Anatasa (1 0 1). En lo que se refiere a la fase de Rutilo, el pico más relevante se encuentra en $2\theta = 27.447^\circ$ (1 1 0).

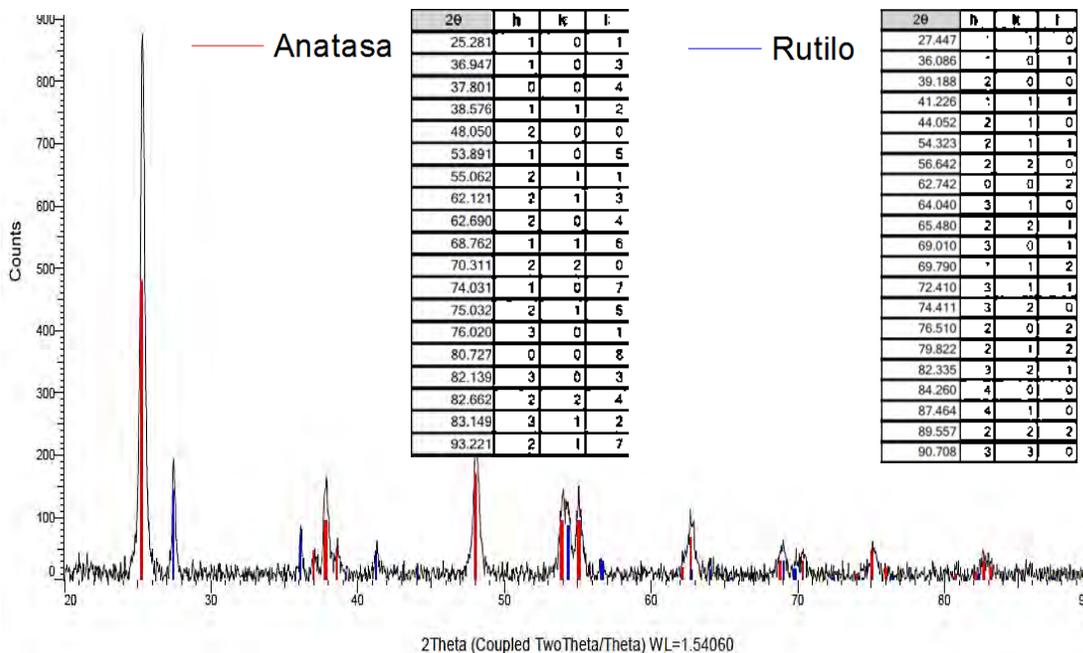


Figura 26. Patrón de DRX caracterizado del dióxido de titanio.

Para la titania comercial (P25) también se realizó la prueba de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), la gráfica obtenida se presenta en la figura 27.

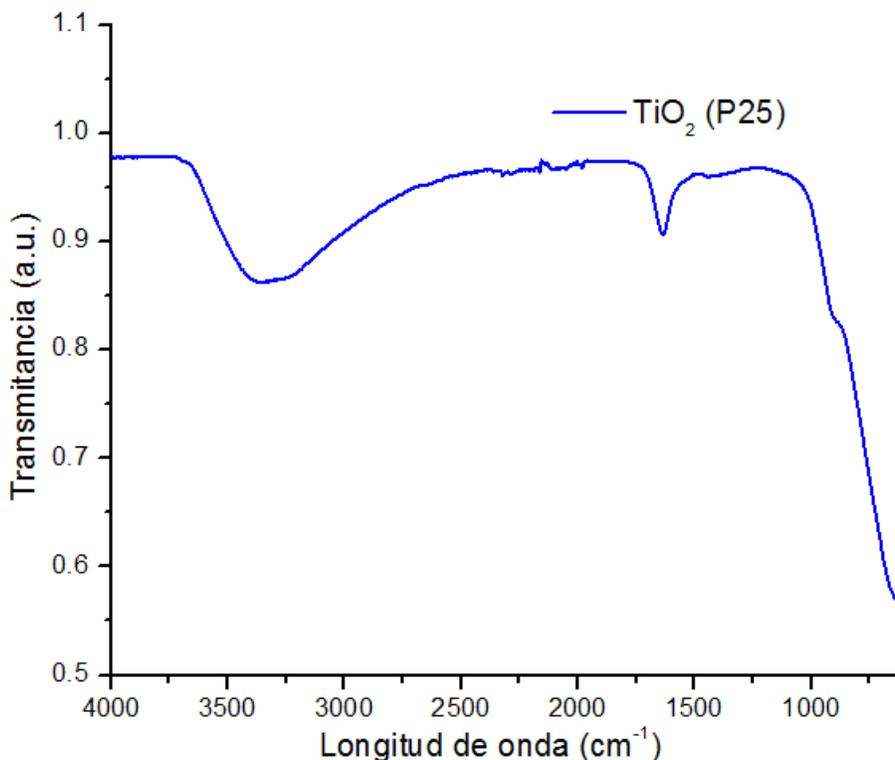


Figura 27. Espectro de FTIR de la muestra de TiO₂ (P25).

En el espectro obtenido con FTIR de la muestra de titania comercial P25 se puede observar una amplia banda de absorción a baja frecuencia, es decir a menos de 1000 cm⁻¹, la cual es atribuida a la vibración de los enlaces Ti-O-Ti en la titania. Las moléculas de agua absorbidas generan una absorción ancha a alrededor de 3400 cm⁻¹. Por último, el pico en 1630 cm⁻¹ es atribuido a los grupos hidroxílicos presentes en la titania [91].

9.3 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO (GO1) POR EL MÉTODO HUMMERS

El método empleado para la síntesis de óxido de grafeno fue el Método Hummers con algunas modificaciones [87]. Este método consiste básicamente

en la oxidación del grafito para generar óxido de grafito, y la exfoliación química de dicha sustancia para generar hojuelas de óxido de grafeno.

En este método, las sustancias oxidantes son el permanganato de potasio (KMnO_4) y el nitrato de sodio (NaNO_3), mientras que el medio de reacción es el ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) [25]. A continuación se presenta la reacción química simplificada que ocurre en el método Hummers, en donde NO_x se refiere a la liberación de los gases monóxido de nitrógeno (NO) y dióxido de nitrógeno (NO_2).



Para comenzar con el procedimiento, se utilizaron como precursor las hojuelas de grafito anteriormente obtenidas y caracterizadas (0.25 g), y se mezclaron con 0.125 g de nitrato de sodio (NaNO_3 , 99 %, Meyer) y con 6 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , 95-98%, Indeq) en un vaso de precipitado. Estos reactivos se muestran en la figura 28.



Figura 28. Nitrato de sodio (NaNO_3 , izquierda) y ácido sulfúrico (H_2SO_4 , derecha) comerciales utilizados.

Posteriormente se colocó el vaso dentro de un equipo de ultrasonido (Auto Science, Ultrasonic Cleaner, modelo AS5150B) que se muestra en la figura 29 y se realizó una sonicación durante 5 minutos, manteniendo la temperatura del agua dentro del ultrasonido a 10°C .



Figura 29. Equipo de Ultrasonido (Auto Science, Ultrasonic Cleaner, modelo AS5150B).

Después de la sonicación, se le añadió lentamente a la mezcla, 0.75 g de permanganato de potasio (KMnO_4 , 99.5 %, Meyer) y se realizó otra sonicación, ahora por 2 horas y manteniendo la temperatura a 5 °C. En la figura 30 se puede observar cómo se colocó la muestra en el equipo de ultrasonido y la manera en que se mantuvo el control de la temperatura.



Figura 30. Configuración empleada en la sonicación de la muestra.

Una vez concluida la sonicación, se elevó la temperatura lentamente hasta 35 °C y se realizó una agitación magnética por 20 minutos manteniendo esa temperatura. Luego se añadieron a 12 ml de agua desionizada a cuenta gotas y dentro de una campana extractora, y se elevó la temperatura a 70 °C.

Posteriormente se añadió a la muestra 35 ml de agua desionizada y 1 ml de peróxido de hidrógeno al 30 % en volumen (H_2O_2 , Alyt). La solución adquiere un color café-negro como se muestra en la figura 31.



Figura 31. Solución obtenida después de añadir H_2O_2 y agua desionizada.

Para concluir, se realizaron varios procesos de centrifugación por 5 minutos a 2000 rpm, con 8 lavados de agua destilada a 70°C y ácido clorhídrico (HCl al 5 % en volumen), midiendo el pH del producto después de algunos lavados para confirmar que se estuviera neutralizando.

La caracterización de óxido de grafeno obtenido en la prueba 1 con el método de Hummers modificado se realizó de manera similar que las otras pruebas de DRX, con la excepción de que la cantidad de muestra era menor por lo que fue necesario colocar en el portamuestras solo una pequeña cantidad.

La prueba se corrió en un rango de 2θ de 5° a 50°, con un incremento de 0.4

en el ángulo de lectura, cada 0.3 segundos. En la figura 32 se muestra el patrón de difracción obtenido:

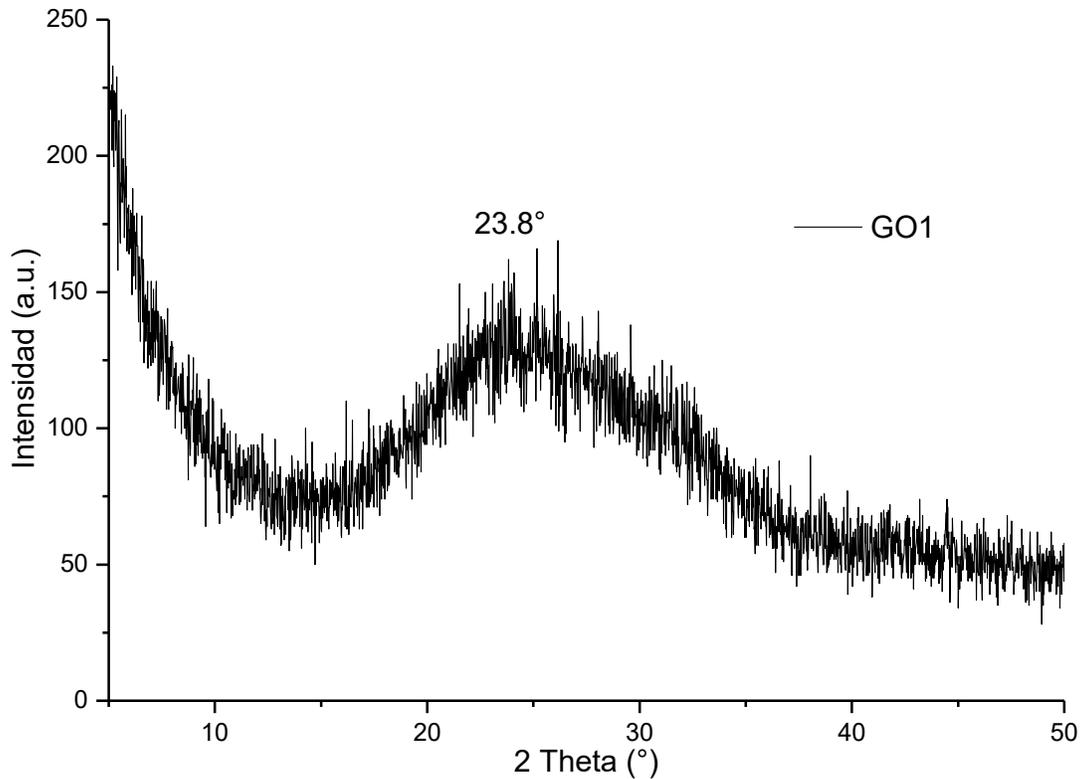


Figura 32. Patrón de DRX del óxido de grafeno (GO1).

Al analizar el patrón de DRX de la muestra en el primer experimento por el método de Hummers, se observa que no se encuentra el pico característico del óxido de grafeno, que se debería encontrar alrededor de $2\theta = 10^\circ$ [29,92,52]. Lo que si se encuentra presente es un pico muy ancho, con su intensidad máxima en alrededor de $2\theta = 24^\circ$, lo cual podría ser material amorfo, o incluso podría ser óxido de grafeno reducido, ya que a este ángulo se encuentra el pico característico de este material en particular [49].

Es importante mencionar que el pico característico del grafito, que debería estar aproximadamente a un ángulo $2\theta = 26^\circ$, ya no se encuentra presente en el patrón de la muestra resultante del método Hummers. Esto da a entender que probablemente la estructura del grafito si fue exfoliada pero no se formó el óxido de grafeno como se esperaba.

Se realizó la prueba de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) para conocer los grupos funcionales presentes en la muestra de óxido de grafeno y además para realizar una comparación con el espectro obtenido anteriormente del grafito como comparación.

Se corrieron dos muestras, primero el producto obtenido a partir del primer experimento con el método de Hummers y posteriormente la muestra de grafito. Se obtuvieron por lo tanto dos gráficas. Ambas gráficas se muestran en la figura 33.

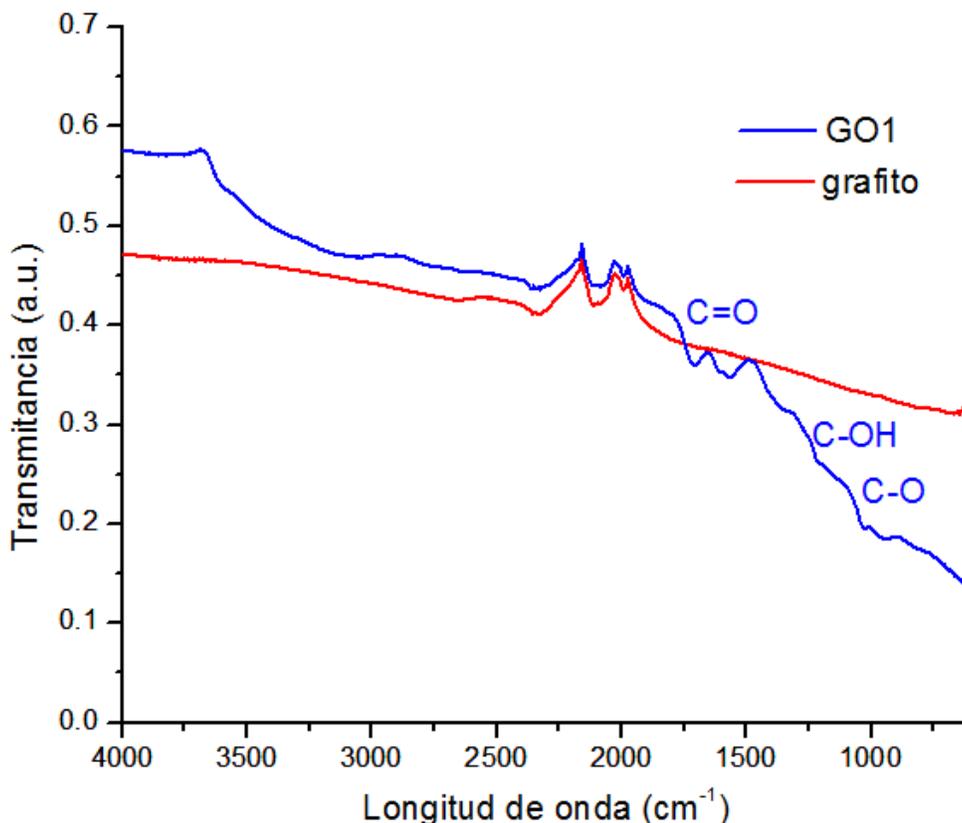


Figura 33. Espectro de FTIR de la muestra de grafito (rojo) y de la muestra de GO del primer experimento (azul).

Observando ambas gráficas, se puede apreciar las ondas que aparecen en el óxido de grafeno y que no se encontraban en el grafito, estas corresponden a los nuevos grupos funcionales que se encuentran en la muestra.

Las bandas de absorción características para el óxido de grafeno son: grupo

carbonilo de alargamiento (C=O) a 1720 cm^{-1} aproximadamente, C-OH vibraciones de alargamiento a 1224 cm^{-1} aproximadamente y C-O vibraciones de alargamiento a alrededor de 1050 cm^{-1} [49]. Estas bandas si pueden observarse en la muestra, por lo que se puede confirmar que la muestra se oxidó como se esperaba.

También se llevó a cabo una caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para observar la morfología de la muestra, las imágenes obtenidas se presentan a continuación:

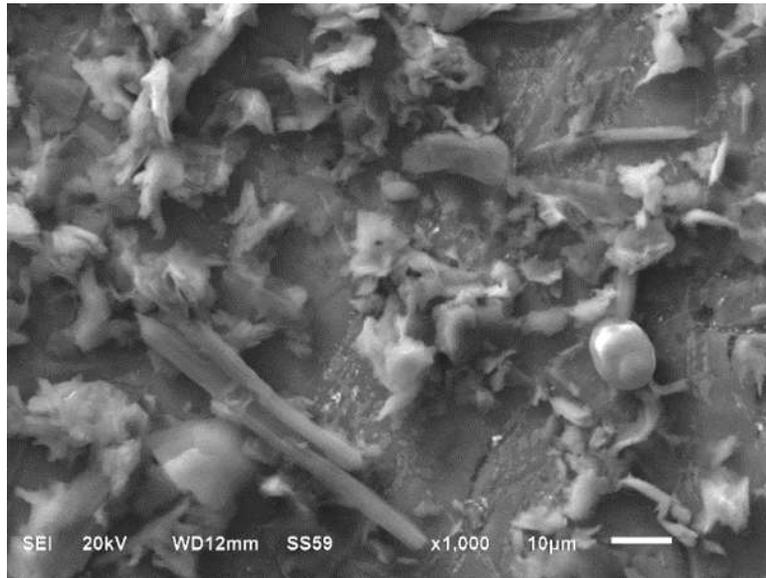


Figura 34. Imágenes del óxido de grafeno (GO1) obtenida con el MEB (ampliación x1000).

En las imágenes de la figura 35 se puede notar una morfología en capas y a diferencia de la estructura laminar ordenada del grafito, las capas que se observan en la muestra de GO1 se encuentran desordenadas, por lo tanto se puede deducir que efectivamente las láminas del grafito fueron separadas.

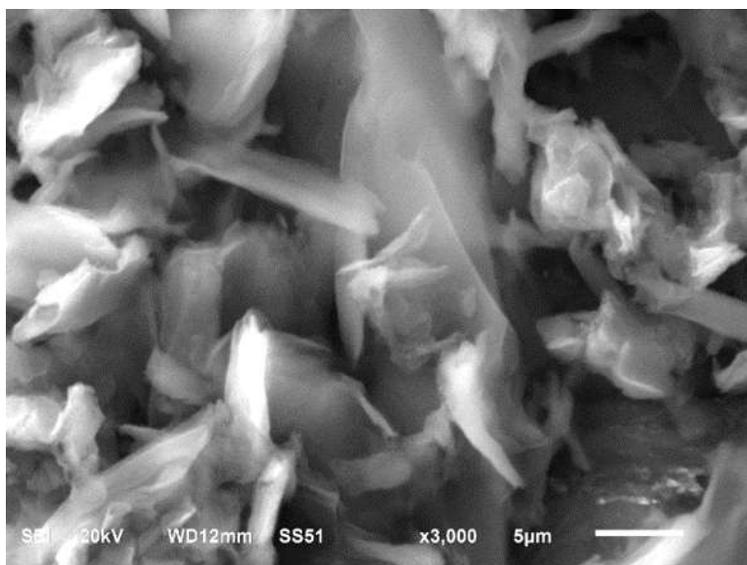


Figura 35. Imágenes del óxido de grafeno (GO1) obtenida con el MEB (ampliación x3000).

9.4 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO (GO2)

Se realizó otro experimento para la síntesis de óxido de grafeno por el método Hummers, con algunas modificaciones al procedimiento que se siguió en la síntesis del GO del experimento 1 (GO1).

En este caso se utilizó 1 g de grafito y se mezcló con 0.5 g de nitrato de sodio (NaNO_3 , 99 %, Meyer) y con 48 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , 95-98%, Indeq) en un vaso de precipitado. Esta mezcla se colocó dentro del equipo de ultrasonido y se sonicó durante 5 minutos, manteniendo la temperatura del agua dentro del ultrasonido a 10 °C aproximadamente.

Posteriormente a la sonicación, se le añadió lentamente a la mezcla, 3 g de permanganato de potasio (KMnO_4 , 99.5 %, Meyer) y se realizó otra sonicación, por 2 horas y manteniendo la temperatura a aproximadamente 5 °C.

Una vez concluida la sonicación, se elevó la temperatura lentamente hasta 35 °C y se realizó una agitación magnética por 30 minutos manteniendo esa temperatura. Luego se añadieron 46 ml de agua desionizada a cuenta gotas y

dentro de una campana extractora, y se elevó la temperatura a 98 °C. Además, manteniendo la temperatura de 98 °C, se realizó una agitación por 30 minutos. Para evitar que se evaporara el producto, se empleó un refrigerante por el que circula agua fría, como se observa en la figura 36.

Posteriormente se añadió a la muestra 140 ml de agua desionizada y 3.5 ml de peróxido de hidrógeno al 30% en volumen (H_2O_2 , Alyt). La solución adquirió un color café-negro.

Para concluir, se realizaron varios procesos de centrifugación por 5 minutos a 3000 rpm, con lavados de agua destilada a 70°C y ácido clorhídrico (HCl al 5 % en volumen).



Figura 36. Configuración empleada para calentar la mezcla a 98°C.

En este caso se obtuvieron dos muestras diferentes con el objetivo de comparar la variación de la composición de la muestra con los lavados que se realizaron. Por lo tanto, la primera muestra se obtuvo después de realizar 2 lavados, uno con la solución de ácido clorhídrico y uno con agua destilada. A esta muestra de óxido de grafeno se le llamó GO2.

La segunda muestra obtenida a partir de este experimento se obtuvo después de realizar 2 lavados con la solución de ácido clorhídrico y 3 lavados con agua destilada a 70 °C, a esta muestra de óxido de grafeno se le llamó GO3.

La muestra obtenida por el método Hummers en el experimento 2 también se corrió en el equipo de difracción de Rayos X. A esta muestra (GO2) sólo se le hicieron dos lavados, uno en solución ácida y el otro con agua destilada.

En este caso la prueba se corrió en un rango de 2θ de 5° a 40°, con un incremento de 0.4 en el ángulo de lectura, cada 0.3 segundos. En la figura 37 se muestra el patrón de difracción obtenido.

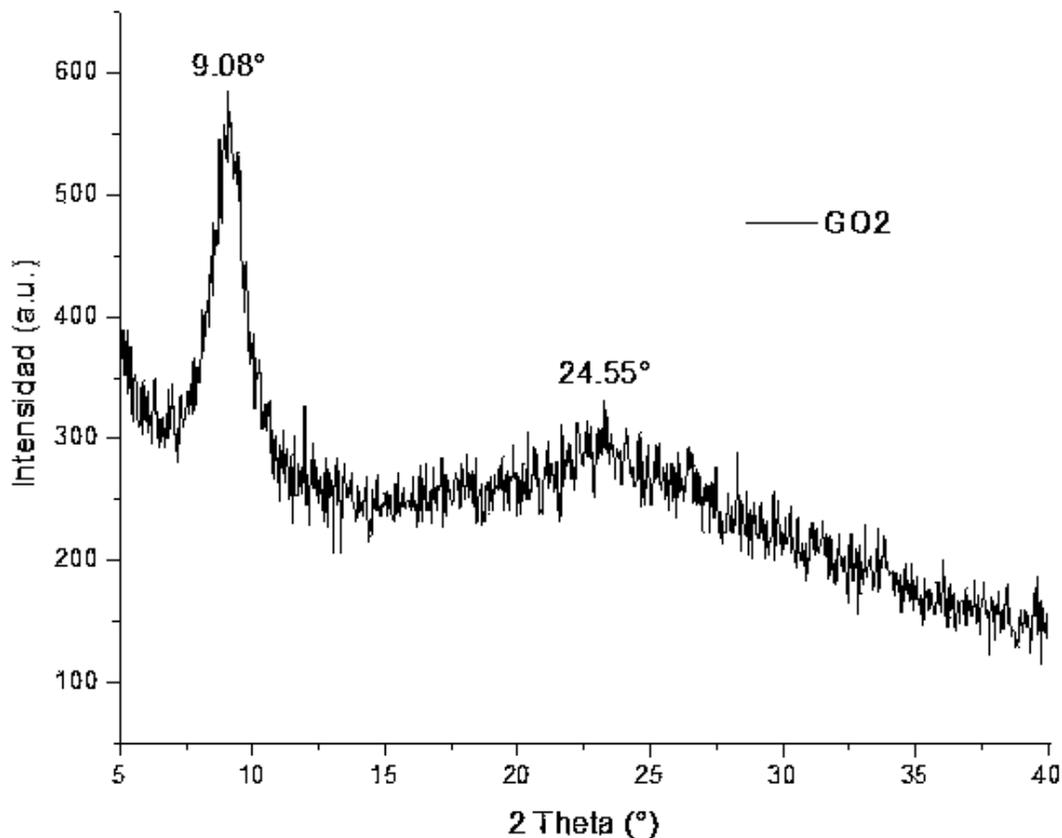


Figura 37. Patrón de DRX caracterizado del óxido de grafeno (GO2).

Analizando el patrón, se puede observar que existe una diferencia significativa con el patrón del experimento 1, lo que da a entender que las modificaciones que se hicieron en el procedimiento son de gran importancia para el óxido de

grafeno resultante.

Como se puede ver en la gráfica, el pico más alto se encuentra alrededor de $2\theta = 9^\circ$. Esto es similar a los resultados obtenidos en otras investigaciones [29]. Sin embargo en la mayoría de los casos el pico más alto en una muestra de óxido de grafeno se encuentra cercano a $2\theta = 10$ [44,87,45]. Como se verá más adelante, la muestra que se obtuvo después de 5 lavados (GO3), tiene el pico más alto desplazado hacia a la derecha, comparado con la que solo tuvo dos lavados (GO2).

En esta muestra también se encuentra presente un pico ancho a alrededor de $2\theta = 24^\circ$, lo cual como se mencionó anteriormente podría ser material amorfo, u óxido de grafeno reducido [49].

La segunda muestra de óxido de grafeno obtenida por el método Hummers en el experimento 2 es el GO3. A esta muestra se le realizaron 5 lavados, 2 con solución ácida y 3 con agua destilada a 70°C .

Esta prueba se corrió en un rango de 2θ de 5° a 80° , con un incremento de 0.4 en el ángulo de lectura, cada 0.3 segundos. En la figura 38 se muestra el patrón de difracción obtenido.

Como se puede observar en la gráfica, y realizando una comparación con las dos muestras caracterizadas anteriormente, existe una diferencia considerable entre los tres patrones de difracción.

En este patrón, se puede notar como el pico más alto, que se había visto en la muestra GO2 a un ángulo aproximado de $2\theta = 9$, se desplazó a la derecha y ahora se encuentra cercano a $2\theta = 10^\circ$, lo cual es más cercano a los valores reportados en otros trabajos [29,45,49,93]. También es notorio que sigue estando presente el pico a alrededor de $2\theta = 24^\circ$, lo cual podría ser material amorfo, u óxido de grafeno reducido.

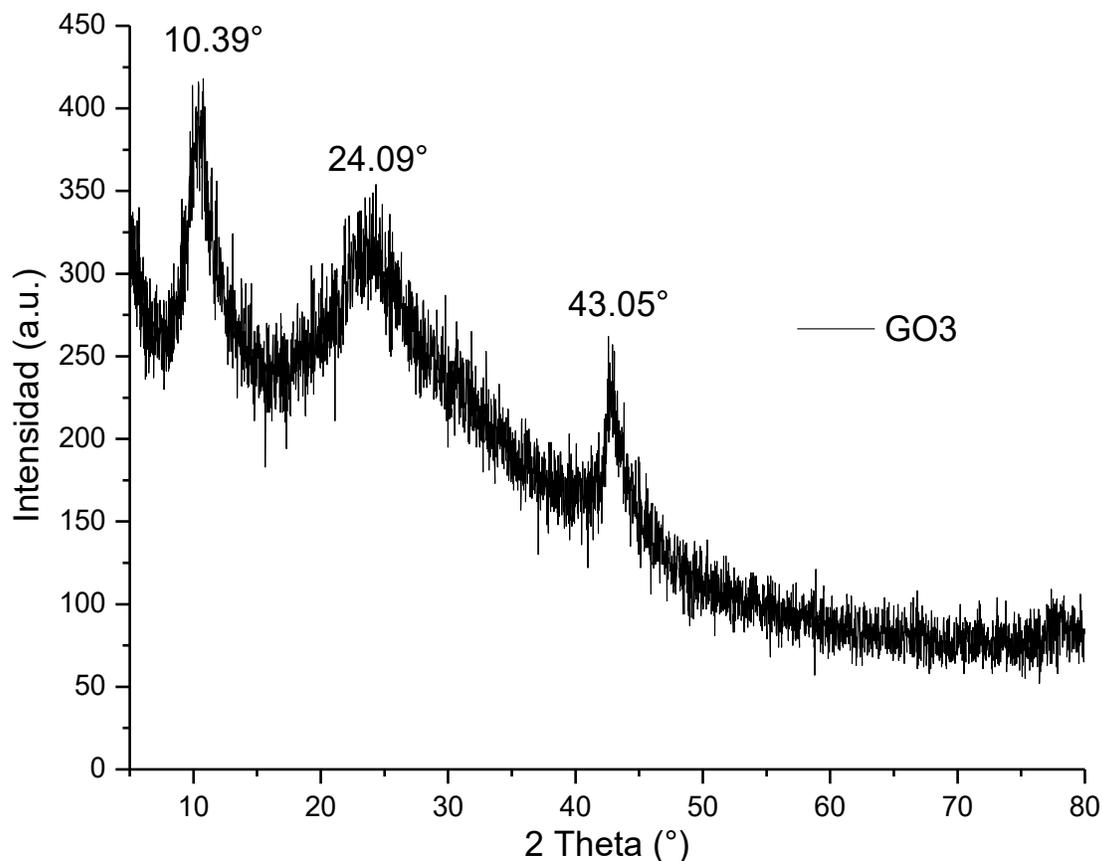


Figura 38. Patrón de DRX del óxido de grafeno (GO3).

Además se puede observar un pico a aproximadamente $2\theta = 43^\circ$ que según la bibliografía, podría corresponder a la banda turboestrática de materiales de carbono desordenados [94], es decir, grafito turboestrático, que no tiene un orden de apilamiento entre las capas adyacentes. Esta falta de orden provoca una interacción débil entre los planos adyacentes, por lo que el grafito turboestrático puede ser considerado como grafito 2-D en una primera aproximación [95].

De igual manera que con las muestras anteriores, el GO2 fue observado empleando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), las imágenes obtenidas por el Microscopio se presentan a continuación:

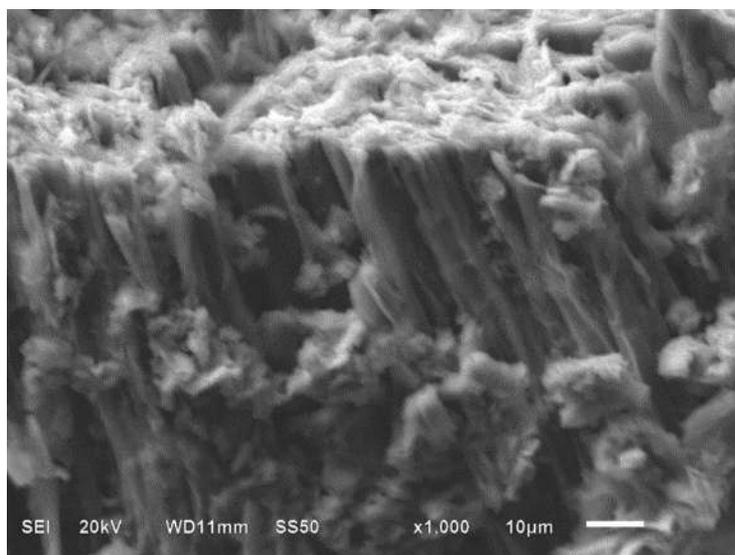


Figura 39. Imágenes del óxido de grafeno (GO2) obtenida con el MEB (ampliación x100).

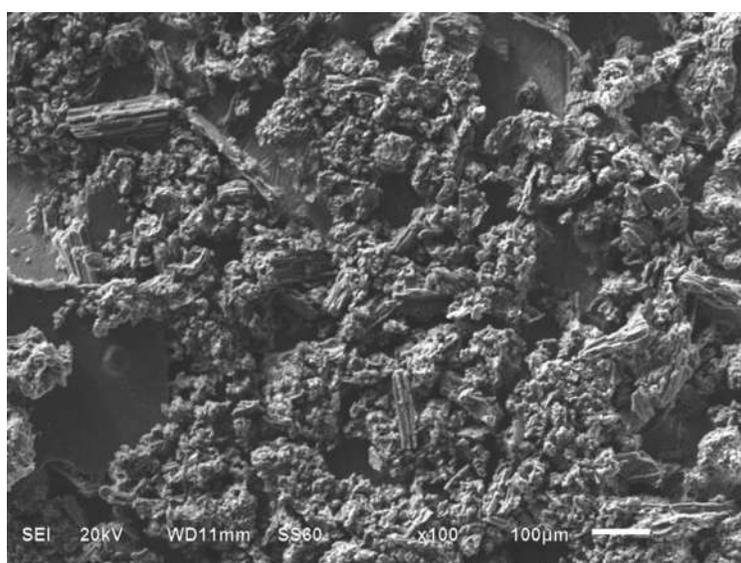


Figura 40. Imágenes del óxido de grafeno (GO2) obtenida con el MEB (ampliación x1000).

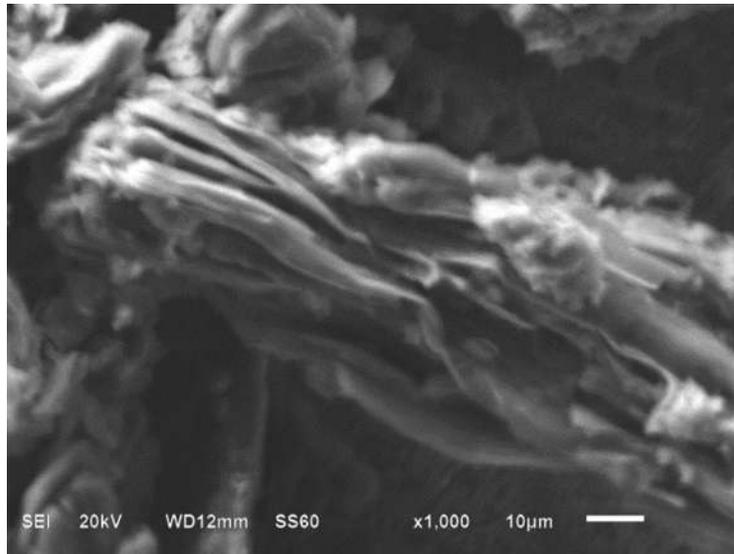


Figura 41. Imágenes del óxido de grafeno (GO2) obtenida con el MEB (ampliación x1000).

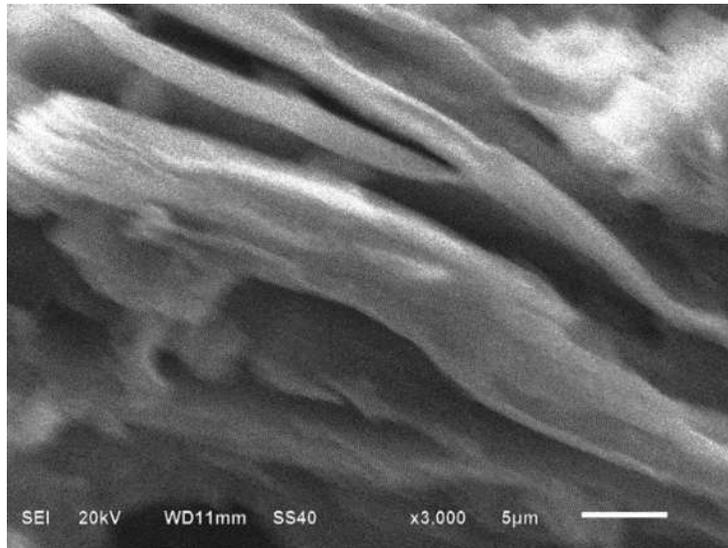


Figura 42. Imágenes del óxido de grafeno (GO2) obtenida con el MEB (ampliación x3000).

En las imágenes de las figuras 40 y 41 se observa una estructura en capas. En esta muestra en particular, dichas capas se muestran agrupadas, es decir, no se observa una separación considerable entre ellas. Se podría lograr una mayor separación de las capas de óxido de grafeno en esta muestra en particular si se realiza otro periodo de sonicación.

9.5 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO (GO4)

La cantidad de óxido de grafeno que quedó de los experimentos previos no era suficiente para realizar la síntesis de otros compósitos, por lo tanto fue necesario obtener más óxido de grafeno empleando nuevamente el método Hummers.

El procedimiento fue prácticamente el mismo y de nuevo se empleó 1 g de grafito como precursor. En esta ocasión, se tomó especial cuidado en las temperaturas y en los tiempos de cada etapa del procedimiento, particularmente al momento de añadir los 3 g de permanganato de potasio (KMnO_4 , 99.5 %, Meyer) mientras se realiza una sonicación por 2 horas a 5 °C como se puede observar en la figura 43, y también cuando se eleva la temperatura a 98 °C después de añadir 46 ml de agua desionizada a cuenta gotas dentro de la campana extractora.



Figura 43. Configuración empleada en la sonicación de la muestra para mantener la temperatura a 5 °C.

Al igual que con las muestras anteriores de óxido de grafeno, se realizó una caracterización de la muestra GO4 por Difracción de Rayos X. La prueba se corrió en un rango de 2θ de 5° a 80°, con un incremento de 0.4 en el ángulo de lectura, cada 0.3 segundos. El patrón de difracción obtenido se muestra en la figura 44.

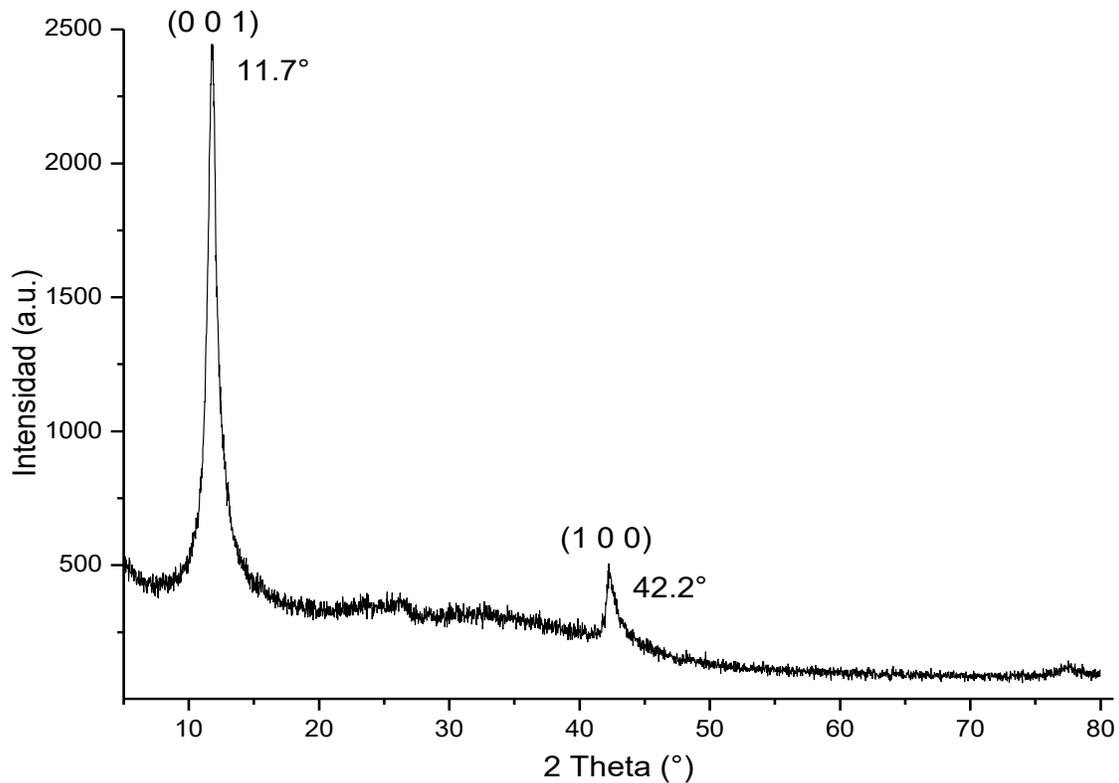


Figura 44. Patrón de DRX del óxido de grafeno reducido (rGO).

Como se puede ver en el patrón de difracción, el pico más alto se encuentra alrededor de $2\theta = 11.7^\circ$, lo cual contrasta con la muestra obtenida y caracterizada anteriormente (GO3), cuyo pico más alto se encontraba alrededor de $2\theta = 9^\circ$. El resultado obtenido con la muestra de GO4 es similar a patrones obtenidos en otros trabajos en donde se sintetiza óxido de grafeno [44,45,87,92,96].

Al igual que con los óxidos de grafeno obtenidos anteriormente, la muestra de GO4 fue observada empleando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), las imágenes obtenidas empleando este equipo se presentan a continuación:

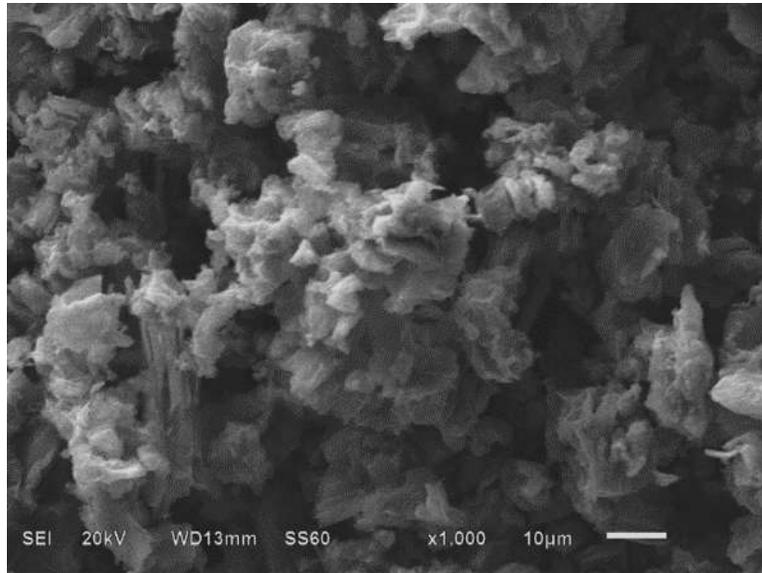


Figura 45. Imagen de la muestra GO4 obtenida con el MEB (ampliación x1000).

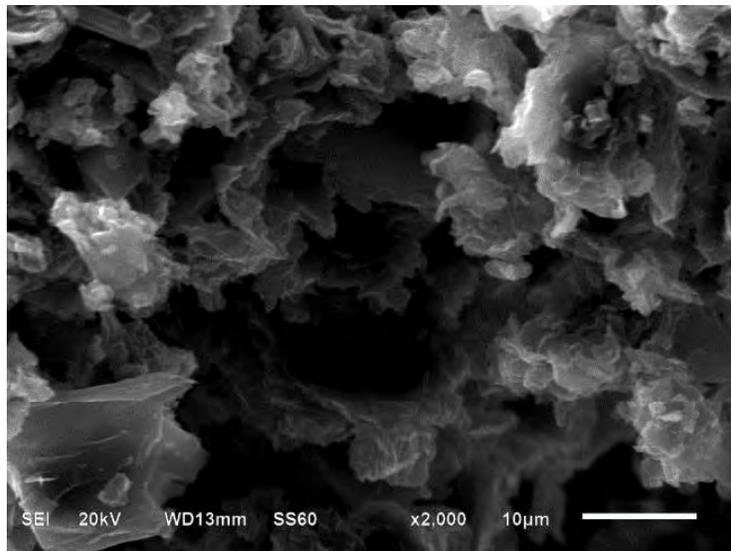


Figura 46. Imagen de la muestra GO4 obtenida con el MEB (ampliación x2000).

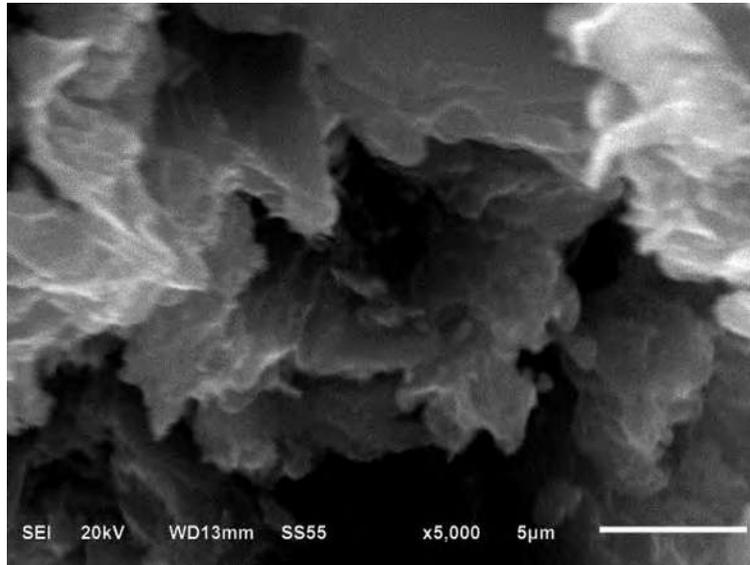


Figura 47. Imagen de la muestra GO4 obtenida con el MEB (ampliación x5000).

De las imágenes obtenidas se puede decir que el óxido de grafeno obtenido tiene una morfología laminar plana, como se puede observar sobre todo en la figura 47. Al presentar defectos, se muestra arrugado y no liso, pero se puede notar su estructura en capas. Estas imágenes son comparables a las obtenidas en otras investigaciones [49,55,56,97,98].

La diferencia con el grafito precursor es notable, se trata de una estructura completamente diferente. Una imagen del grafito precursor obtenida con el MEB se muestra en la figura 43. El grafito presenta una estructura en capas más organizada como puede observarse, esto se debe a que el grafito está conformado por capas de átomos de carbono enlazados, es decir, de capas de grafeno. Las capas de grafeno se apilan una sobre otra para formar una estructura ordenada de grafito.

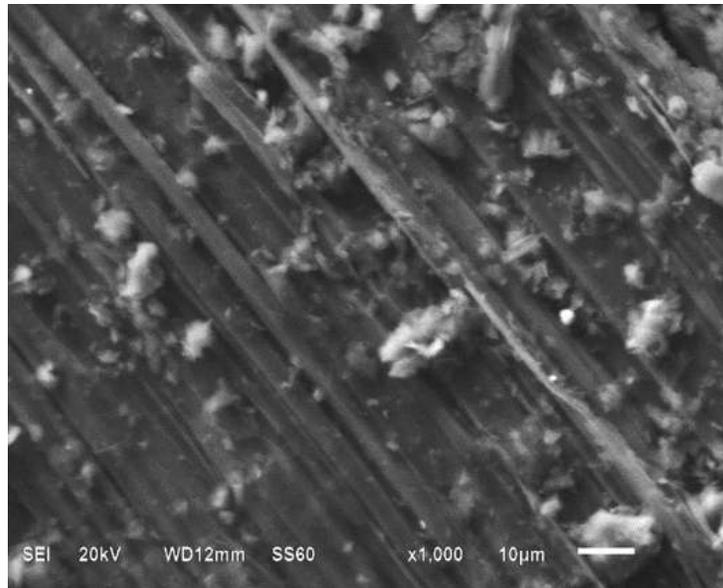


Figura 48. Imagen del grafito precursor obtenida con el MEB, (ampliación x1000).

También se realizó Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), para confirmar que la muestra de óxido de grafeno obtenida (GO4) es muy similar al óxido de grafeno obtenido anteriormente. La gráfica comparativa se presenta en la figura 49.

Como puede observarse en los espectros, ambas muestras son muy similares en cuanto a la presencia de los grupos funcionales característicos del óxido de grafeno, los cuales son el grupo carbonilo (C=O) a 1720 cm^{-1} aproximadamente, hidroxilo (C-OH) a 1224 cm^{-1} aproximadamente y epoxi (C-O) a alrededor de 1050 cm^{-1} .

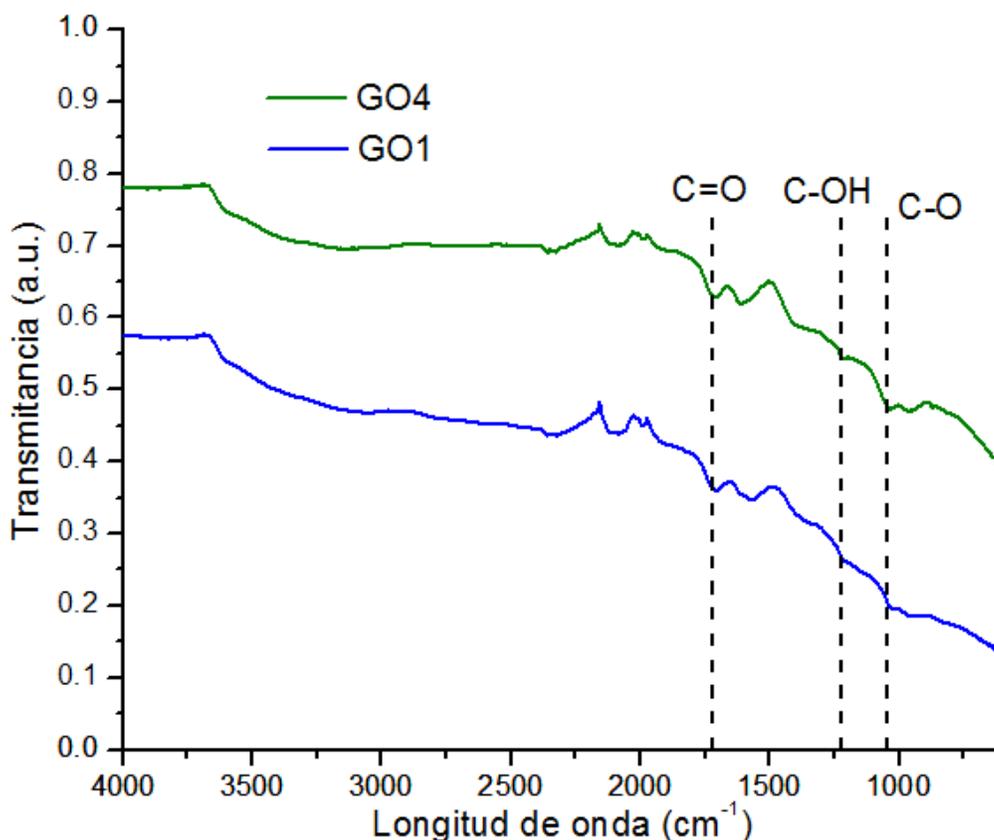


Figura 49. Espectro de FTIR la muestra de GO4 (verde) y de la muestra de GO del primer experimento (azul).

9.6 REDUCCIÓN DE ÓXIDO DE GRAFENO

9.6.1 Reducción con ácido ascórbico

El método utilizado para la reducción del óxido de grafeno obtenido fue la reducción con ácido ascórbico, la cual, como se ha demostrado, es una alternativa verde y efectiva al uso de la hidracina y otros agentes reductores agresivos que pueden introducir defectos a la película de óxido de grafeno reducido [99].

Para este procedimiento se utilizaron 250 mg de ácido ascórbico, 25 mg de GO y 250 mL de agua destilada. Estas sustancias fueron mezcladas en un vaso de precipitados y se realizó una agitación vigorosa por 72 horas a temperatura ambiente, siguiendo el procedimiento descrito en un trabajo [48] y escalando las cantidades para obtener el doble de producto. En la figura 50 se puede

observar la solución con el óxido de grafeno y el ácido ascórbico, durante el proceso de reducción.



Figura 50. Proceso de reducción de óxido de grafeno empleando ácido ascórbico.

El producto obtenido a partir de la reducción con ácido ascórbico es un polvo negro, en apariencia muy similar al óxido de grafeno antes de la reducción. A este óxido de grafeno reducido se le llamó “rGO”.

Para confirmar que efectivamente se redujo la muestra de GO4 se realizó una caracterización de la misma por Difracción de Rayos X (DRX) y por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

La prueba de DRX se corrió en un rango de 2θ de 5° a 60° , con un incremento de 0.4 en el ángulo de lectura, cada 0.3 segundos. El patrón de difracción de rayos X obtenido se observa en la figura 51.

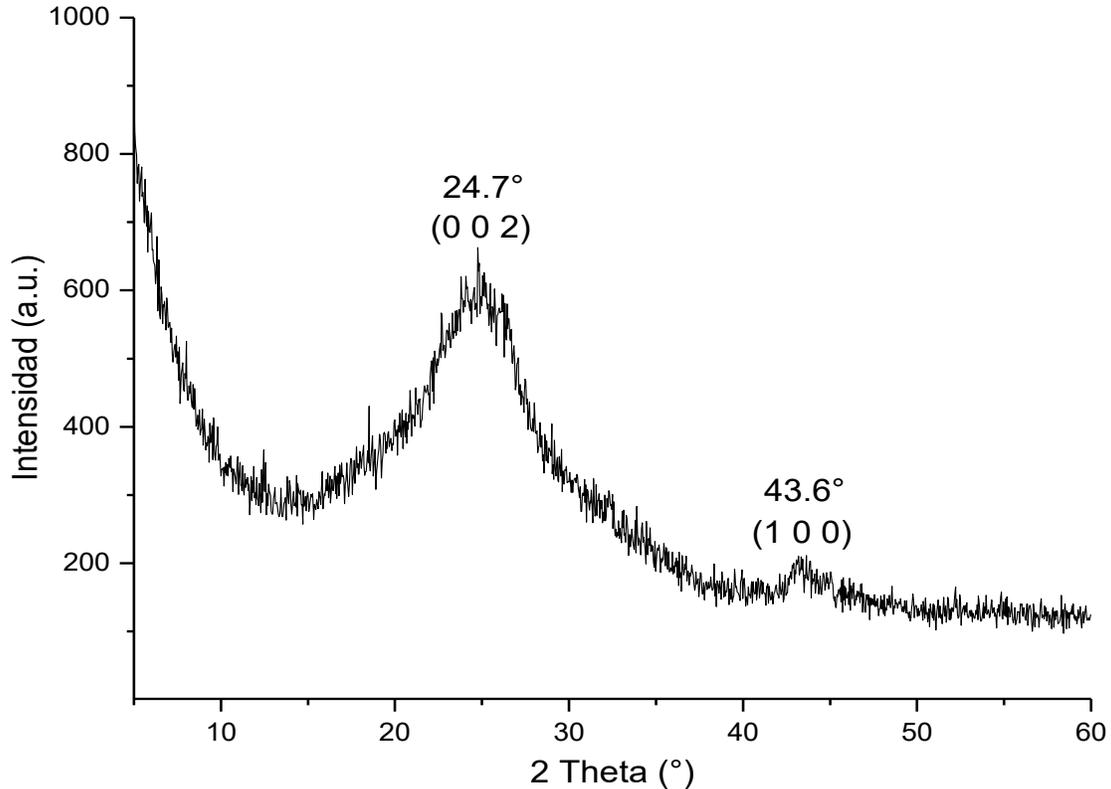


Figura 51. Patrón de DRX del óxido de grafeno reducido (rGO).

En la gráfica obtenida en el equipo de DRX, se pueden observar dos picos anchos, el más alto a $2\theta = 24.7^\circ$ y el otro más pequeño a $2\theta = 43.6^\circ$. Estos resultados son congruentes con los que se presentan en la literatura para síntesis y reducción de óxido de grafeno, en donde se reduce empleando diferentes sustancias y métodos [43,45,84,92]. Por lo tanto el patrón de DRX indica que el óxido de grafeno se redujo satisfactoriamente.

Si se realiza una comparación entre los patrones de difracción del óxido de grafeno previo a la reducción y el óxido de grafeno reducido empleando ácido ascórbico la diferencia es evidente, esta comparación se presenta en la figura 52. El pico característico del óxido de grafeno que se encuentra a alrededor de $2\theta = 10^\circ$ ha desaparecido completamente y ahora se observa un pico a $2\theta = 24.7^\circ$ que es el característico del óxido de grafeno reducido. Además el pico que se encontraba en $2\theta = 42.2^\circ$ disminuyó en intensidad pero sigue estando presente. Lo cual como se había visto anteriormente indica la presencia de grafito turboestrático o grafito que no tiene un orden de apilamiento entre las capas adyacentes.

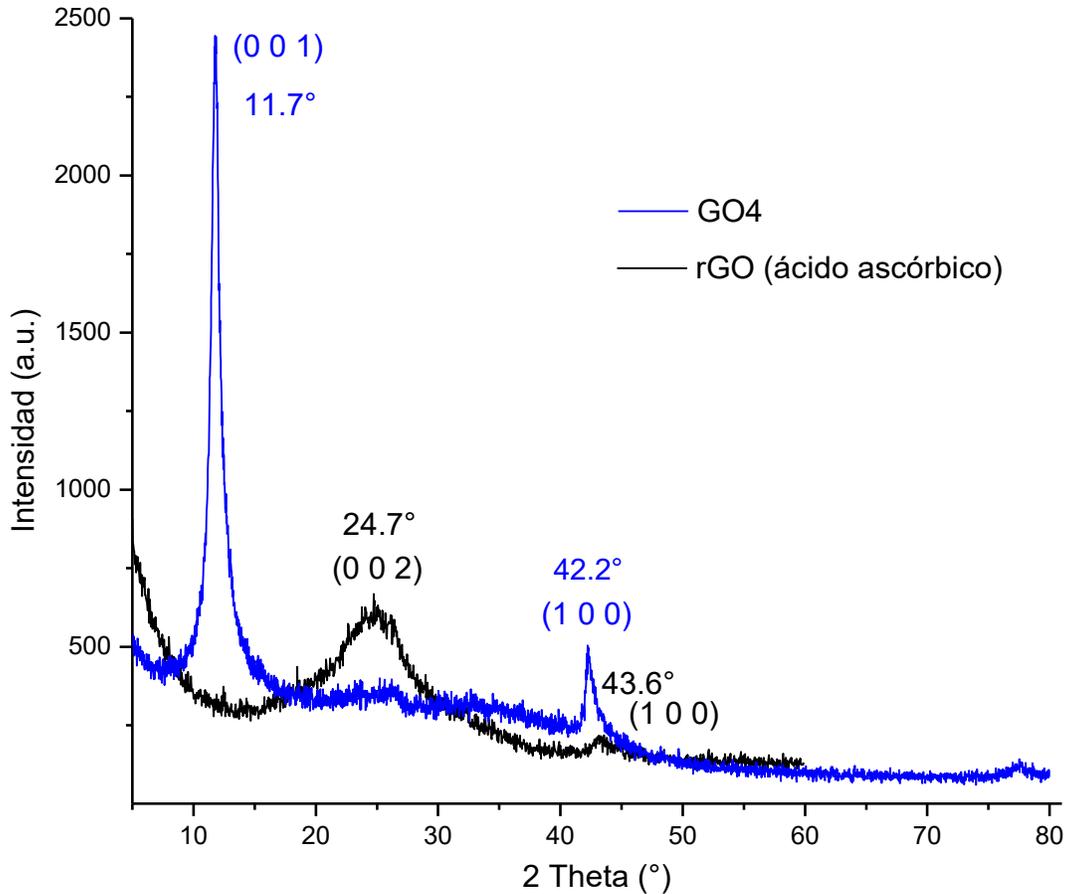


Figura 52. Comparación de patrones de DRX del óxido de grafeno, antes (azul) y después de la reducción con ácido ascórbico (negro).

En cuanto a los resultados obtenidos de la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), se obtuvo un espectro para rGO se comparó con el de la muestra de óxido de grafeno antes de la reducción (GO4). La gráfica que compara ambos espectros se presenta en la figura 53.

Las bandas de absorción características para el óxido de grafeno son: grupo carbonilo de alargamiento (C=O) a 1720 cm^{-1} aproximadamente, C-OH vibraciones de alargamiento a 1224 cm^{-1} aproximadamente y C-O vibraciones de alargamiento a alrededor de 1050 cm^{-1} [49].

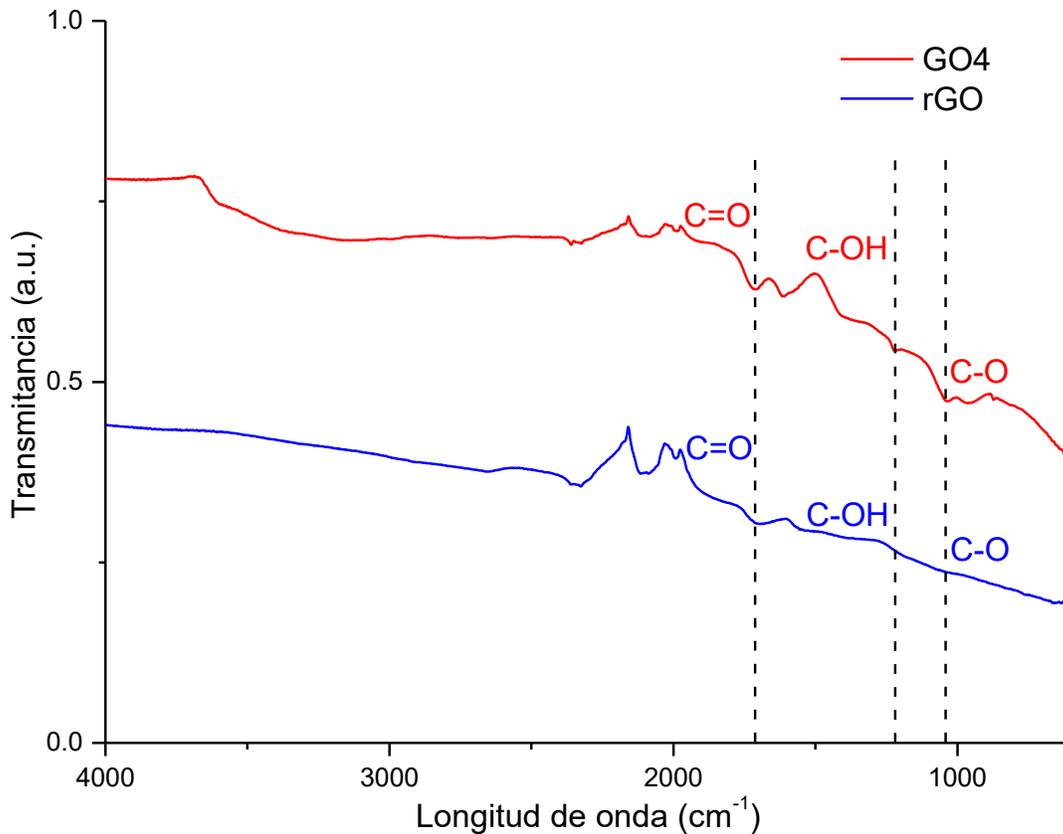


Figura 53. Espectro de FTIR la muestra de grafito (rojo) y de la muestra de GO del primer experimento (azul).

Como puede observarse en la gráfica, el rGO muestra una reducción en los grupos funcionales oxigenados representada como una disminución de las bandas de absorción. Por lo tanto se demuestra que el óxido de grafeno (GO4) fue reducido efectivamente.

De igual manera que con el óxido de grafeno, se realizó una caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para observar la morfología de la muestra de óxido de grafeno reducido. A continuación se muestran las imágenes obtenidas con este equipo:

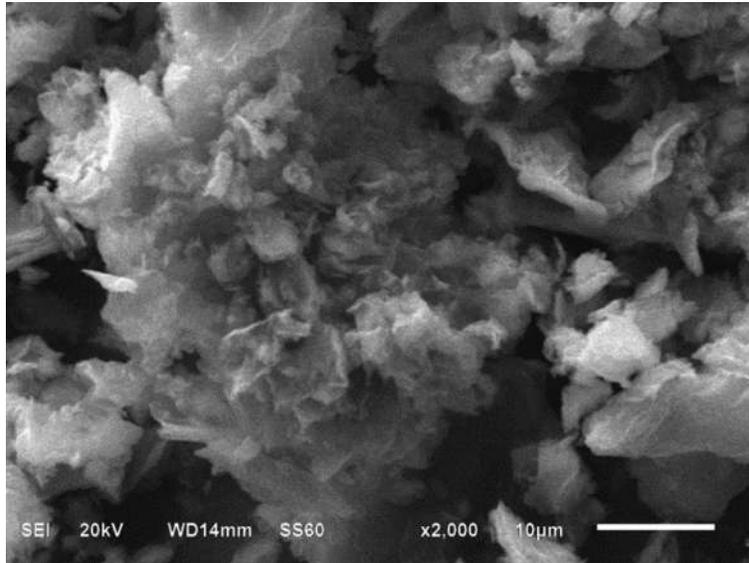


Figura 54. Imagen de la muestra rGO obtenida con el MEB (ampliación x2000).

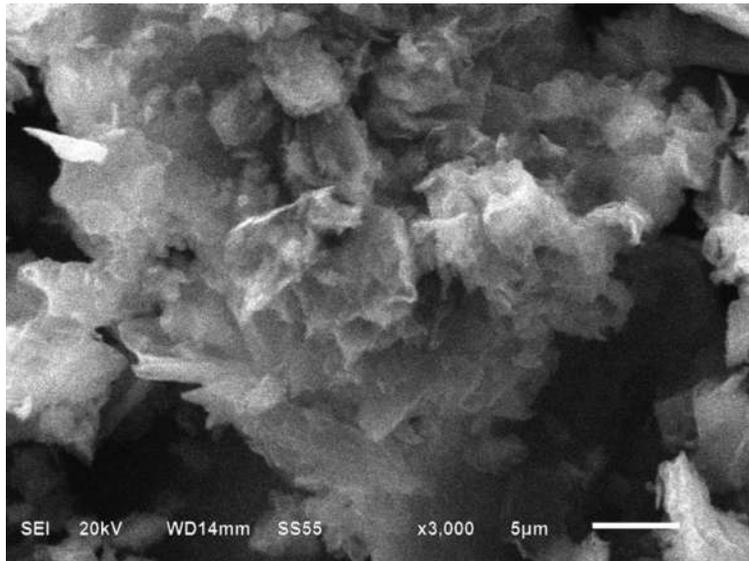


Figura 55. Imagen de la muestra rGO obtenida con el MEB (ampliación x3000).

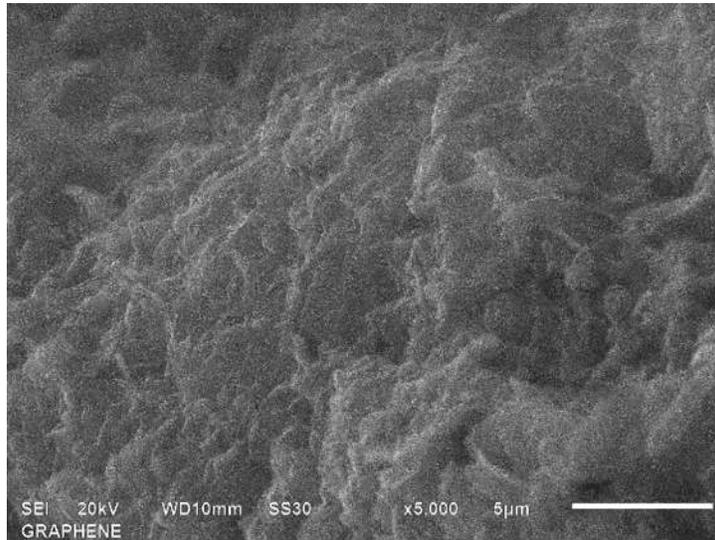


Figura 56. Imagen de la muestra rGO obtenida con el MEB (ampliación x5000).

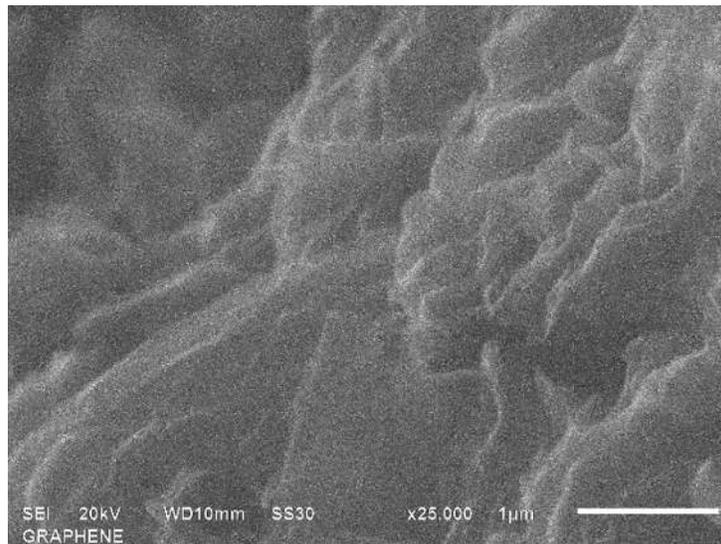


Figura 57. Imagen de la muestra rGO obtenida con el MEB (ampliación x25000).

En las imágenes obtenidas con el MEB, se observa que el rGO presenta diferencias con el GO4, siguen siendo visibles las capas propias del grafeno, pero con una mayor desorganización. Ha sido descrito como un sólido desordenado con una morfología ondulada [49]. Estas imágenes son similares a las presentadas en otros trabajos [37,49,92,100].

9.6.2 Reducción de óxido de grafeno con sulfato de hidracina

El óxido de grafeno también fue reducido con sulfato de hidracina con la finalidad de comparar el producto obtenido con el rGO obtenido con ácido ascórbico. El sulfato de hidracina comercial empleado en la reducción se muestra en la figura 58.



Figura 58. Sulfato de hidracina de la compañía J.T. Baker.

El procedimiento de reducción consistió en agregar 0.5 g de óxido de grafeno (GO) a 170 ml de agua destilada en un vaso de precipitado, siguiendo el método especificado en una investigación [101]. Posteriormente se llevó a cabo una sonicación por 2 horas en el equipo de ultrasonido para dispersar el óxido de grafeno.

Después de la sonicación, se agregaron 450 mg de sulfato de hidracina y se incrementó la temperatura de la solución a 75 °C aproximadamente empleando una parrilla de calentamiento y se mantuvo a esa temperatura con constante agitación por 24 horas.

El sulfato de hidracina es una sustancia tóxica, por lo tanto se colocó la solución en una campana de extracción y además, se empleó un matraz de tres bocas y un recirculador o refrigerante para condensar los vapores generados por la reacción. En la figura 59 se puede observar el matraz de tres

bocas que contiene la solución con el óxido de grafeno y el sulfato de hidracina, y la configuración empleada durante el proceso de reducción.

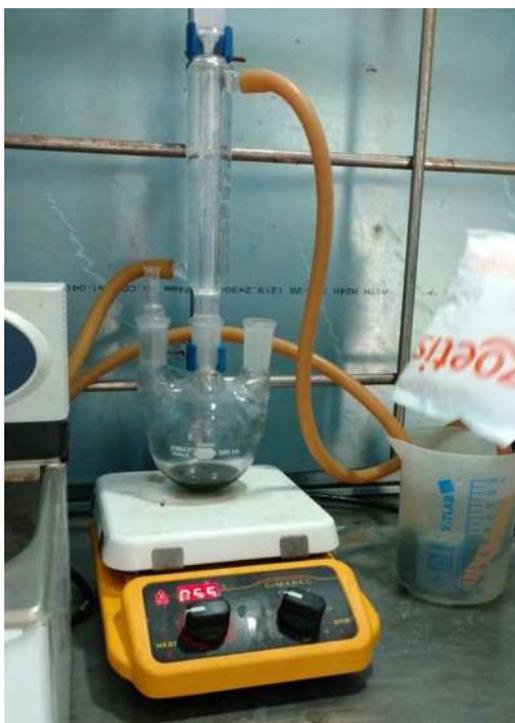


Figura 59. Configuración empleada para la reducción de óxido de grafeno empleando sulfato de hidracina.

De forma similar a la reducción con ácido ascórbico, el producto de la reducción de óxido de grafeno con sulfato de hidracina es un polvo negro. Además, también se realizó una caracterización del producto obtenido para confirmar que se redujo el óxido de grafeno y para realizar una comparación con el rGO que se obtuvo con el ácido ascórbico. Los métodos de caracterización utilizados fueron Difracción de Rayos X (DRX) y Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

La prueba de DRX se corrió en un rango de 2θ de 5° a 60° , con un incremento de 0.4 en el ángulo de lectura, cada 0.3 segundos. El patrón de difracción de rayos X obtenido se observa en la figura 60.

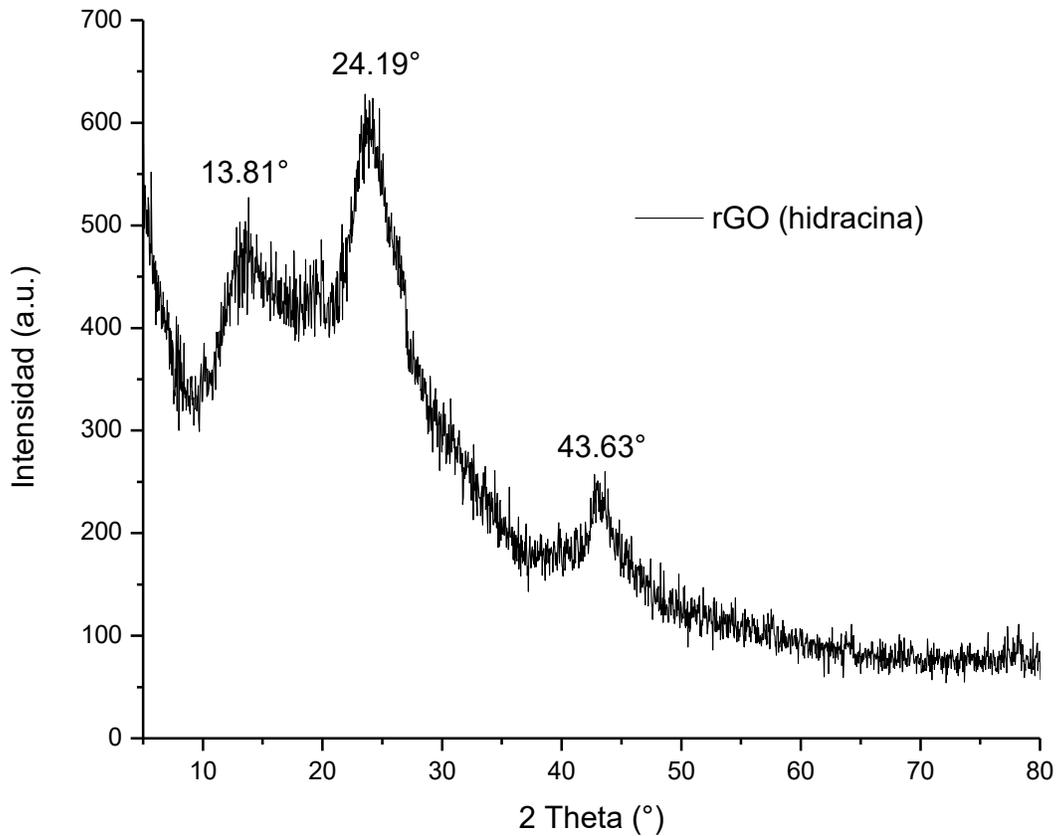


Figura 60. Patrón de DRX del óxido de grafeno reducido con sulfato de hidracina.

En la gráfica obtenida para esta muestra, son notables tres picos, el más alto a un ángulo de $2\theta = 24.19^\circ$, y otros dos más pequeño a $2\theta = 43.62^\circ$ y a $2\theta = 13.81^\circ$.

Al realizar una comparación con el patrón de difracción obtenido del óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico, se pueden notar ciertas similitudes. La gráfica comparativa entre ambos patrones de DRX se presenta en la figura 61.

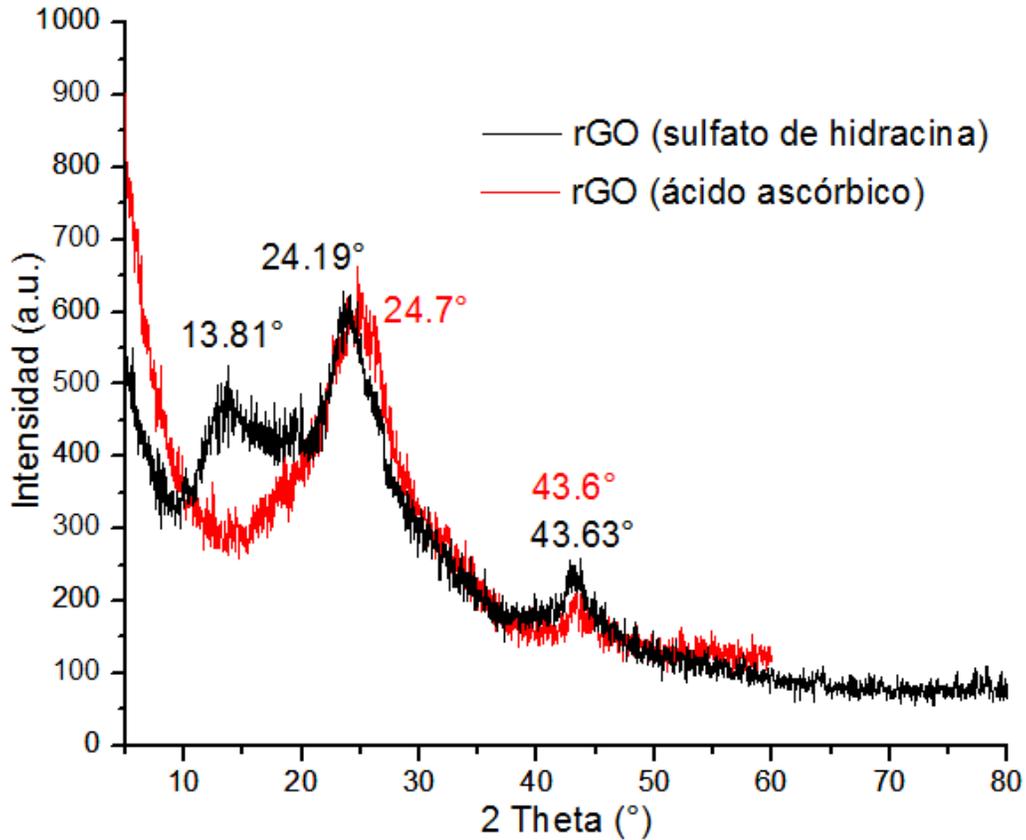


Figura 61. Comparación de patrones de DRX entre el rGO con sulfato de hidracina y el rGO con ácido ascórbico.

En ambos patrones se observa un pico a alrededor de $2\theta = 24^\circ$ que como se ha visto es el pico característico del óxido de grafeno reducido [43,84,92]. Además, en las dos gráficas está presente un pico a $2\theta = 43.6^\circ$ indicando la presencia de grafito turboestrático.

La diferencia más sobresaliente entre ambas gráficas es el pico $2\theta = 13.81^\circ$ en el patrón del óxido de grafeno reducido con sulfato de hidracina. Este pico es probablemente óxido de grafeno que no se redujo adecuadamente y que anteriormente se encontraba en $2\theta = 11.7^\circ$ en el patrón del GO4. En el patrón del DRX del rGO reducido con ácido ascórbico no se observa este pico, por lo tanto la reducción con esta sustancia fue más efectiva.

También se realizó Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) a la muestra de rGO reducido con sulfato de hidracina para analizar la reducción de los grupos funcionales oxigenados. Una comparación entre el óxido de grafeno original (GO4) y los dos rGO obtenidos se muestra en la figura 62.

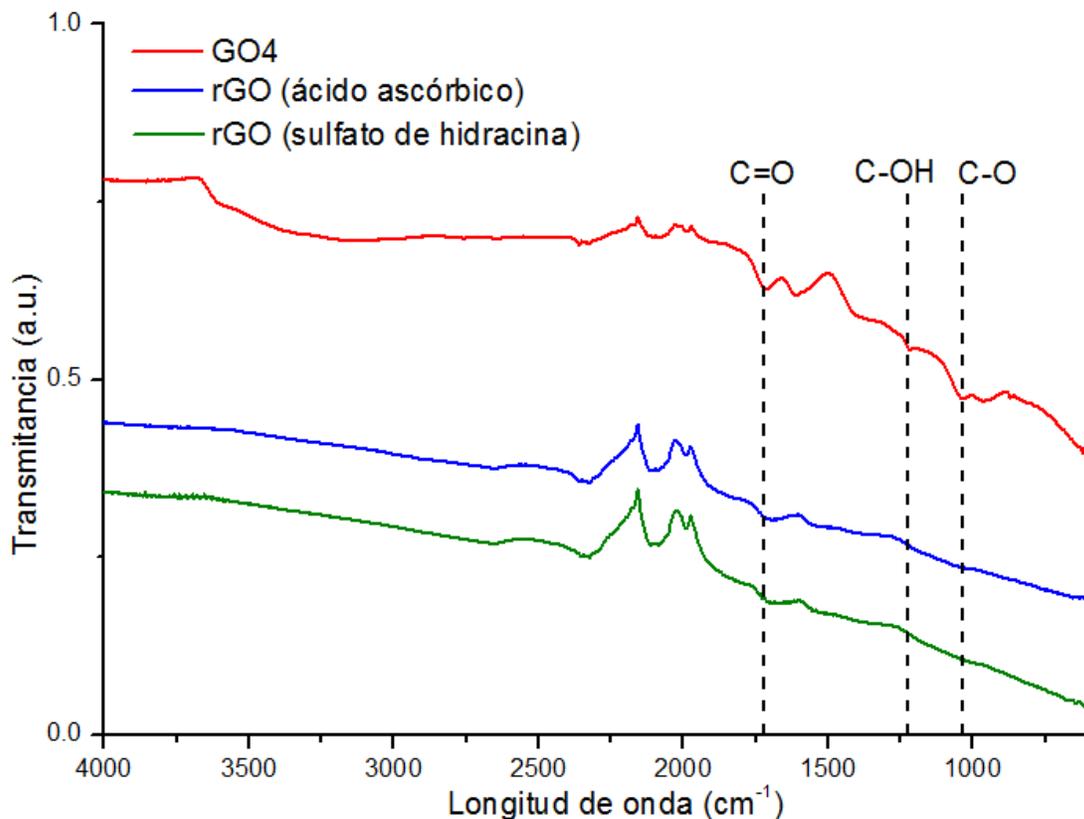


Figura 62. Comparación de espectros de FTIR de GO4 y rGO con ácido ascórbico y con sulfato de hidracina.

Como se puede observar en la gráfica, tanto en el espectro del rGO reducido con ácido ascórbico como en el reducido con sulfato de hidracina, es notable una disminución de los grupos funcionales oxigenados, que son el grupo carbonilo (C=O) a 1720 cm^{-1} aproximadamente, hidroxilo (C-OH) a 1224 cm^{-1} aproximadamente y epoxi (C-O) a alrededor de 1050 cm^{-1} . Ambos espectros son bastante similares, lo que contrasta con lo que se observa en los patrones de DRX, en donde se presentan diferencias evidentes. El espectro de FTIR del rGO reducido con sulfato de hidracina confirma la reducción efectiva del óxido de grafeno.

Una diferencia entre ambos métodos de reducción del óxido de grafeno que no muestra la caracterización fisicoquímica de las sustancias radica en la toxicidad del sulfato de hidracina. El ácido ascórbico resulta entonces una alternativa ecológica a la hidracina ya que no es tóxico y además en el proceso de reducción no se requiere incrementar la temperatura de la mezcla.

Como se puede observar en los resultados de la caracterización, ambas sustancias reducen efectivamente el óxido de grafeno, presentando espectros de FTIR muy similares y con reducción de los grupos carbonilo (C=O), hidroxilo (C-OH) y epoxi (C-O). Los patrones de DRX también resultaron similares, con la diferencia de en el patrón del rGO reducido con sulfato de hidracina se observa un pico que indica probablemente que aún existe óxido de grafeno sin reducir.

Tomando en cuenta las similitudes de ambos métodos en cuanto a resultados y las ventajas que tiene la reducción con ácido ascórbico en lo que se refiere al procedimiento de reducción se decidió emplear el rGO reducido con ácido ascórbico para la síntesis del compuesto rGO-titania.

9.7 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL NANOMATERIAL GO/TiO₂ (90:10)

Para la síntesis del nanomaterial grafeno-titania se realizó una mezcla asistida por sonicación. El procedimiento empleado fue similar al de otro trabajo en donde también se utilizó titania comercial, siendo la titania la base para mejorar sus propiedades fotocatalíticas [90]. En este caso se utilizó el óxido de grafeno como base, con una proporción de 10% de titania y 90% de óxido de grafeno.

Se añadieron 50 mg de óxido de grafeno (GO₂) y 5 mg de TiO₂ comercial (P25) a un vaso de precipitado con 55 ml de agua destilada. Posteriormente se colocó el vaso con la mezcla en el equipo de ultrasonido y se sonicó por 1 hora. Después de la sonicación, la mezcla fue centrifugada y posteriormente secada a 80 °C. En la figura 63 se muestra el producto obtenido después de centrifugar.

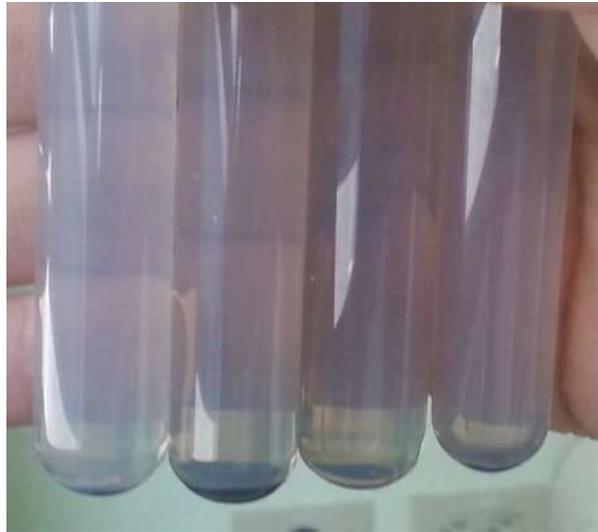


Figura 63. Compósito GO/TiO₂ con proporción 90:10 producto de la sonicación.

La muestra de GO/TiO₂ obtenida por sonicación se corrió en un rango de 2θ de 5° a 80°, con un incremento de 0.4 en el ángulo de lectura, cada 0.3 segundos. En la figura 64 se muestra el patrón de difracción obtenido:

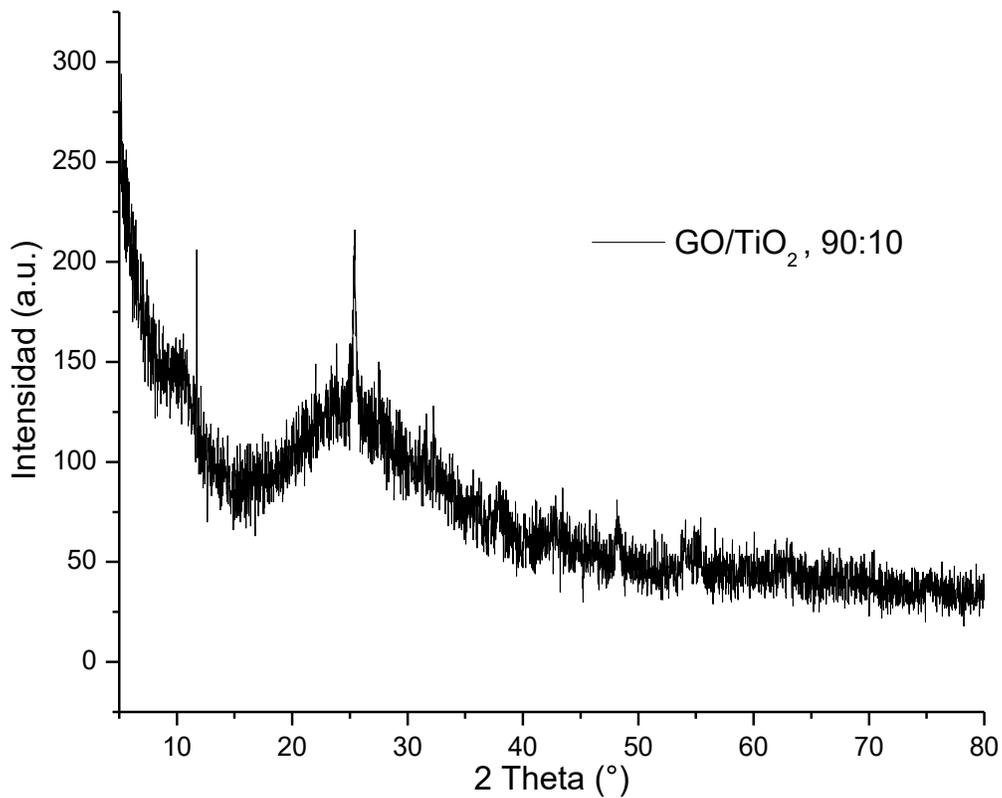


Figura 64. Patrón de DRX del GO/TiO₂ con proporción 90:10.

Además se realizó la caracterización del patrón obtenido del GO/TiO₂, para compararlo con el patrón del TiO₂ comercial (P25) realizado por Swanson y Tatge, y del óxido de grafeno obtenido en el experimento 2 (GO3).

Como puede observarse en ambas figuras, tanto el TiO₂ comercial, como el GO3, se encuentran en la muestra. Esto indica que si hay una mezcla entre la titania y el óxido de grafeno.

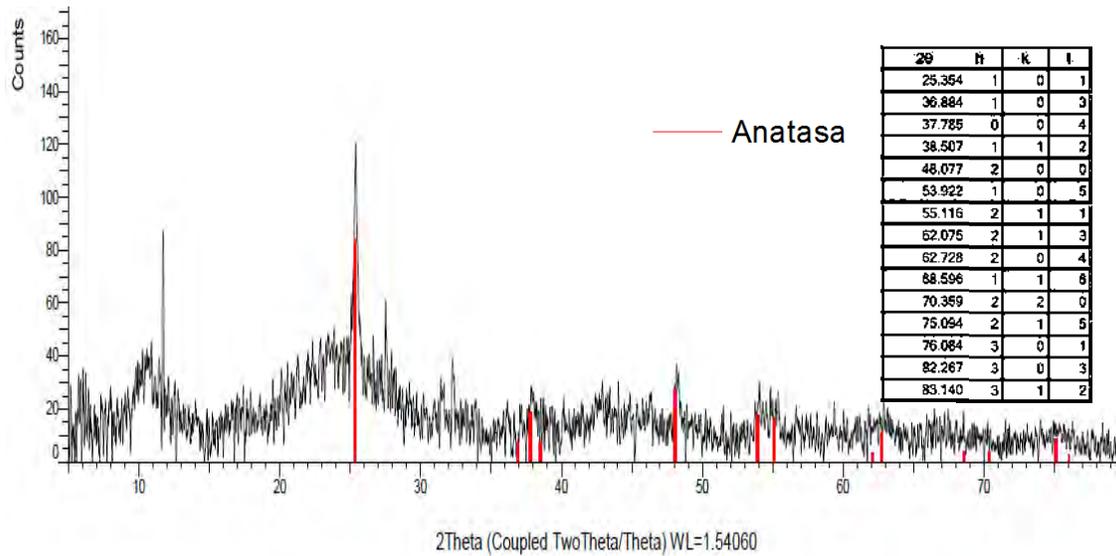


Figura 65. Patrón de DRX del GO/TiO₂ comparado con el patrón de TiO₂ en su forma de anatasa.

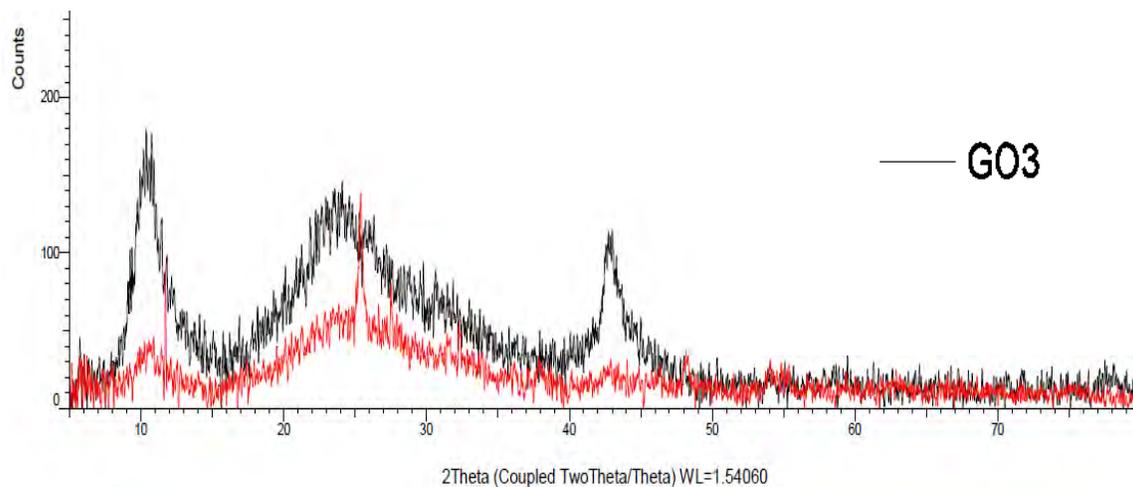


Figura 66. Patrón de DRX del GO/TiO₂ comparado con el patrón de óxido de grafeno (GO3).

De igual manera que con el óxido de grafeno, se realizó una caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para observar la morfología de la muestra de óxido de grafeno reducido. A continuación se muestran las imágenes obtenidas con este equipo:

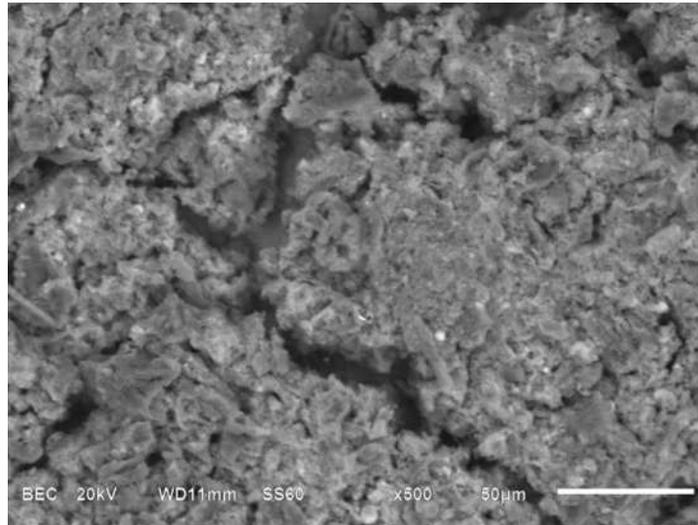


Figura 67. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 90:10 obtenida con el MEB (izquierda, ampliación x500), (derecha, ampliación x3000).

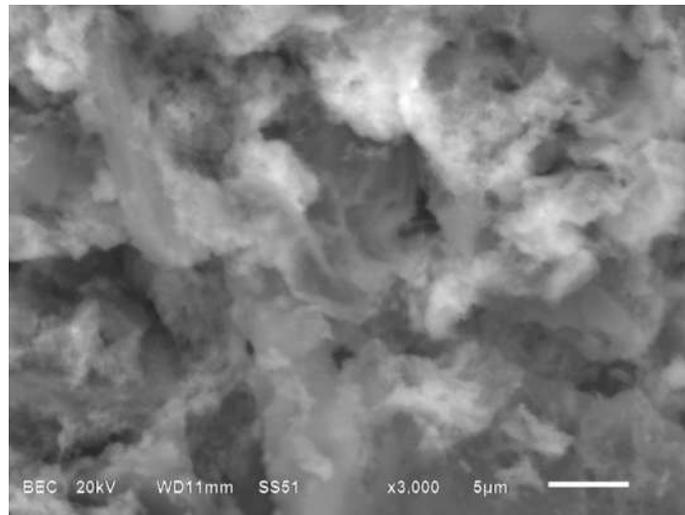


Figura 68. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 90:10 obtenida con el MEB (ampliación x3000).

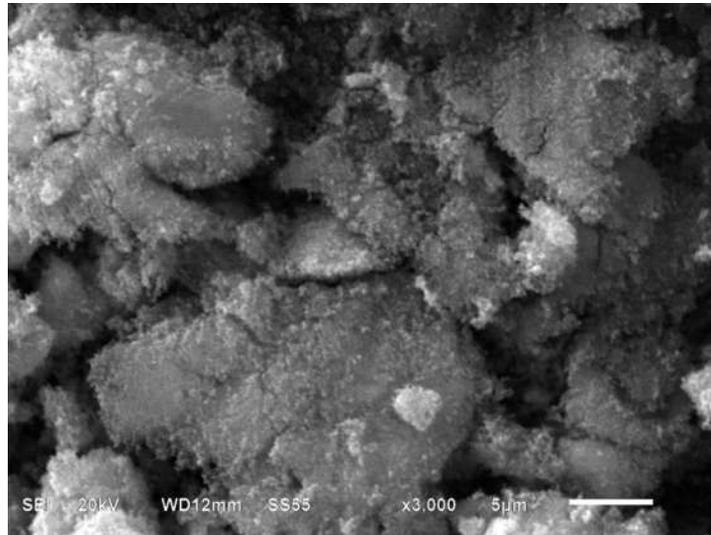


Figura 69. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 90:10 obtenida con el MEB (ampliación x3000).

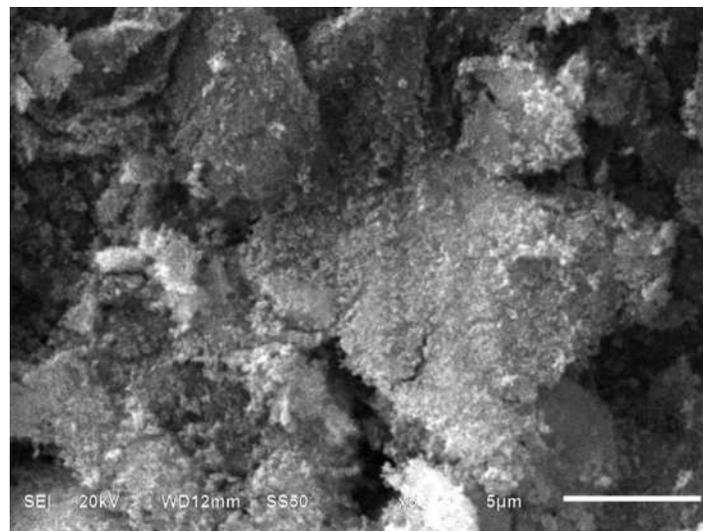


Figura 70. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 90:10 obtenida con el MEB (ampliación x5000).

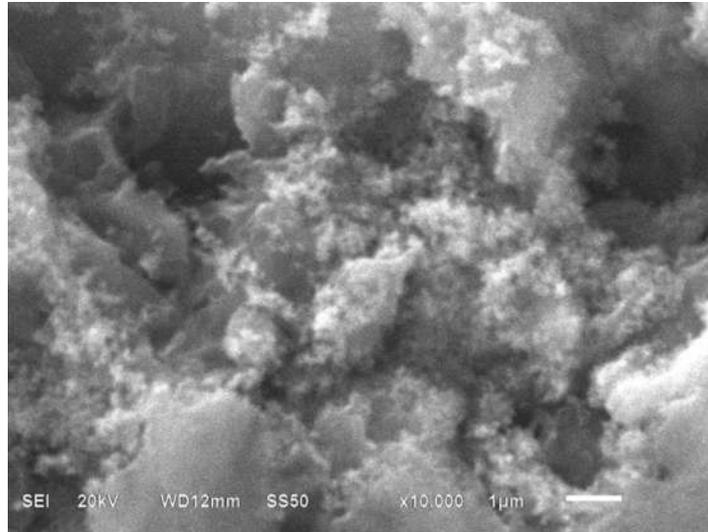


Figura 71. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 90:10 obtenida con el MEB (ampliación x10000).

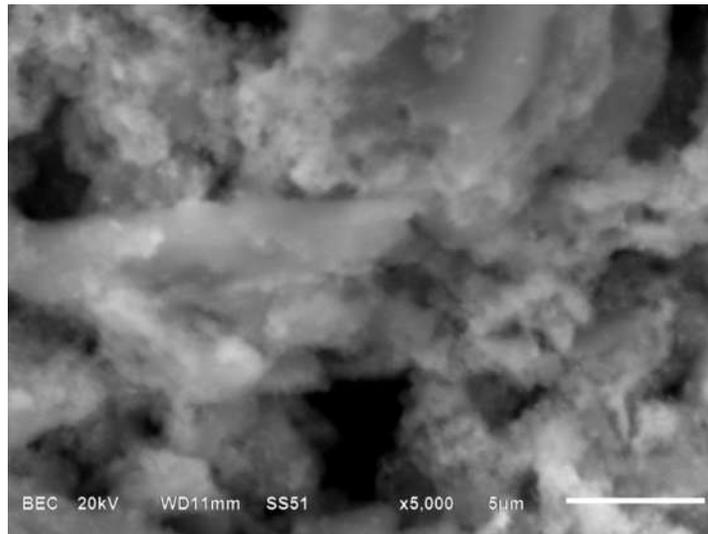


Figura 72. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 90:10 obtenida con el MEB (ampliación x5000).

En las imágenes del compuesto obtenidas con el Microscopio Electrónico de Barrido, se puede observar cómo sigue existiendo una morfología en capas, esto es particularmente notable en las imágenes con mayor ampliación. Además de las capas de óxido de grafeno pueden observarse pequeñas partículas, estas partículas son las que corresponden en a la titania. Al ser la composición de este material en particular 90% óxido de grafeno y 10% de titania es entendible que se observe una matriz de capas de óxido de grafeno con partículas agregadas de dióxido de titanio.

Estas imágenes del MEB se pueden comparar también con otros trabajos en donde se han sintetizado compósitos grafeno-titania, en donde a pesar de emplear otros métodos para la síntesis y una proporción distinta de las sustancias, también se observan capas de grafeno con partículas de titania agregadas [100,102,103].

9.8 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITOS GO/TiO₂

Partiendo del método de síntesis descrito anteriormente que se empleó para obtener el compósito GO/TiO₂ con proporción 90:10, se sintetizaron otros compósitos de GO/TiO₂ con diferentes proporciones del óxido de grafeno y de la titania comercial. Para la síntesis de cada compósito, una vez definidas las cantidades de cada sustancia, se agrega la mezcla a un vaso de precipitados con agua destilada en una proporción 1mg : 1ml. Posteriormente se realiza una sonicación por 1 hora, se centrifuga el producto y se seca.

Las otras proporciones sintetizadas fueron las siguientes: GO/TiO₂ 75:25, GO/TiO₂ 50:50, GO/TiO₂ 25:75, y GO/TiO₂ 10:90.

Estos nuevos compósitos también fueron caracterizados. En la figura 73 se muestra una gráfica comparativa de los patrones de DRX de todos los compósitos de GO/TiO₂ sintetizados.

Empezando por el patrón del GO/TiO₂ con proporción 90:10 se puede ver como predomina la estructura del GO y la estructura del TiO₂ es apenas visible. El pico característico del óxido de grafeno en $2\theta = 11.7^\circ$ es visible únicamente en esta muestra. Además se observa un pico muy ancho a alrededor de $2\theta = 23^\circ$, lo que podría ser óxido de grafeno reducido.

Como es de esperarse, la presencia de los picos característicos del óxido de grafeno va disminuyendo en intensidad cuando se disminuye la cantidad de esta sustancia en relación con la titania, esto es particularmente notable en los compósitos GO/TiO₂ 25:75 y GO/TiO₂ 10:90 en donde prácticamente sólo se observa el patrón de la titania.

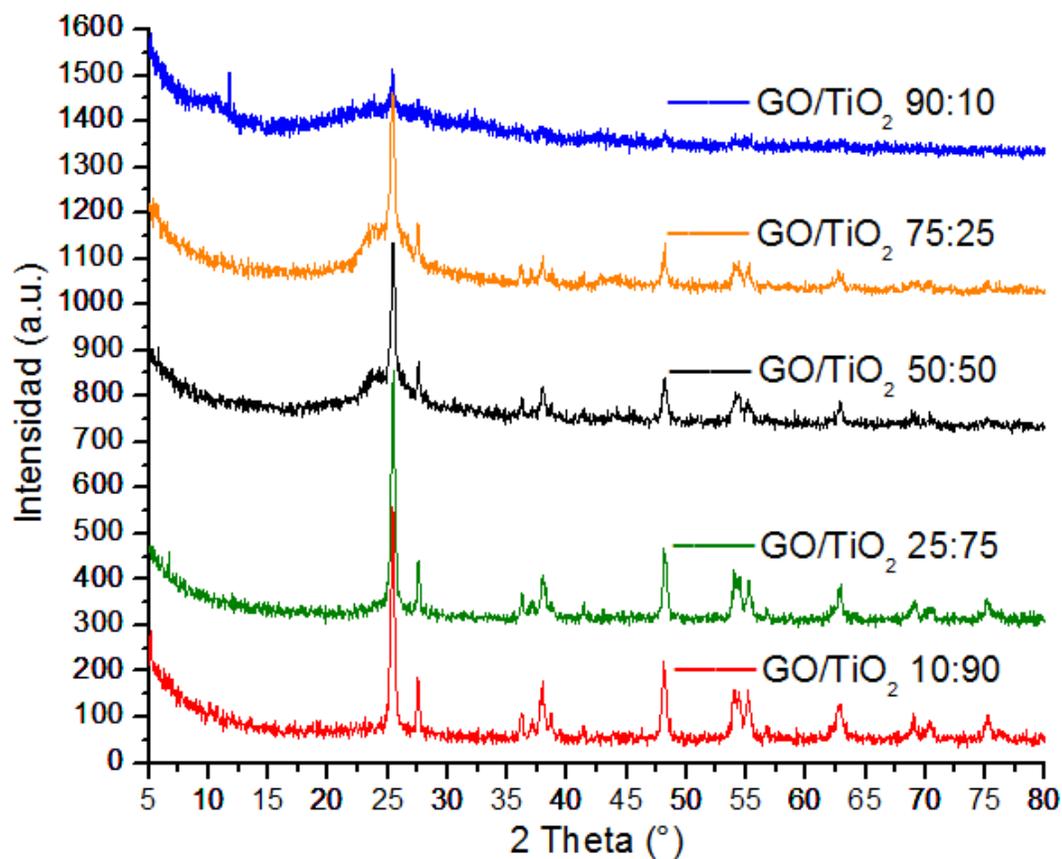


Figura 73. Gráfica comparativa de los espectros de DRX de los diferentes compósitos GO/TiO₂.

También se realizaron pruebas de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) a las muestras para analizar los grupos funcionales presentes en las mismas. La figura 74 muestra una gráfica comparativa de los espectros de FTIR obtenidos de los diferentes compósitos GO/TiO₂ que se sintetizaron.

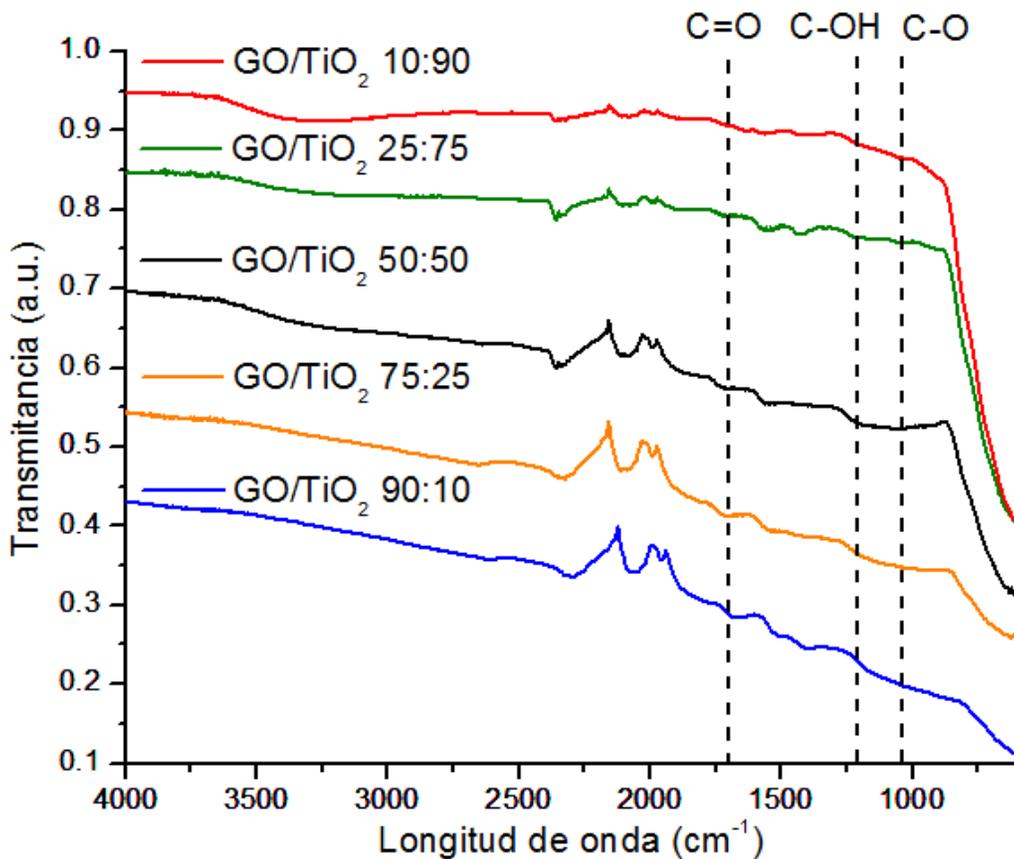


Figura 74. Gráfica comparativa de los espectros de FTIR de los diferentes compósitos GO/TiO₂.

Empezando por la línea superior, la que corresponde al GO/TiO₂ con proporción 10:90, se puede observar como predomina el espectro de la titania, ya que se presenta una amplia banda de absorción a baja frecuencia a menos de 1000 cm⁻¹, la cual es atribuida a la vibración de los enlaces Ti-O-Ti en la titania. Esta banda es especialmente notable en el compósito 10:90, lo cual es de esperarse debido a la concentración de la titania y a medida que disminuye la proporción de la titania en la mezcla, disminuye también esta banda hasta casi desaparecer en el compósito con 10% de titania.

En el compósito GO/TiO₂ 10:90 y debido a la presencia en mayor cantidad de la titania, moléculas de agua absorbidas generan una señal de absorción ancha a alrededor de 3400 cm⁻¹, esta señal es notable en los compósitos donde la cantidad de la titania es de 90%, 75% y 50%. En los compósitos posteriores, con menor cantidad de titania, la absorción alrededor de 3400 cm⁻¹ ya no se presenta.

Otro pico atribuible a la titania es el que se presenta en 1630 cm^{-1} que corresponde a los grupos hidroxílicos existentes en la titania. Este pico es apenas visible en el compuesto GO/TiO_2 10:90, y en los compósitos con menor cantidad de titania en la proporción de la mezcla ya no se observa.

En cuanto a las bandas de absorción propias del óxido de grafeno y que representan los grupos funcionales oxigenados, estas se pueden distinguir con facilidad por las líneas en la gráfica. Como se ha visto, los grupos funcionales distintivos óxido de grafeno son el grupo carbonilo (C=O) a 1720 cm^{-1} aproximadamente, hidroxilo (C-OH) a 1224 cm^{-1} aproximadamente y epoxi (C-O) a alrededor de 1050 cm^{-1} . Estas bandas de absorción son observables en todos los compósitos y como es de esperarse, se presentan con menor intensidad en los compósitos con menor cantidad de óxido de grafeno en la mezcla y con mayor intensidad en los compósitos con mayor cantidad proporcional de GO.

Como con el compuesto GO/TiO_2 90:10, se observaron los otros compósitos obtenidos por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). A continuación se muestran algunas de las imágenes obtenidas con este equipo de los compósitos de óxido de grafeno/titania:

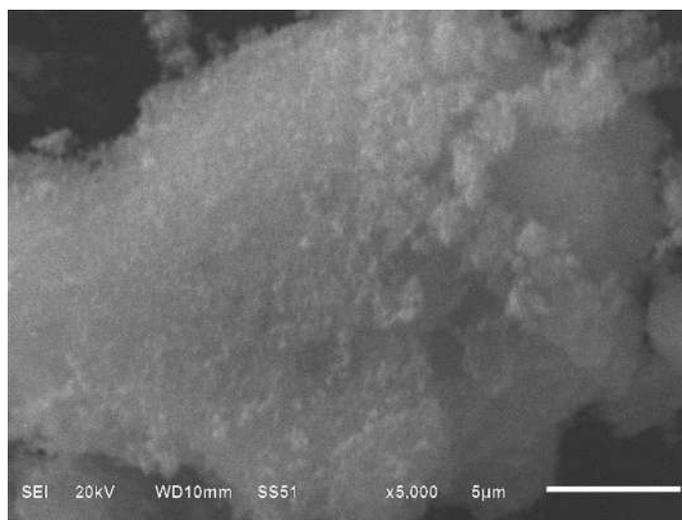


Figura 75. Imagen del compuesto GO/TiO_2 con proporción 25:75 obtenida con el MEB (ampliación x5000).

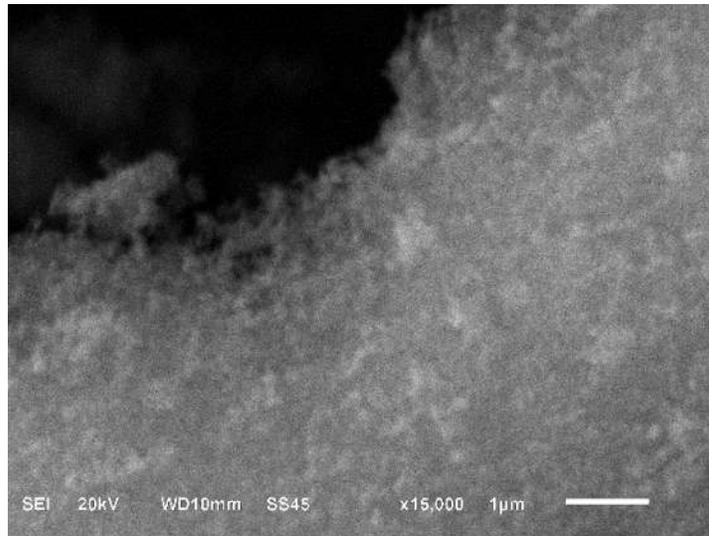


Figura 76. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 25:75 obtenida con el MEB (ampliación x15000).

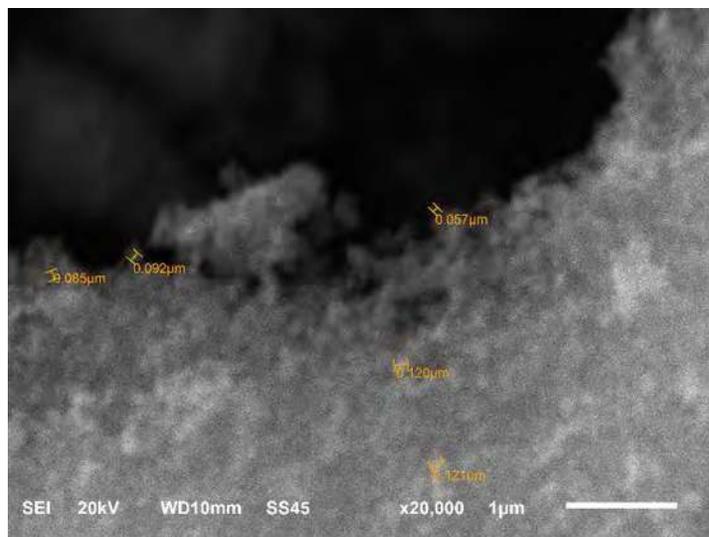


Figura 77. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 25:75 obtenida con el MEB, (ampliación x20000 con medición de partículas).

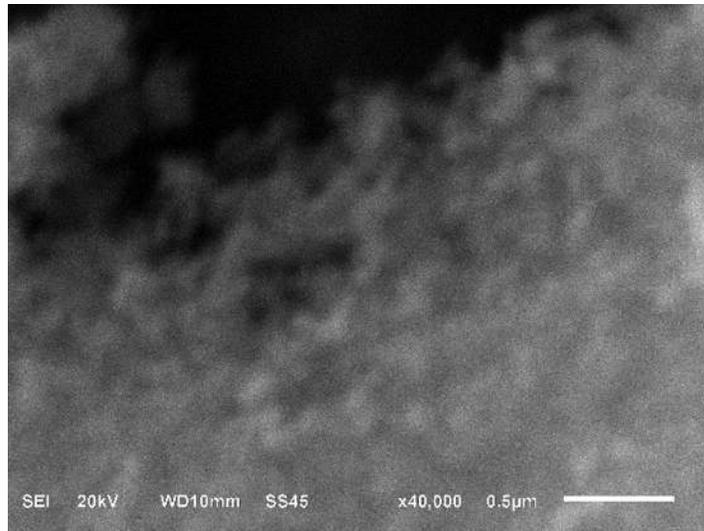


Figura 78. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 25:75 obtenida con el MEB (ampliación x40000).

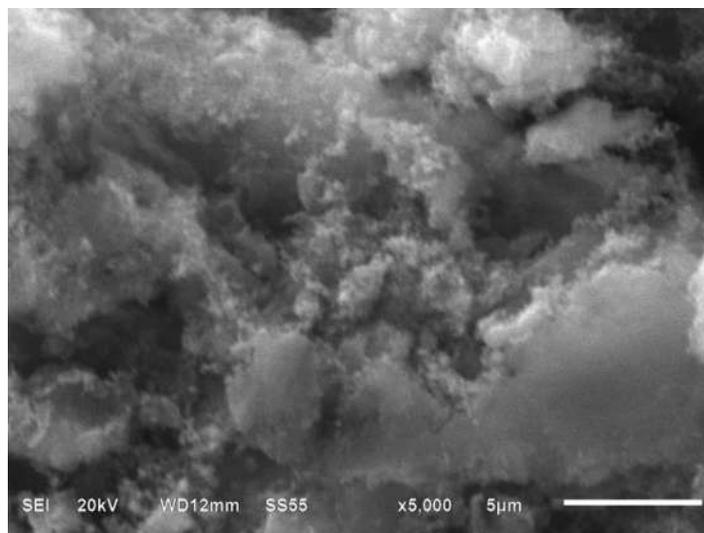


Figura 79. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 50:50 obtenida con el MEB (izquierda, ampliación x5000).

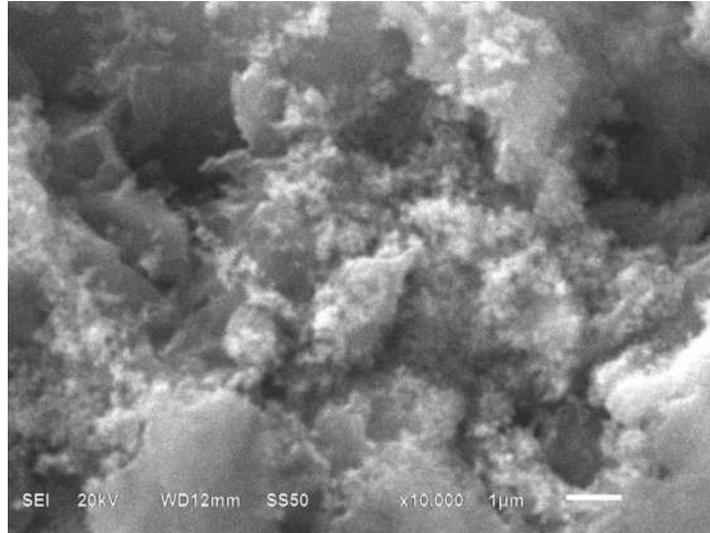


Figura 80. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 50:50 obtenida con el MEB (ampliación x10000)

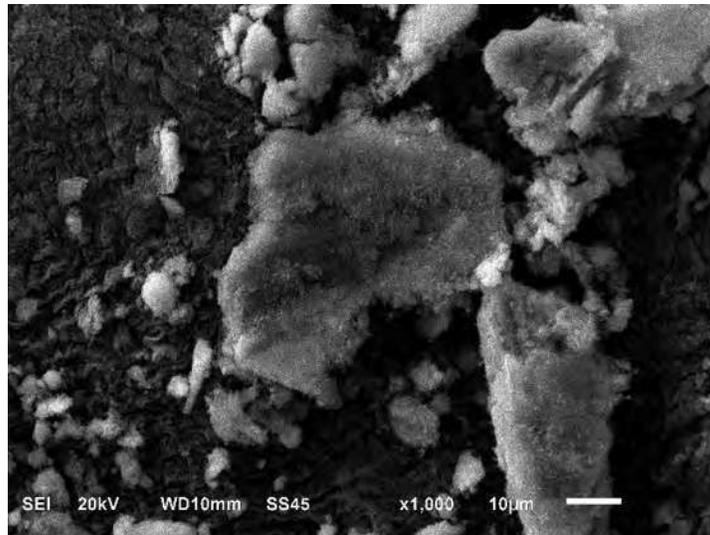


Figura 81. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 10:90 obtenida con el MEB (ampliación x1000).

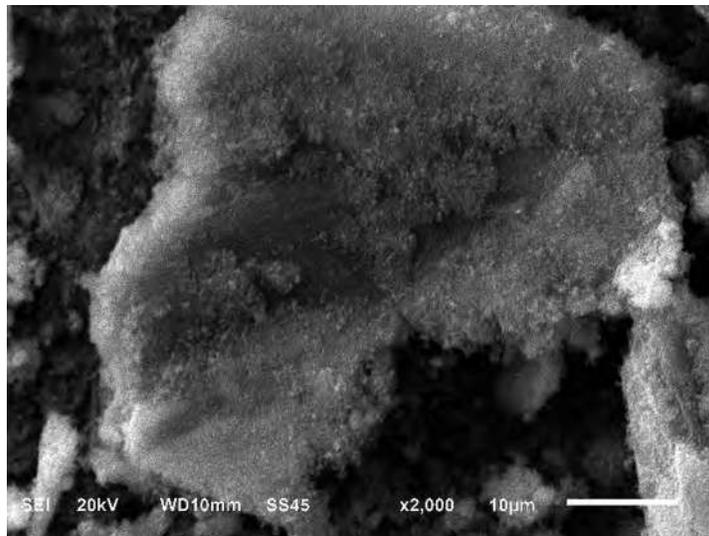


Figura 82. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 10:90 obtenida con el MEB (ampliación x2000).

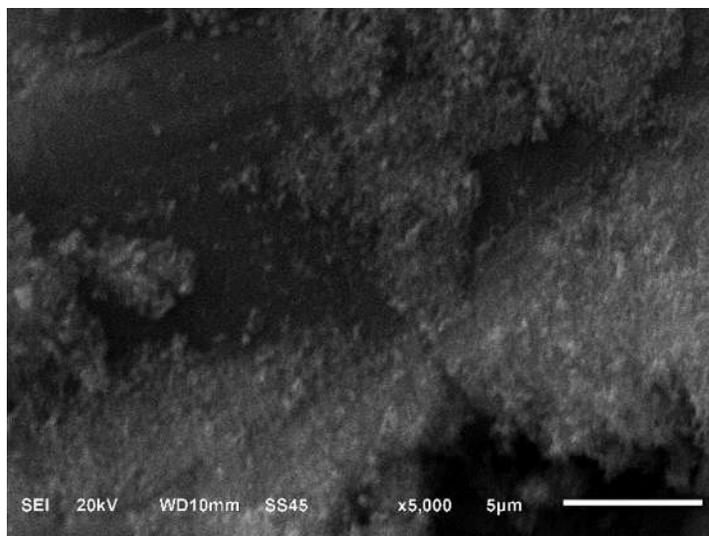


Figura 83. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 10:90 obtenida con el MEB (ampliación x5000).

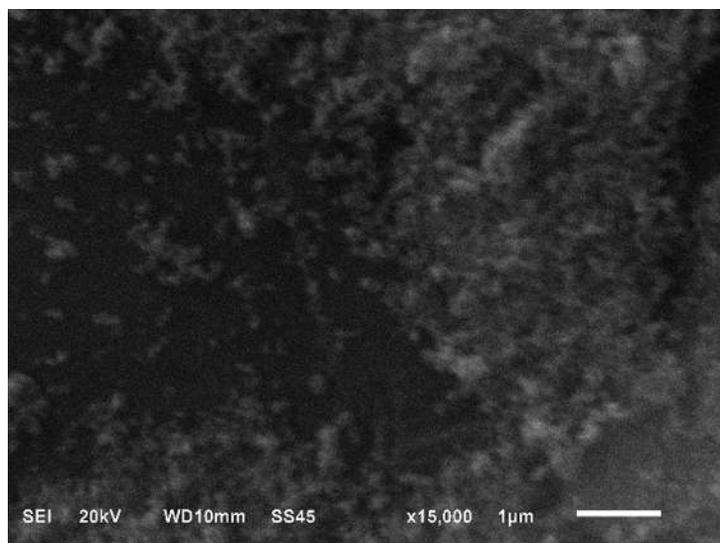


Figura 84. Imagen del compuesto GO/TiO₂ con proporción 10:90 obtenida con el MEB (ampliación x15000).

Las imágenes obtenidas con el MEB de los diferentes compósitos óxido de grafeno/titania se pueden observar diferentes morfologías. Al igual que con el compuesto GO/TiO₂ 90:10, en las demás muestras analizadas se observa una morfología en capas, correspondientes al óxido de grafeno y con presencia en mayor o menor medida de pequeñas partículas de titania.

Para la muestra de GO/TiO₂ con proporción 25:75, se realizó una medición del tamaño de partícula, la cual se presenta en la figura 77, en la imagen de la izquierda. Son observables partículas con tamaño menor a 100 nanómetros que probablemente sean nanopartículas de la titania.

En las imágenes del compuesto GO/TiO₂ con proporción 50:50 mostradas en la figura 68 se observa una gran presencia de partículas de titania sobre las hojuelas de óxido de grafeno, destacan las partículas al tener un color más claro que las láminas de GO.

En el compuesto GO/TiO₂ con proporción 10:90, por ejemplo, se puede ver menor cantidad de capas de óxido de grafeno y una mayor presencia de partículas de titania. Para dicha sustancia también se realizó análisis elemental empleando el MEB, este análisis se presenta en la figura 85 y consiste en tres

imágenes, la imagen del MEB analizada, el espectro obtenido de los elementos presentes y una representación gráfica de los resultados cuantitativos. Como resultado, se tiene que para la imagen del MEB analizada, un 66% de C proveniente del óxido de grafeno, un 25% de O de los grupos funcionales del óxido de grafeno y de la titania, un 8% de Ti también proveniente de la titania y un 0.3% de Cl que es una contaminación por el ácido clorhídrico utilizado en la síntesis. A pesar de que este compuesto tiene una cantidad proporcional mayor de titania, en la imagen analizada se obtuvo más C que Ti, lo cual probablemente se deba a la elección del lugar analizado, en donde se ve una capa de óxido de grafeno con algunas partículas agregadas de TiO_2 .

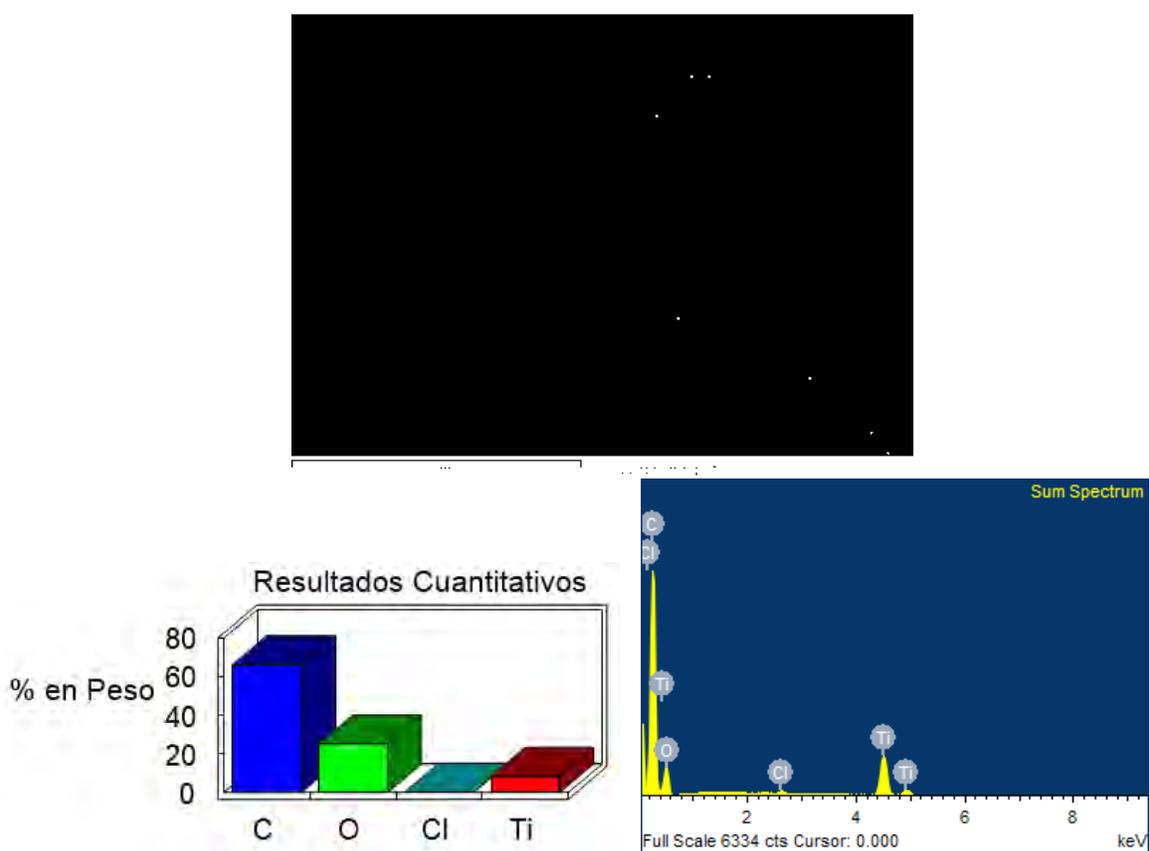


Figura 85. Análisis elemental del compuesto GO/TiO_2 con proporción 10:90.

De manera similar, se realizó un análisis elemental en una imagen de la muestra de GO/TiO_2 con proporción 25:75, los resultados se presentan en la figura 86. En el lugar seleccionado para realizar el análisis se tiene un 38% de C proveniente del óxido de grafeno, un 21% de oxígeno y 41% de Ti. En la imagen se pueden ver una gran cantidad de partículas de titania y también es

posible distinguir algunas capas de óxido de grafeno, lo cual es congruente con los resultados cuantitativos del análisis elemental.

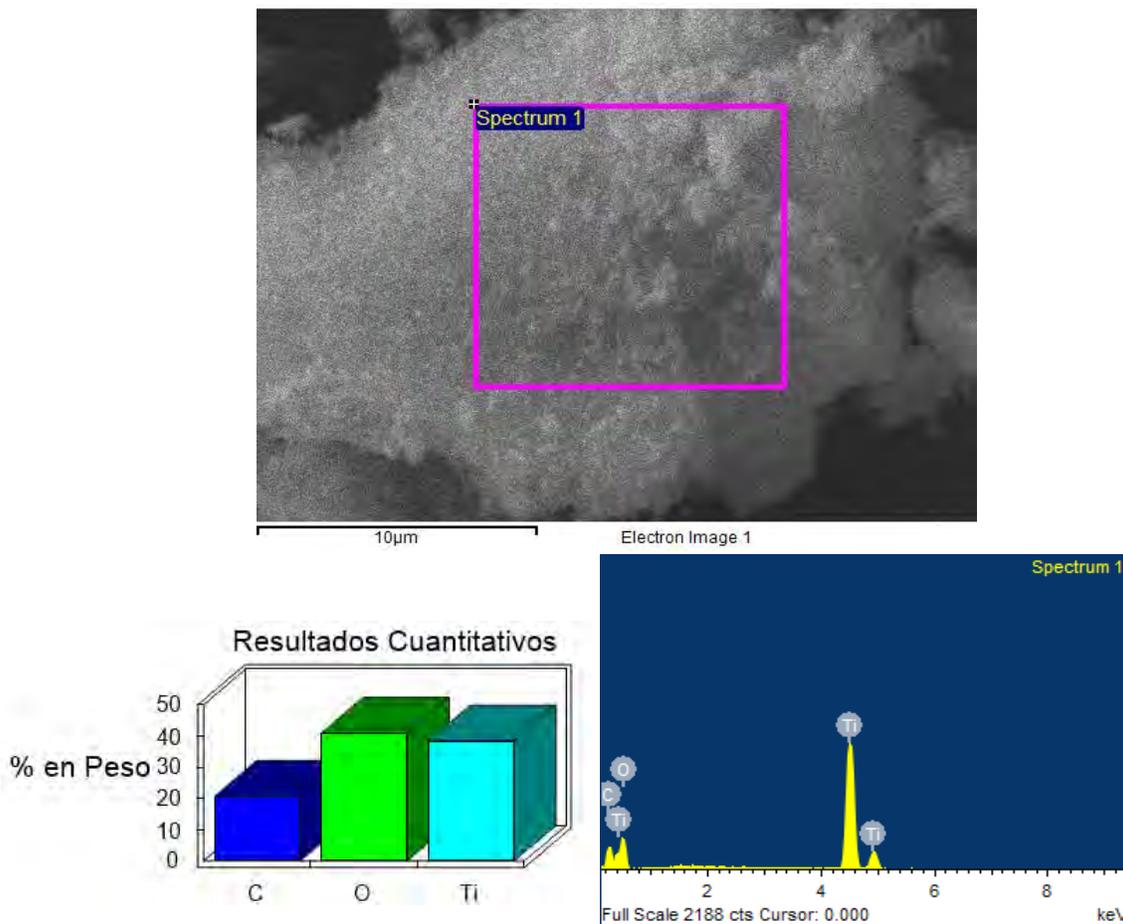


Figura 86. Análisis elemental del compuesto GO/TiO₂ con proporción 25:75.

9.9 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPÓSITO rGO/TiO₂

En base a los resultados obtenidos en las pruebas de fotocatalisis que se presentarán más adelante, se decidió sintetizar un compuesto rGO/TiO₂ con la proporción 50:50 ya que esta fue la que dio mejores resultados en las pruebas de fotocatalisis y hacer suficiente óxido de grafeno reducido para todas las diferentes composiciones resulta muy tardado.

El método empleado para la síntesis del rGO/TiO₂ con proporción 50:50 fue el mismo que el de los otros compósitos. Se añadieron 25 mg de óxido de grafeno

reducido con ácido ascórbico (rGO) y 25 mg de TiO_2 comercial (P25) a un vaso de precipitado con 55 ml de agua destilada. La mezcla fue colocada en el equipo de ultrasonido y se sonicó por 1 hora. Posteriormente a la sonicación, la mezcla fue centrifugada y posteriormente secada a $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Esta muestra fue caracterizada por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Microscopía Electrónica de Barrido. El resultado de la caracterización por DRX, junto con el patrón de difracción obtenido para el compuesto GO/TiO_2 con proporción 50:50 se muestra en la figura 87.

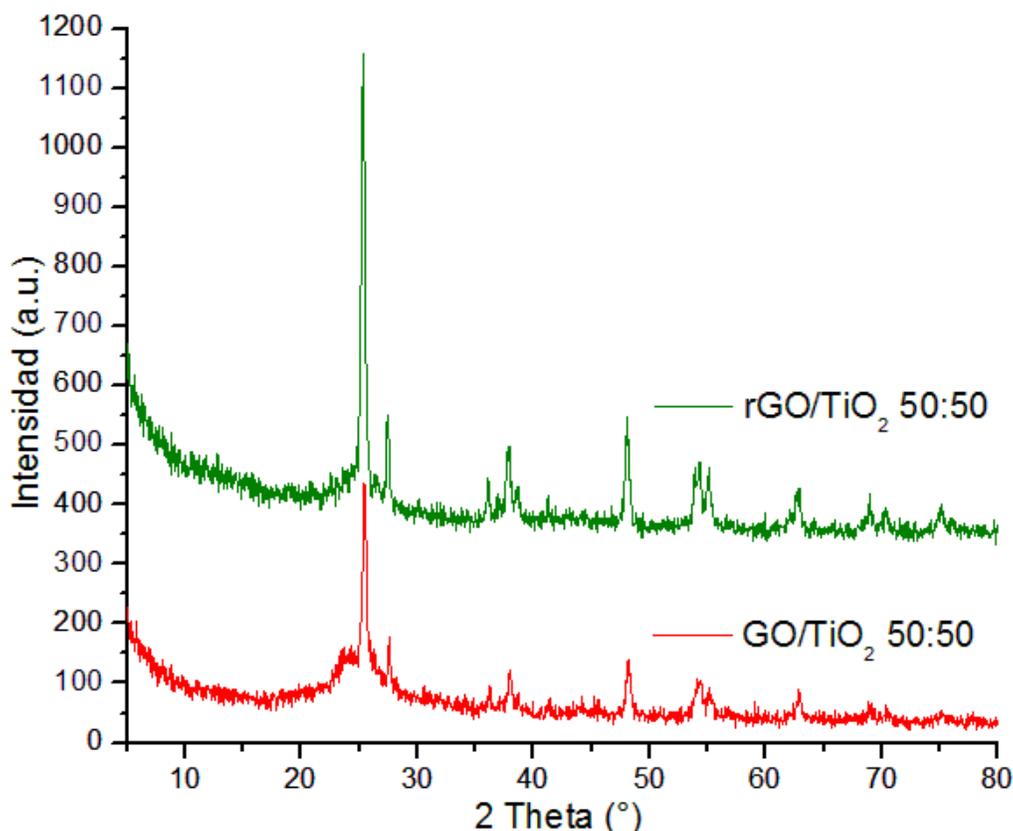


Figura 87. Gráfica comparativa de los espectros de DRX de los compósitos GO/TiO_2 50:50 y rGO/TiO_2 50:50.

Ambos patrones de difracción muestran una gran similitud, el compósito con óxido de grafeno reducido presenta con mayor intensidad los picos característicos de la titania, en cambio el compósito con óxido de grafeno sin reducir los presenta pero algunos como los que se encuentran alrededor de $2\theta = 70^\circ$ y $2\theta = 75^\circ$ son apenas visibles. El óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico muestra su presencia en el patrón de difracción con un pico

ancho a $2\theta = 24.7^\circ$ y con un pequeño pico a $2\theta = 43.6^\circ$. Todos los demás picos observables corresponden a la titania comercial.

En cuanto a los resultados obtenidos de la Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y realizando una comparación con el compuesto que tiene óxido de grafeno sin reducir. Se obtuvo la gráfica presentada en la figura 88.

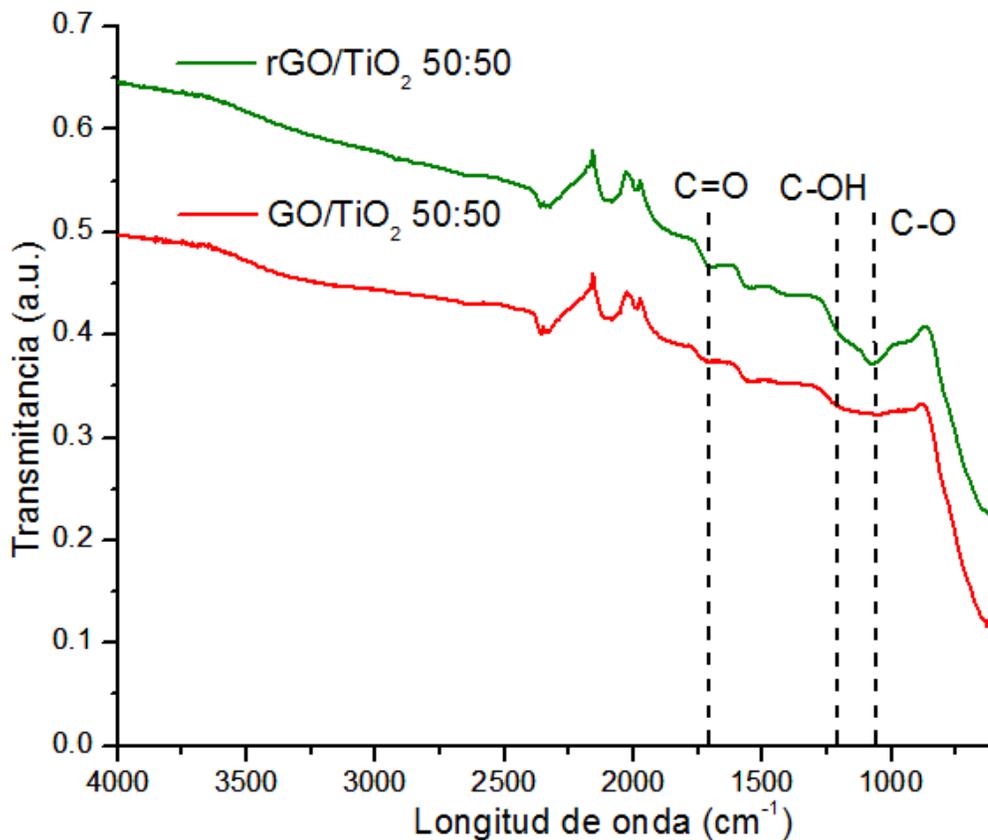


Figura 88. Gráfica comparativa de los espectros de FTIR de los compósitos GO/TiO₂ 50:50 y rGO/TiO₂ 50:50.

En ambos compósitos continúan existiendo grupos funcionales oxigenados característicos del óxido de grafeno, los cuales son el grupo carbonilo (C=O) a 1720 cm^{-1} aproximadamente, hidroxilo (C-OH) a 1224 cm^{-1} aproximadamente y epoxi (C-O) a alrededor de 1050 cm^{-1} . Sin embargo estos grupos oxigenados se encuentran disminuidos en ambas sustancias en comparación a lo que se observaba en el espectro del óxido de grafeno.

En relación a la titania, en ambos espectros se observa una amplia banda de absorción a baja frecuencia, a menos de 1000 cm^{-1} , la cual es atribuida a la vibración de los enlaces Ti-O-Ti en la titania. Las moléculas de agua absorbidas generan una absorción ancha a alrededor de 3400 cm^{-1} en la titania comercial, en estos compósitos se presenta esta banda sólo ligeramente. Por último, en el espectro de la titania se presenta un pico en 1630 cm^{-1} es atribuido a los grupos hidroxílicos, este pico ya no se observa en los compósitos con óxido de grafeno y rGO.

Las imágenes obtenidas del compósito sintetizado con óxido de grafeno reducido obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se muestran a continuación:

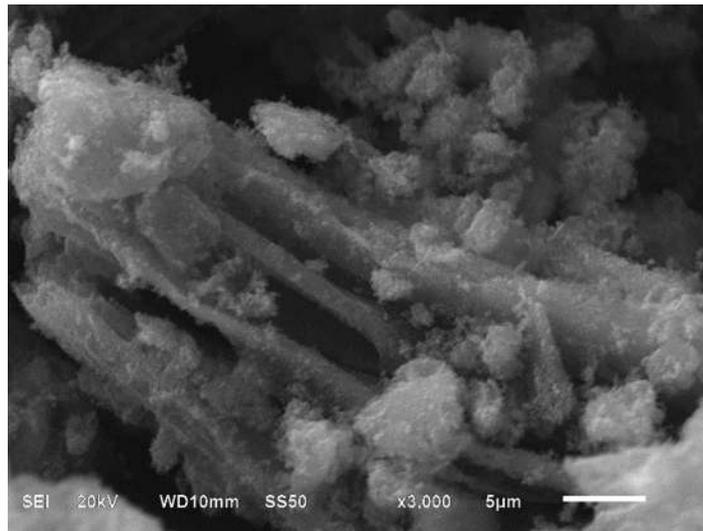


Figura 89. Imagen del compósito rGO/TiO₂ con proporción 50:50 obtenida con el MEB (ampliación x3000).

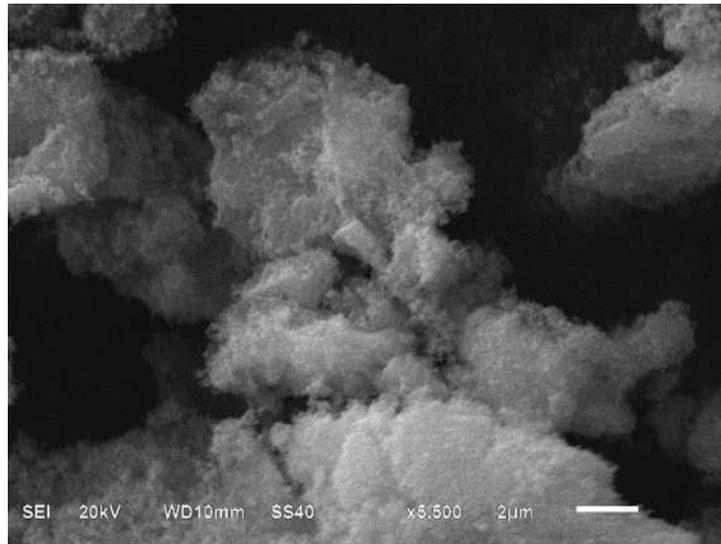


Figura 90. Imagen del compuesto rGO/TiO₂ con proporción 50:50 obtenida con el MEB (ampliación x5500).

Similarmente a los demás compósitos obtenidos, la morfología visible en el compósito rGO/TiO₂ con proporción 50:50 es una base de capas de óxido de grafeno reducido con partículas de titania agregadas. Las capas de rGO son particularmente notables en la imagen de la figura 89, en donde se observan algunas capas de óxido de grafeno reducido como base y algunas partículas de titania encima de dichas capas, estas partículas se distinguen por su color más claro y su ausencia de una forma definida.

9.10 SÍNTESIS HIDROTERMAL DE NANOTUBOS DE TITANIA

9.10.1 Sistema de Digestión por Microondas

Para la síntesis hidrotérmal de los nanotubos de titania (TNT), se empleó un Sistema de Digestión por Microondas o MDS (Microwave Digestion System por sus siglas en inglés) de la compañía italiana Milestone modelo Start D SK-10, este equipo se muestra en la figura 91.

En este digestor es posible controlar la temperatura y el tiempo de irradiación mientras que la potencia se mantiene como variable dependiente de las

condiciones de temperatura y tiempo seleccionadas por el usuario. En otras palabras, el digestor realiza una medición constante de la temperatura de la solución que se está irradiando y en base a esta medición el digestor determina la potencia necesaria para mantener, aumentar o disminuir la temperatura según los parámetros establecidos por el usuario.

El digestor puede calentar a una temperatura máxima de 260 °C y puede irradiar a una potencia máxima de 1200 W.

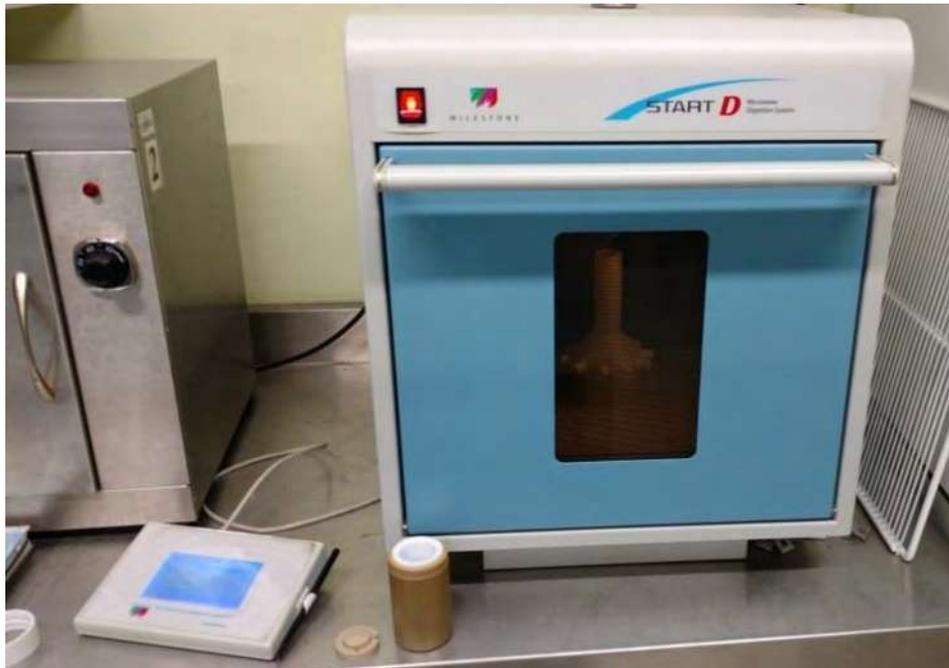


Figura 91. Sistema de digestión por microondas marca Milestone modelo Start D SK-10.

El Sistema de Digestión tiene capacidad para 10 recipientes autoclave, 9 de estos recipientes están constituidos por 6 piezas: un vaso blanco de teflón en dónde se colocan las muestras; un cilindro de color café dónde se deposita y guarda el vaso, una tapa de teflón para el vaso; un anillo de teflón que embona con el cilindro café y cuya función es deformarse y abrirse para liberar los vapores en caso de que la presión dentro del vaso exceda los límites que puede soportar el cilindro, evitando la explosión del dispositivo; una moneda; un muelle de seguridad y el recipiente principal o “cuerpo del rotor” que posee un tornillo para presionar y sujetar el vaso y la tapa a través de la moneda y el muelle. Para apretar el tornillo del recipiente principal se emplea una llave en

cruz. En las figuras 92 y 93 se pueden observar las partes de un autoclave, específicamente, en el que se coloca la solución.



Figura 92. Partes de un recipiente del digestor: cilindro café con vaso y anillo (izquierda), vaso para colocar la solución (derecha).

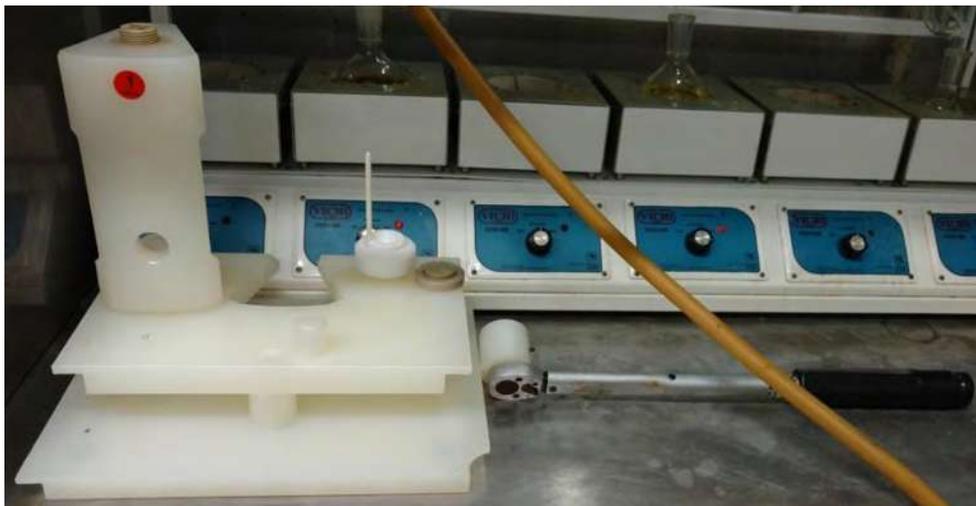


Figura 93. Partes de un recipiente del digestor (de izquierda a derecha): recipiente principal, tapa del vaso de teflón, muelle de seguridad y llave de cruz.

El primer recipiente, que se utiliza para colocar la solución, es diferente a los demás, no tiene anillo y la tapa del vaso posee un orificio adicional en dónde se introduce un termopar para medir la temperatura de la solución.

El Sistema de Digestión por Microondas posee una pantalla táctil que funciona como interfaz para que el usuario pueda establecer el programa que seguirá el digestor para la variación de temperatura en tiempos determinados. Dicha pantalla táctil se muestra en la figura 94.



Figura 94. Pantalla táctil del digestor, en donde se establecen los parámetros de temperatura, potencia límite y tiempo.

Es posible programar tantas “rampas” temperatura-tiempo de calentamiento como se requiera, en cada una de ellas se introduce la temperatura a la que se desee llegar, el tiempo que tendrá el digestor para llegar a esa temperatura y la potencia máxima que puede alcanzar el digestor por microondas para cumplir esas condiciones.

El programa puede ser detenido o pausado en todo momento y después del proceso o procesos de calentamiento, el sistema realiza un proceso de enfriamiento cuya duración también puede ser programada por el usuario.

El equipo genera dos gráficas de comportamiento, una de la temperatura contra el tiempo y otra de la potencia contra el tiempo, a partir de los datos medidos por el termopar y de la potencia registrada por el sistema.

El digestor hace girar los recipientes que se coloquen dentro del mismo durante los procesos de calentamiento y de enfriamiento, con la finalidad de conseguir una distribución homogénea de la radiación de microondas entre todos los

envases que se coloquen. Cabe señalar, además, que el microondas varía constantemente el suministro de energía para mantener un control constante de la temperatura, modificando la potencia en lapsos tan corto como de 1 o 2 segundos.

9.10.2 Preparación de la solución para la síntesis hidrotermal de nanotubos de titania (TNT)

Para comenzar con la síntesis de los nanotubos de titania (TNT), se preparó la solución de hidróxido de sodio y TiO_2 siguiendo el procedimiento descrito en otro trabajo [104]. Primero, se pesaron 0.15 g de titania comercial (P25).

Posteriormente se preparó una solución de hidróxido de sodio (NaOH) con una concentración 10 molar. Para ello se empleó hidróxido de sodio en forma de perlas, de la compañía Macron, con un peso molecular de 40.00 gr/mol. Esta sustancia se muestra en la figura 95.

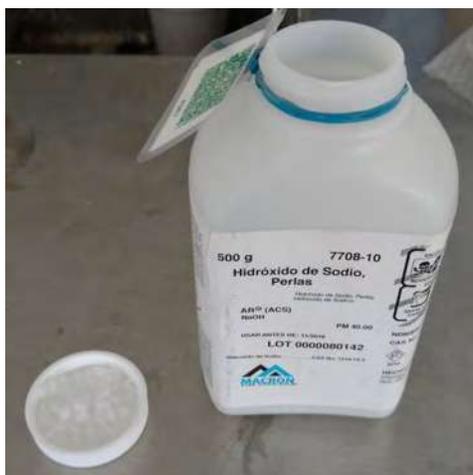


Figura 95. Hidróxido de sodio (NaOH, Macron) en forma de perlas.

Para determinar la cantidad de hidróxido de sodio a utilizar en la solución al 10 molar, fue necesario realizar un cálculo empleando la fórmula:

$$m = \nu M V$$

Donde:

m = masa de la sustancia en gramos, en este caso NaOH.

v = número de moles.

M = peso molecular en g/mol.

V = volumen de la sustancia en litros.

Se decidió preparar 250 ml de solución de hidróxido de sodio, ya que para la síntesis se requieren únicamente 50 ml. El peso molecular del hidróxido de sodio es de 40 g/mol y la concentración deseada de la solución es 10 molar. Por lo tanto sustituyendo:

$$m = (10 \text{ mol}) (40 \text{ g/mol}) (1 \text{ L}) = 100 \text{ g de NaOH}$$

Ya calculada la cantidad de hidróxido de sodio a emplear en la solución, se colocaron 100 g de NaOH en un matraz aforado de 250 ml y se agregó agua destilada a dicho recipiente hasta llegar a la línea marcada para obtener 250 ml de solución. Posteriormente y para obtener una mezcla homogénea, se colocó el matraz con la solución en el equipo de ultrasonido y se realizó una sonicación por 20 minutos como se observa en la figura 96. La combinación de agua destilada e hidróxido de sodio genera calor, por lo que se usaron hielos para contrarrestar este incremento de temperatura.



Figura 96. Solución de Hidróxido de sodio sonicándose.

Después de la etapa de sonicación se obtuvo una solución transparente de NaOH al 10 molar que fue colocada en el recipiente 1 del Sistema de Digestión por Microondas y además se agregaron 0.15 g de titania comercial (P25).

Se colocaron únicamente dos recipientes en el digestor, uno para contener la solución de NaOH y la titania comercial, y otro vacío al lado opuesto para colocar el soporte que va encima de los recipientes como se puede observar en la figura 97. El cable amarillo es el termopar, que va conectado al sistema y se introduce en el envase que contiene la solución.



Figura 97. Recipientes colocados en el Digestor para realizar la síntesis hidrotermal.

Posteriormente ya colocados los recipientes, se procedió a configurar el programa en el Sistema de Digestión por Microondas para llevar a cabo la síntesis hidrotermal. Se programó un proceso de calentamiento con un límite máximo de temperatura de 180 °C, una potencia máxima de 1200 W y un tiempo para llegar a esa temperatura de 50 minutos. En otras palabras, se estableció que el digestor calentara progresivamente la solución durante 50 min hasta llegar a una temperatura de 180 °C, para después comenzar un proceso de enfriamiento en donde el digestor deja de calentar pero sigue registrando la temperatura.

Durante el procedimiento, el sistema generó una gráfica tiempo-temperatura, que se muestra en la figura 98.

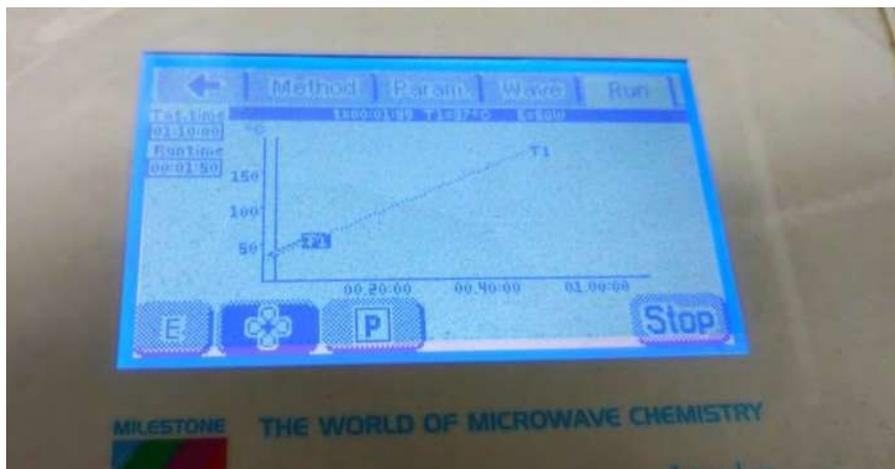


Figura 98. Gráfica de comportamiento tiempo-temperatura de la síntesis hidrotérmal de nanotubos de titania (TNT).

Terminado el proceso de radiación, se esperó a que se enfriaran los recipientes y para quitar la tapa del vaso blanco del teflón, se llevó el recipiente a una campana de extracción, ya que se libera vapor de la solución con una ligera presión al momento de abrir el vaso.

El producto final fue centrifugado varias veces a 3000 rpm durante 10 minutos, realizando lavados con una solución de ácido clorhídrico al 10% y con agua destilada a 70 °C para neutralizar y eliminar elementos no deseados.

9.11 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL COMPÓSITO GO/TNT.

Los nanotubos de titania sintetizados se emplearon para sintetizar un compuesto GO/TNT con proporción 50:50. Esta composición se eligió en base a los resultados obtenidos en las pruebas de fotocatalisis.

El método de síntesis empleado fue el mismo que para los compósitos GO/TiO₂. Se añadieron óxido de grafeno (GO4) y los nanotubos de titania obtenidos en una proporción 50:50 a un vaso de precipitado con una relación 1mg : 1ml de agua destilada. Se colocó el vaso con la mezcla en el equipo de

ultrasonido y se sonicó por 1 hora. Por último la mezcla fue centrifugada y secada a 80 °C.

La sustancia obtenida se caracterizó por diferentes métodos. El resultado de la caracterización por Difracción de Rayos X, así como una comparación con los patrones de DRX de los nanotubos de titania y el P25 comercial se presentan en la figura 99.

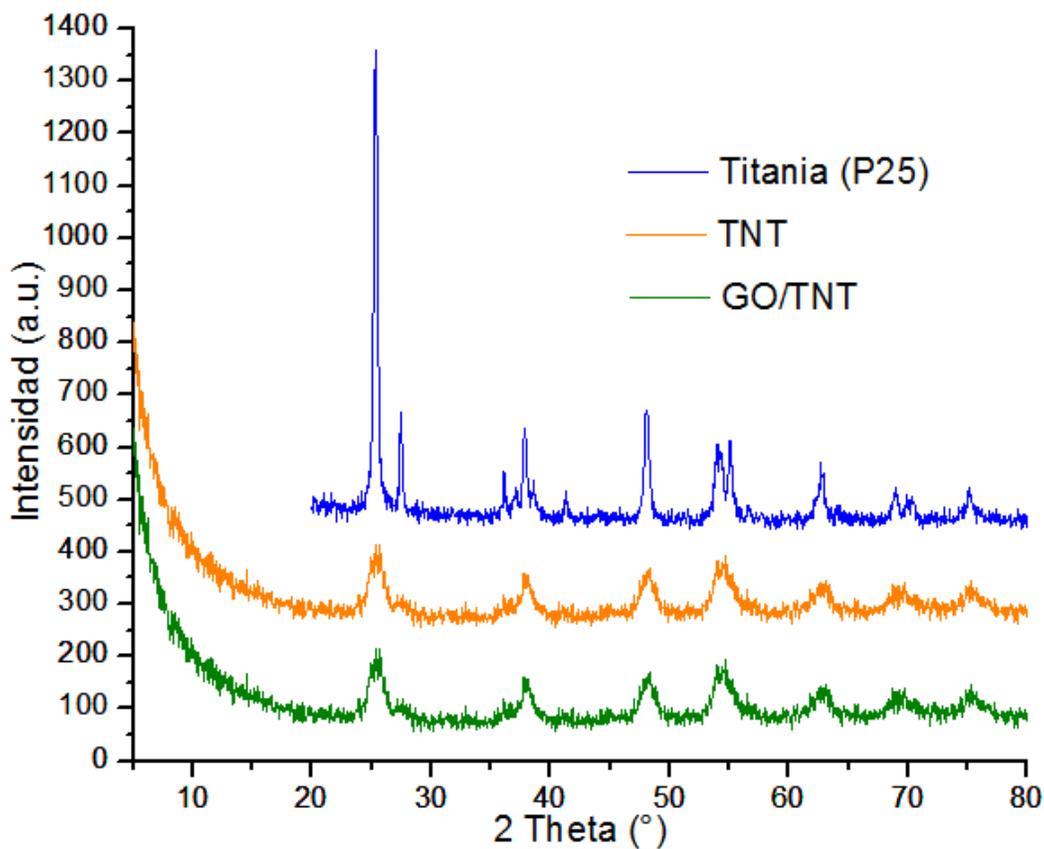


Figura 99. Gráfica comparativa entre los espectros de DRX de los compósitos GO/TiO₂ 50:50 y rGO/TiO₂ 50:50.

Los patrones de difracción tanto de los nanotubos de titania sólo como los del compuesto GO/TNT son muy diferentes al patrón de la titania comercial original. Presentan picos en los mismos ángulos pero se observa que ambos patrones pierden cristalinidad con respecto al P25, mostrando picos más anchos y con menor intensidad.

El patrón del compuesto muestra la presencia del óxido de grafeno con un pico en $2\theta = 11.7^\circ$ ligeramente visible. Esta resulta ser la única diferencia apreciable entre los patrones de los nanotubos de titania y el compuesto GO/TNT.

Se realizó también caracterización por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier para conocer la variación de los grupos funcionales presentes en la titania comercial después del tratamiento hidrotérmico, así como los grupos presentes en los compuestos obtenidos. En la figura 100 se presenta una comparación de los resultados obtenidos para las diferencias de sustancias de análisis.

La banda amplia de absorción a menos de 1000 cm^{-1} , la cual es atribuida a la vibración de los enlaces Ti-O-Ti en la titania, se observa un poco disminuida en los nanotubos de titania, pero sigue estando presente con claridad. En el compuesto GO/TiO₂ (50:50) se sigue observando esta banda pero con menor intensidad y en el compuesto con nanotubos de titania esa misma banda está aún más disminuida.

En la titania sometida a tratamiento hidrotérmico para generar nanotubos de titania se muestra un incremento de la banda de absorción ancha a alrededor de 3400 cm^{-1} , la cual es atribuida a las moléculas de agua absorbidas. Los compuestos en cambio presentan una disminución en esa banda en específico, siendo el compuesto GO/TiO₂ (50:50) el que menos la presenta.

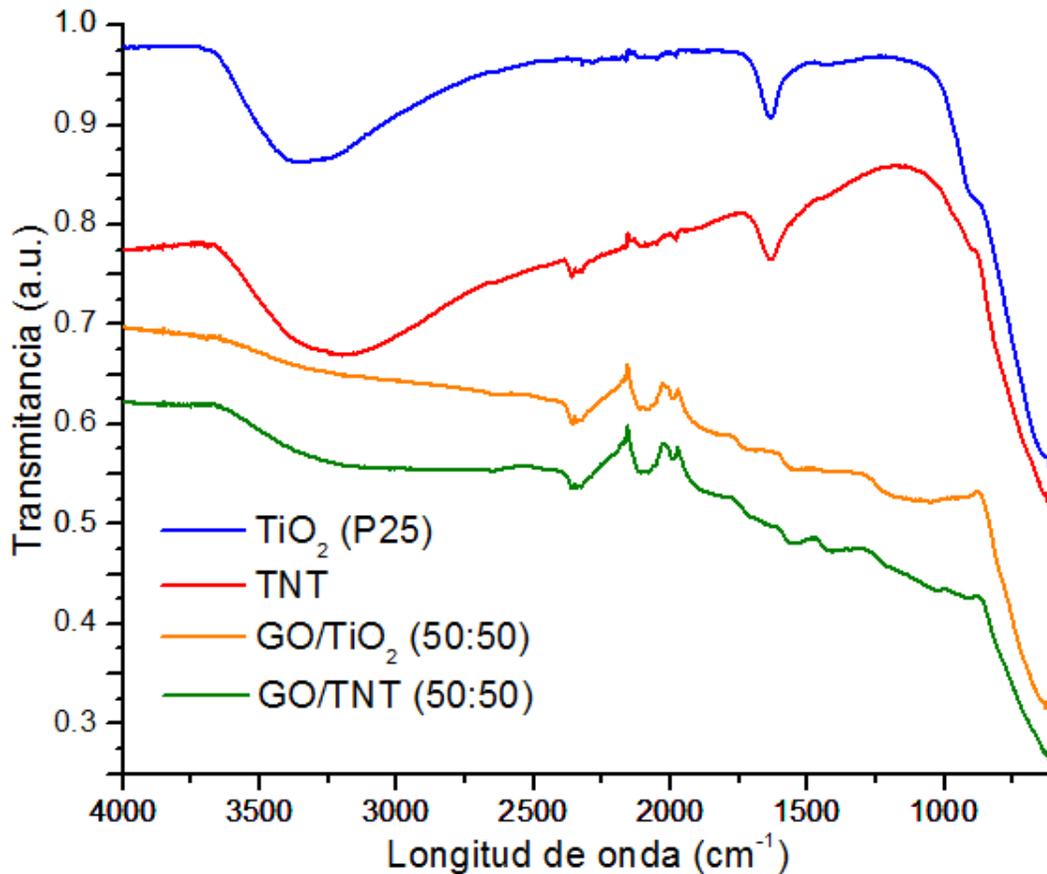


Figura 100. Gráfica comparativa de los espectros de FTIR de los compósitos GO/TiO₂ 50:50 y rGO/TiO₂ 50:50.

El pico en 1630 cm⁻¹ es atribuido a los grupos hidroxílicos presentes en la titania. Este pico se presenta en los nanotubos de titania con menor intensidad y ya no se muestra en los compósitos.

Los grupos funcionales oxigenados propios del óxido de grafeno que son el grupo carbonilo (C=O) a 1720 cm⁻¹, hidroxilo (C-OH) a 1224 cm⁻¹ y epoxi (C-O) a 1050 cm⁻¹, se presentan en ambos compósitos, con menor intensidad que en el espectro original del óxido de grafeno

Por último se realizó una caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para observar la morfología de las muestras de los nanotubos de titania y del compósito GO/TNT. Las imágenes obtenidas se presentan a continuación:

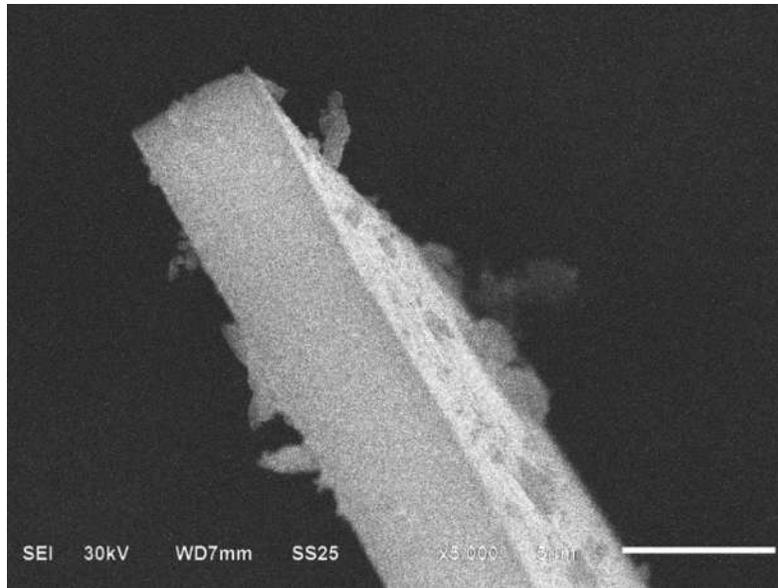


Figura 101. Imagen de nanotubos de titania obtenida con el MEB (ampliación x5000).

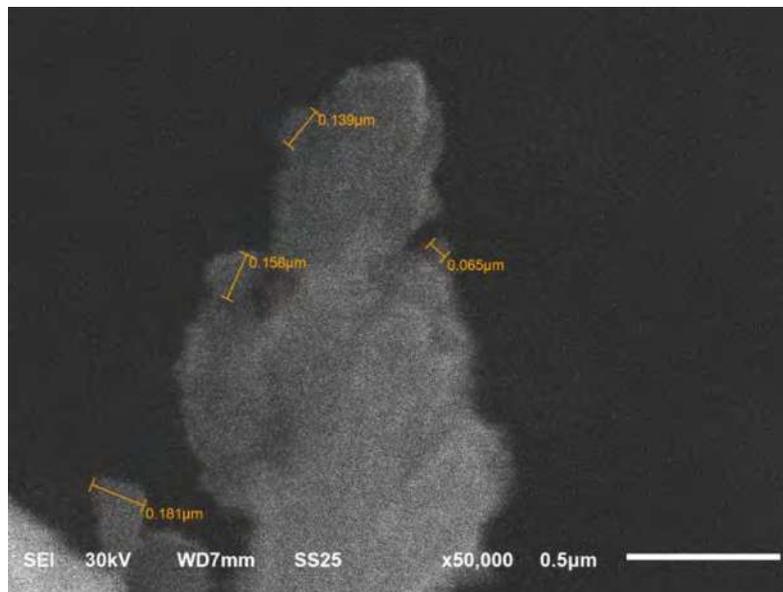


Figura 102. Imagen de nanotubos de titania obtenida con el MEB (ampliación x50000 con medición de partículas).

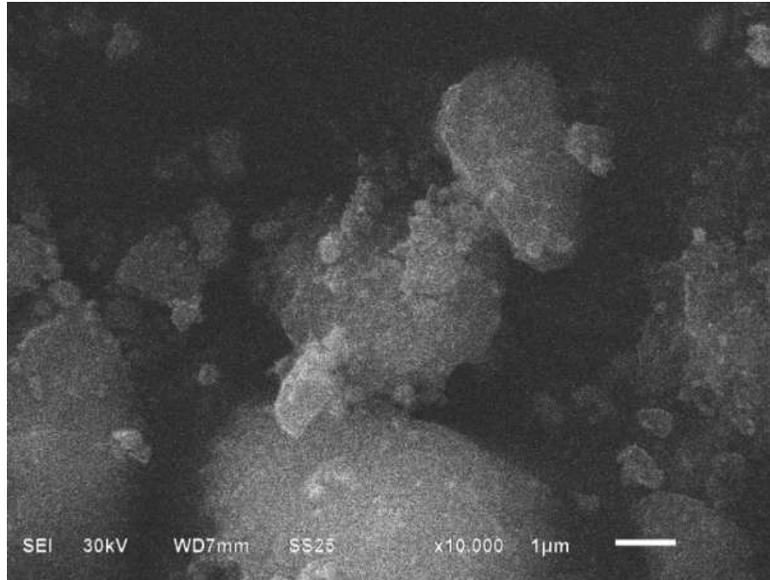


Figura 103. Imagen de nanotubos de titania obtenida con el MEB (ampliación x10000).

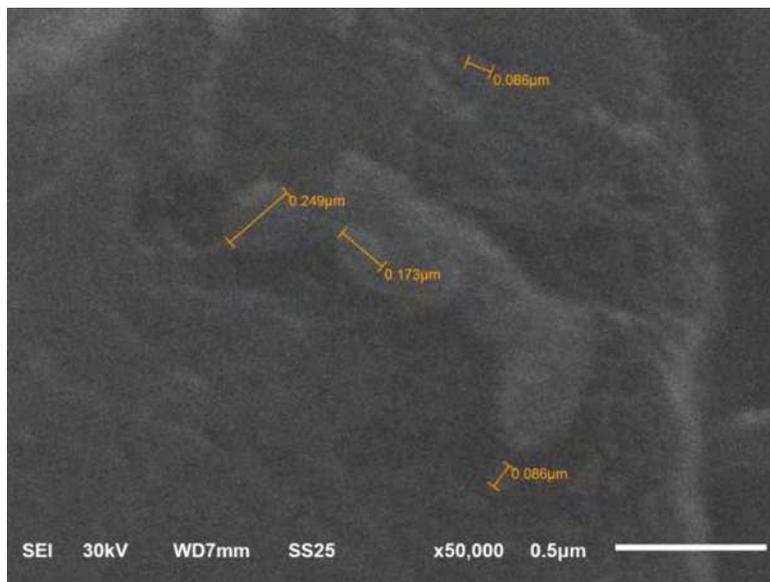


Figura 104. Imagen de nanotubos de titania obtenida con el MEB (ampliación x50000 con medición de partículas).

En estas imágenes la morfología de nanotubos no es apreciable. Se observan partículas muy pequeñas sin una forma definida. Se realizó una medición de dichas partículas en algunas de las imágenes. Las partículas más pequeñas muestran una longitud de entre 60 y 100 nanómetros.

En las imágenes del compuesto GO/TNT también se observan partículas nanométricas, así como algunas capas de óxido de grafeno. Según la medición de partículas que se realizó con el equipo, algunas de estas nanopartículas tienen una longitud de alrededor de 50 nanómetros.

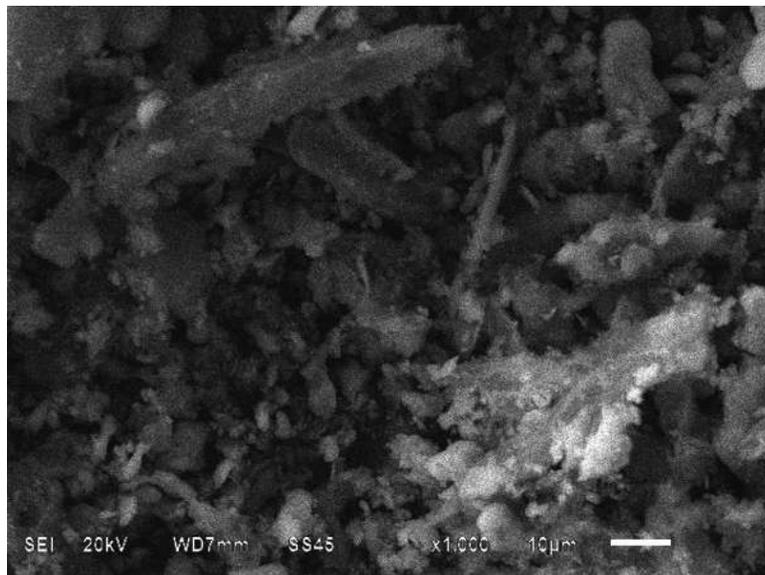


Figura 105. Imagen del compuesto GO/TNT obtenida con el MEB (ampliación x10000).

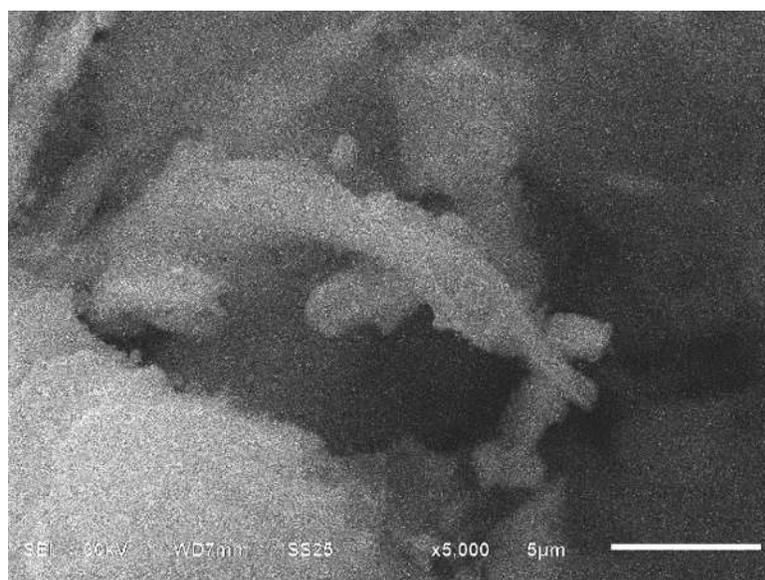


Figura 106. Imagen del compuesto GO/TNT obtenida con el MEB (ampliación x5000).

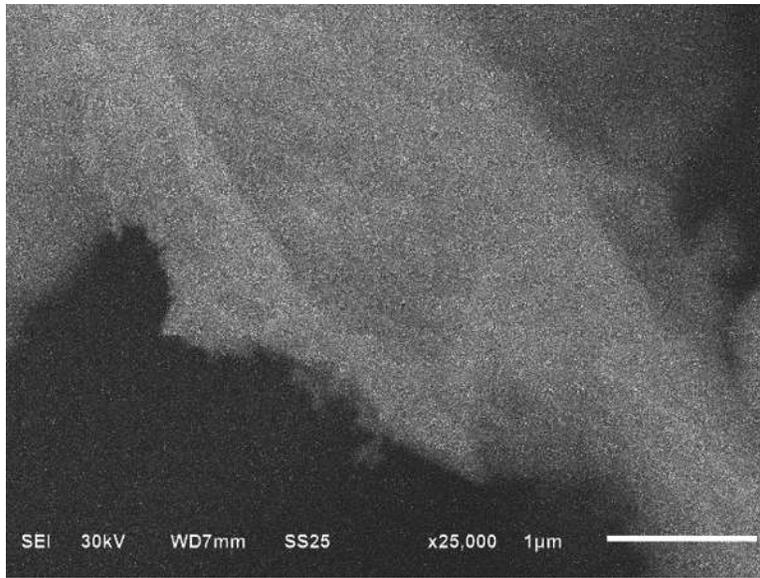


Figura 107. Imagen de nanotubos de titania obtenida con el MEB, (ampliación x25000).

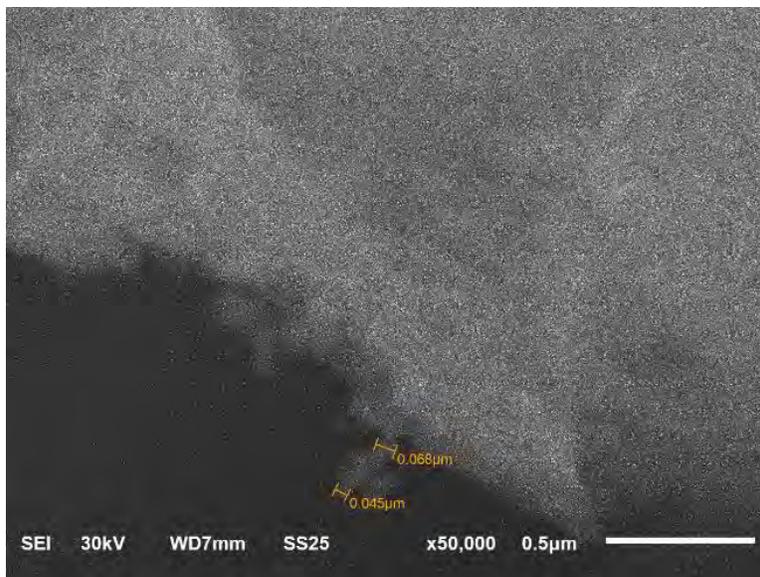


Figura 108. Imagen de nanotubos de titania obtenida con el MEB (ampliación x50000 con medición de partículas).

9.12 SÍNTESIS HIDROTHERMAL DE NANOTUBOS DE TITANIA / ÓXIDO DE GRAFENO (GO/TNT).

La síntesis del compuesto de óxido de grafeno/nanotubos de titania también se realizó por el método hidrotérmal empleando el Sistema de Digestión por Microondas.

El procedimiento que se siguió está basado en un trabajo en donde se sintetiza un compuesto TiO_2 (P90)/GO en diferentes proporciones empleando un autoclave de teflón y calentando la mezcla a 120°C por 24 horas [105]. Las diferencias que se tomaron en cuenta son que en este caso se emplea titania comercial (P25) en lugar de P90 y que la síntesis por microondas no requiere tiempos tan largos por lo que se decidió que los procesos de calentamiento tuvieran una duración de 30 minutos. Cabe mencionar que en el trabajo que sirvió como referencia para este experimento, se reporta que la concentración que dio mejores resultados en las propiedades fotocatalíticas es 10% de GO y 90% de TiO_2 (P90) [105], por lo que esta fue la concentración seleccionada para la síntesis hidrotérmal.

Para comenzar, se midieron 0.03g de óxido de grafeno (GO4) y se agregaron a un vaso de precipitados donde se vertieron 30 ml de agua destilada. Este vaso se colocó en un equipo de ultrasonido y se realizó una sonicación por 30 minutos para dispersar el óxido de grafeno.

Posteriormente, se midieron 0.27g de dióxido de titania comercial (P25) y se añadieron lentamente a la solución acuosa con GO4. La mezcla de GO/ TiO_2 fue agitada empleando una parrilla de agitación y una barra magnética durante 1 hora para asegurar un mezclado completo. El vaso de precipitados con la mezcla después de la agitación se muestra en la figura 109.

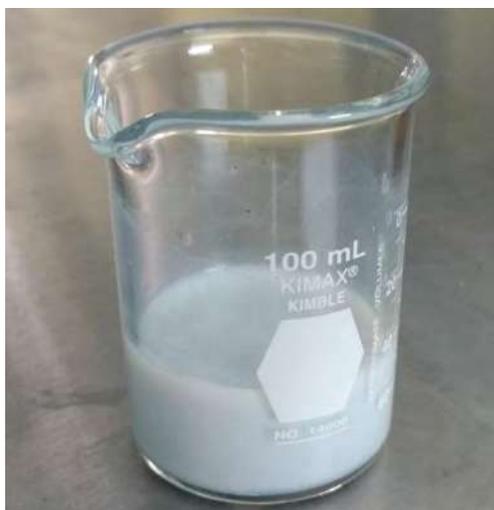


Figura 109. Mezcla de TiO_2 (P25) y óxido de grafeno (GO4) después de 1 hora de agitación.

A continuación, se añadieron 10.5g de hidróxido de sodio (NaOH) en forma de perlas y se transfirió la mezcla al recipiente número 1 del digestor para colocarlo dentro del Sistema de Digestión por Microondas.

Después se estableció el programa que el digestor debe seguir para realizar la síntesis hidrotérmica del compuesto GO/TiO₂. Se programaron dos procesos de calentamiento, el primero con una temperatura a alcanzar de 120 °C en un periodo de 10 minutos y el segundo proceso de 20 minutos, manteniendo la temperatura de 120 °C. Como potencia máxima limitante se seleccionó 1200 W. Los parámetros elegidos, como se muestran en la pantalla táctil del Sistema de Digestión, se muestran en la figura 110.

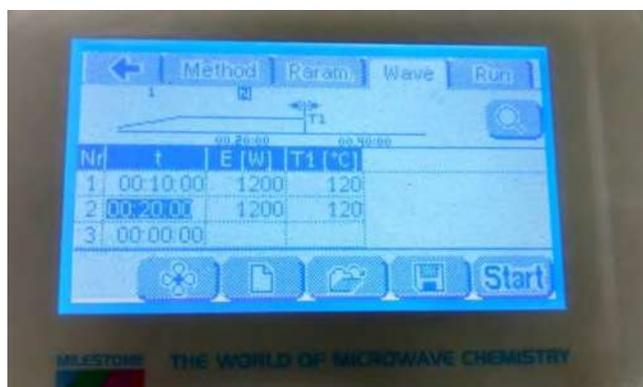


Figura 110. Parámetros seleccionados en el digestor para la síntesis hidrotérmica del compuesto GO/TiO₂.

El Sistema de Digestión generó una gráfica de comportamiento tiempo-temperatura durante la síntesis hidrotérmal del compuesto GO/TNT, que presenta los dos procesos de calentamiento programados y el proceso de enfriamiento posterior. Esta gráfica se muestra en la figura 111.

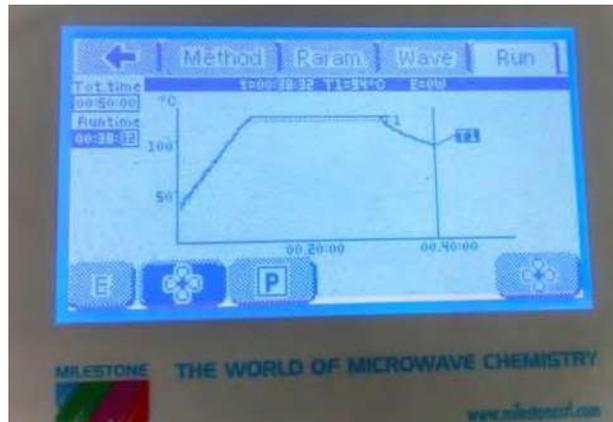


Figura 111. Gráfica de comportamiento tiempo-temperatura de la síntesis hidrotérmal del compuesto GO/TNT.

Una vez concluida la síntesis hidrotérmal, se esperó a que los recipientes estuvieran a temperatura ambiente y se retiró la tapa del vaso de teflón blanco dentro de una campana extractora. El producto de la síntesis es un polvo gris, como se puede observar en la figura 112.



Figura 112. Compósito GO/TNT obtenido por el método hidrotérmal.

Para concluir con la obtención del compuesto GO/TNT, el producto de la síntesis hidrotérmal fue centrifugado varias veces a 3000 rpm durante 10 minutos, realizando lavados en cada proceso de centrifugación, primero con una solución de ácido clorhídrico al 10% y después con agua destilada a 70 °C. A continuación de los lavados, se realizó un secado del producto en un horno a 80 °C. El compuesto en forma de polvo seco se muestra en la figura 113.

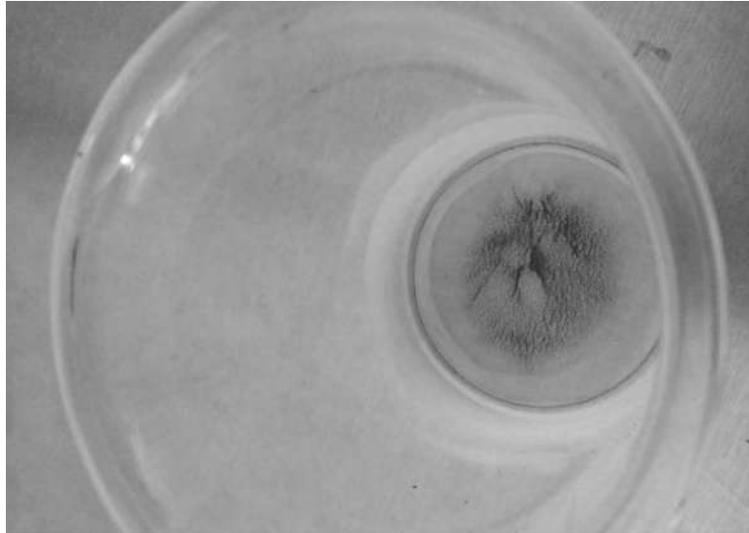


Figura 113. Compósito GO/TNT en forma de polvo seco.

La muestra obtenida fue caracterizada también por Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Microscopía Electrónica de Barrido. El patrón de DRX del compuesto GO/TNT obtenido con síntesis hidrotérmal, así como el patrón del compuesto GO/TNT sintetizado con mezcla asistida por ultrasonido se muestran en la figura 114.

Los patrones de difracción de ambos compósitos resultan bastante diferentes. El patrón del GO/TNT pierde cristalinidad con respecto a la titania original, sin embargo sigue presentando los picos en los mismos ángulos, propios de la fase de anatasa y de rutilo. Los picos del P25 también se siguen observando en el compuesto GO/TNT obtenido por síntesis hidrotérmal, manteniendo una intensidad más elevada con respecto a la titania original comparada con el compuesto obtenido por mezcla asistida por ultrasonido.

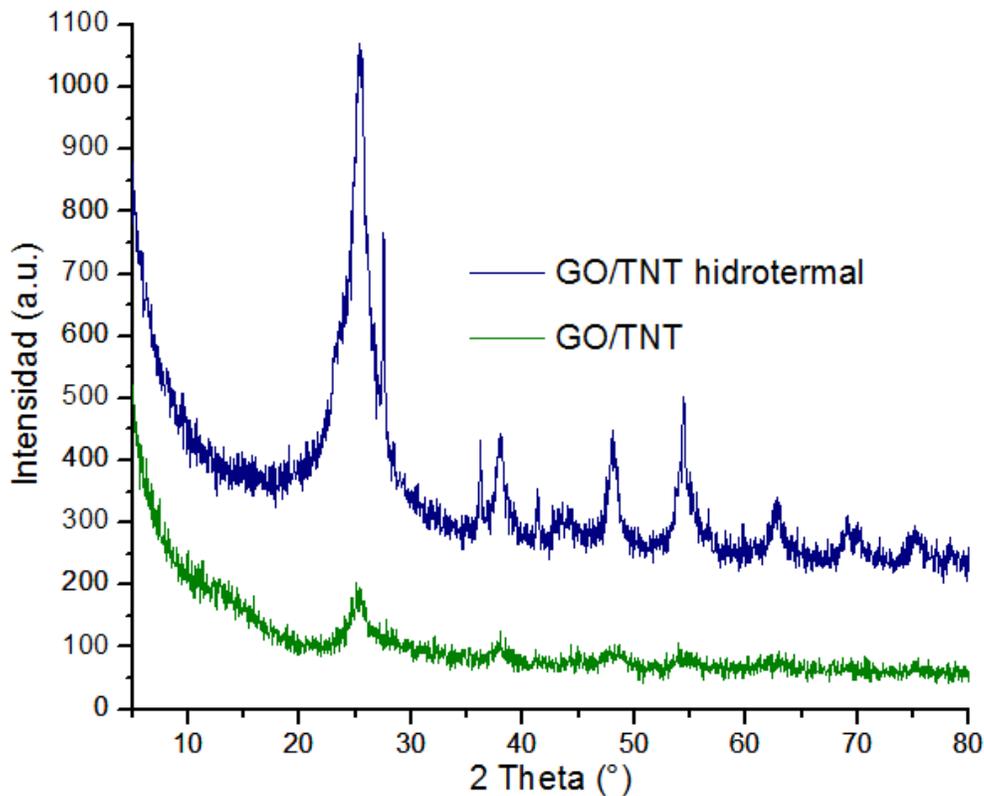


Figura 114. Gráfica comparativa entre los espectros de DRX de los compósitos GO/TNT por síntesis hidrotérmica y el GO/TNT (ultrasonido).

En el patrón del compuesto GO/TNT por síntesis hidrotérmica, se observa un pico ancho a alrededor de $2\theta = 24^\circ$, el cual podría indicar la reducción del óxido de grafeno en la mezcla.

La presencia de un pequeño pico a alrededor de $2\theta = 44^\circ$ que no se encuentra en el patrón de la titania y en cambio sí se encuentra presente en el del óxido de grafeno reducido es otro indicador de la antes mencionada reducción del óxido de grafeno. Este pico, como se vio anteriormente indica la presencia de grafito turboestrático o grafito que no tiene un orden de apilamiento entre las capas adyacentes.

En cuanto a los resultados de la caracterización por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), en la figura 115 se muestra el espectro obtenido para el compuesto GO/TNT obtenido mediante síntesis hidrotérmica y también se muestra el GO/TNT obtenido mediante mezcla asistida por sonicación.

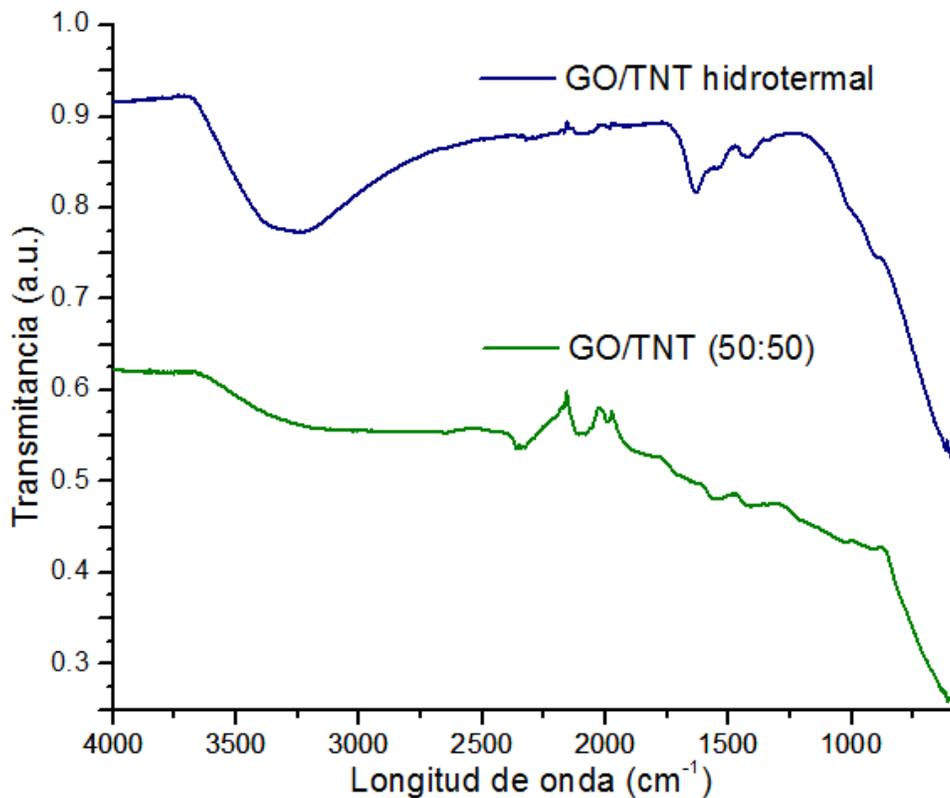


Figura 115. Gráfica comparativa de los espectros de FTIR de los compósitos GO/TNT por síntesis hidrotérmal y GO/TNT (50:50).

En el espectro del compósito GO/TNT por síntesis hidrotérmal se mantienen las bandas de absorción de la titania comercial, las cuales como se vio anteriormente son una banda amplia a menos de 1000 cm^{-1} atribuida a la vibración de los enlaces Ti-O-Ti en la titania. Una banda de absorción ancha a alrededor de 3400 cm^{-1} debido a la presencia de moléculas de agua absorbidas por la titania y un pico en 1630 cm^{-1} que es atribuido a los grupos hidroxílicos y que en el compósito GO/TNT sintetizado ya no se observa.

Las bandas características del óxido de grafeno que son el grupo carbonilo (C=O) a 1720 cm^{-1} , hidroxilo (C-OH) a 1224 cm^{-1} y epoxi (C-O) a 1050 cm^{-1} prácticamente no se observan en compósito GO/TNT por síntesis hidrotérmal, mientras que en el que fue sintetizado con mezcla asistida por ultrasonido si son visibles estas bandas

Las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) del compuesto GO/TNT obtenido mediante una síntesis hidrotérmal se presentan a continuación:

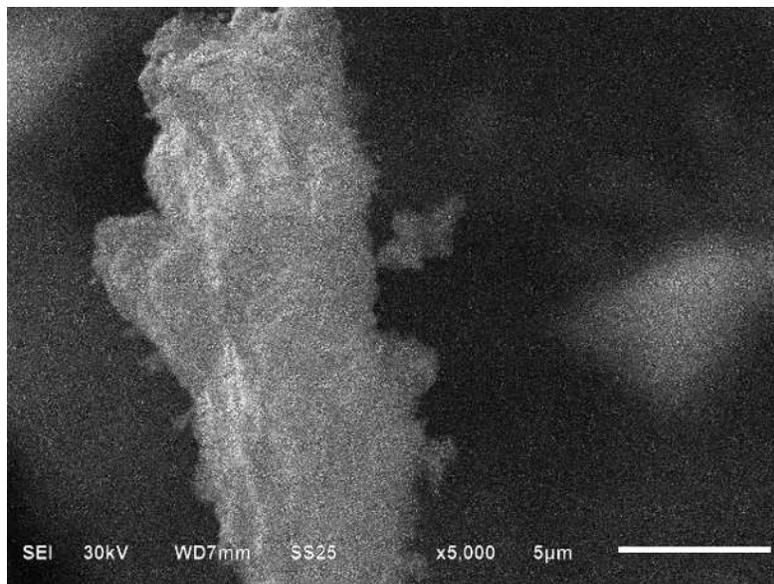


Figura 116. Imagen de nanotubos de titanio obtenida con el MEB (ampliación x5000).

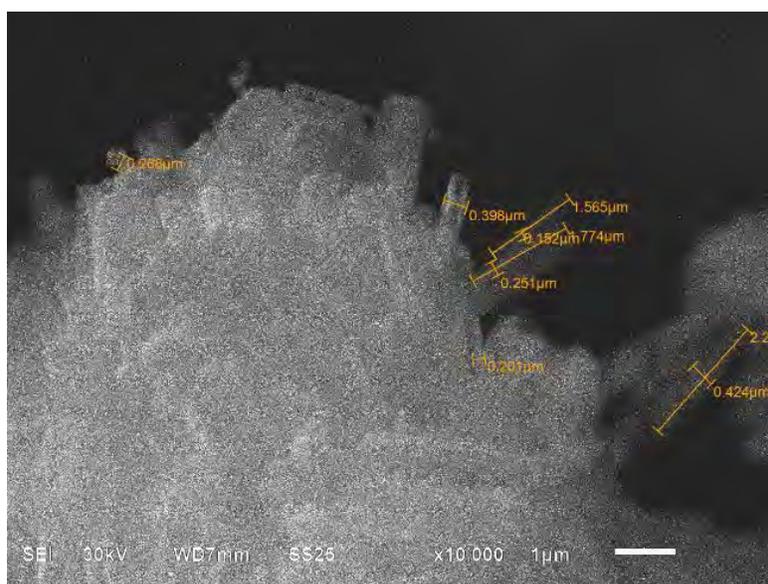


Figura 117. Imagen de nanotubos de titanio obtenida con el MEB (ampliación x10000 con medición de partículas).

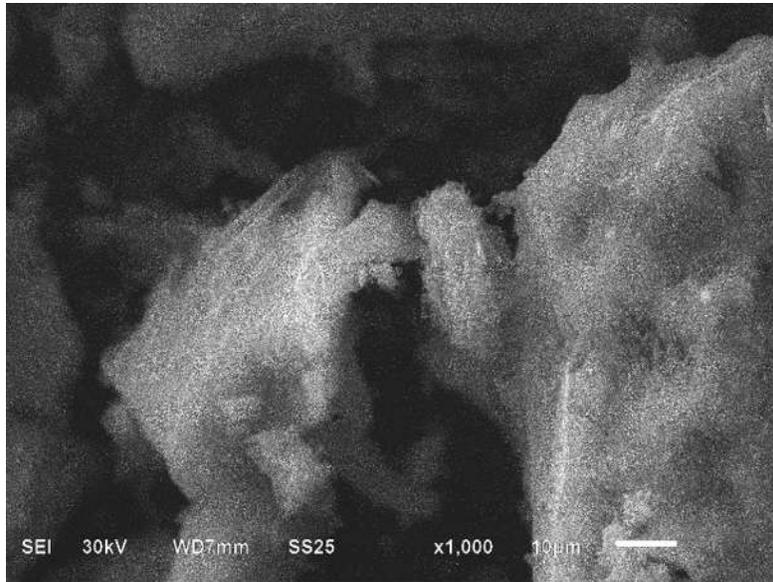


Figura 118. Imagen de nanotubos de titania obtenida con el MEB, (ampliación x1000).

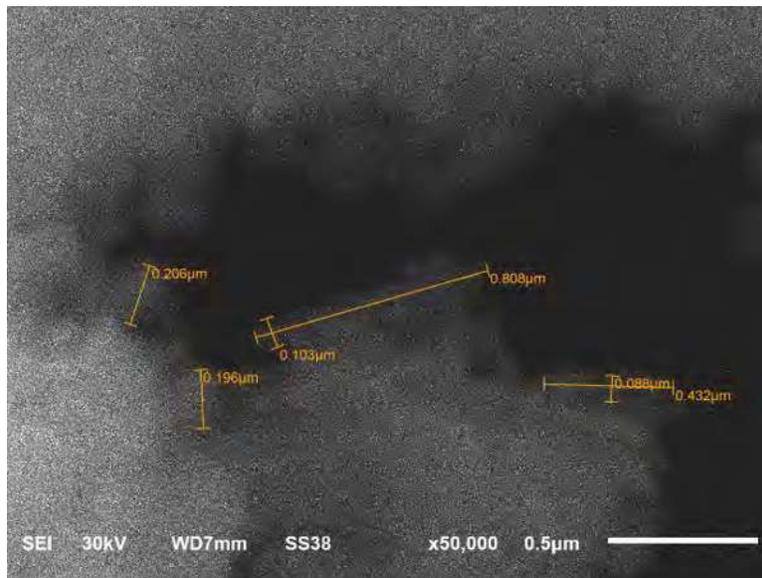


Figura 119. Imagen de nanotubos de titania obtenida con el MEB (ampliación x50000 con medición de partículas).

En las imágenes obtenidas se muestran pequeñas partículas agregadas a las capas de óxido de grafeno, de manera similar a lo que se observaba en los demás compósitos.

Algunas de estas partículas parecen tener una forma alargada, presentando longitudes de una o dos micras, y un ancho de entre 100 y 400 nanómetros. Mediante estas imágenes resulta complicado confirmar que estas nanopartículas son nanotubos de titania, lo cual se podría ver con mayor claridad en un Microscopio Electrónico de Transmisión.

10. EVALUACIÓN DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS.

10.1 PRUEBAS DE FOTOCATÁLISIS

Se realizaron pruebas de fotocatalisis con una lámpara de luz ultravioleta de 8 Watts de potencia y generando ondas con una longitud de 365 nm como se muestra en la figura 120.



Figura 120. Lámpara de luz ultravioleta utilizada para las pruebas de fotocatalisis.

En teoría el proceso consiste en preparar una solución de azul de metileno a partir de agua destilada o desionizada, a una concentración conocida. A consecuencia de esto, el agua aumenta su turbidez y se torna de color azul, luego se colocan las partículas del material fotocatalítico dentro de la solución para posteriormente colocar una fuente emisora de luz ultravioleta sobre la mezcla.

Con el paso del tiempo la luz ultravioleta degrada el compuesto provocando que el agua pierda turbidez y regrese a su estado transparente. El tiempo para que el agua regrese a ser completamente cristalina es menor cuando hay partículas del material fotocatalítico en el interior de la solución que cuando estas partículas no se encuentran presentes, es decir, cuando la solución consiste solamente de agua destilada o desionizada y azul de metileno. Por lo tanto, mediante el uso de equipos de medición, se puede comparar la degradación del azul de metileno con y sin partículas agregadas para conocer el grado de eficiencia de la capacidad fotocatalítica de dichas partículas.

Para la realización de este tipo de pruebas, es importante evitar que la muestra reciba rayos de luz ya sea de una fuente natural como el sol o de una fuente artificial como la iluminación del laboratorio. Por lo tanto se empleó una caja de cartón forrada con un papel oscuro, que se muestra en la figura 121, la cual ya se ha utilizado previamente para experimentos de este tipo en el Laboratorio de Síntesis del Centro Universitario de Vinculación (CUV) de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP). Dicha caja tiene un agujero rectangular para permitir que los rayos de luz UV provenientes de la lámpara lleguen a la muestra.



Figura 121. Configuración de lámpara de luz ultravioleta y “caja oscura” para pruebas de fotocatalisis.

El procedimiento basado en una publicación [106] consistió en preparar una solución de azul de metileno al 3 mM, posteriormente se colocaron 25 ml de esa solución en un vaso de precipitados y se le agregó 0.0125 g de óxido de grafeno. De la misma manera con 25 ml de la solución de azul de metileno y 0.0125 g de TiO₂ comercial (P25) se preparó otro vaso de precipitados. Ambos vasos se colocaron en una parrilla individual como se observa en la figura 122, con el objetivo de mantener una agitación constante durante la prueba.



Figura 122. Muestras para pruebas de fotocatalisis colocadas sobre parrillas: óxido de grafeno (izquierda), titania comercial (derecha).

Se colocó la caja y la lámpara sobre las muestras con las parrillas y se prendió la lámpara UV. La prueba tuvo una duración de 90 minutos. Al terminar, se tomaron las muestras líquidas y se colocaron en tubos de ensayo para ser centrifugadas por 10 minutos y a 3000 rpm. En la figura 123 se pueden observar las muestras en los tubos. Esta centrifugación se realiza para separar el líquido (solución de azul de metileno) de los sólidos (óxido de grafeno y titania comercial).

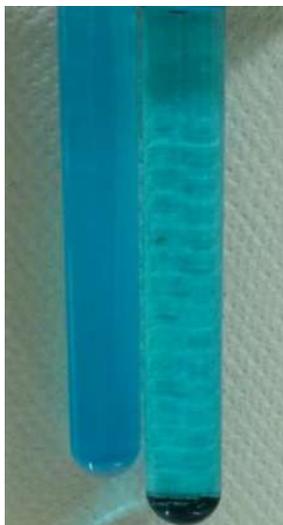


Figura 123. Muestras obtenidas después de la prueba de fotocatalisis: titania comercial (izquierda), óxido de grafeno (derecha).

Ya que se tiene la muestra líquida de azul de metileno separada de los sólidos, se vierte un poco en pequeñas “cubetas” como las que se observan en la figura 124. Posteriormente estas cubetas con las muestras se colocan en el equipo de Espectroscopía de luz Ultravioleta.

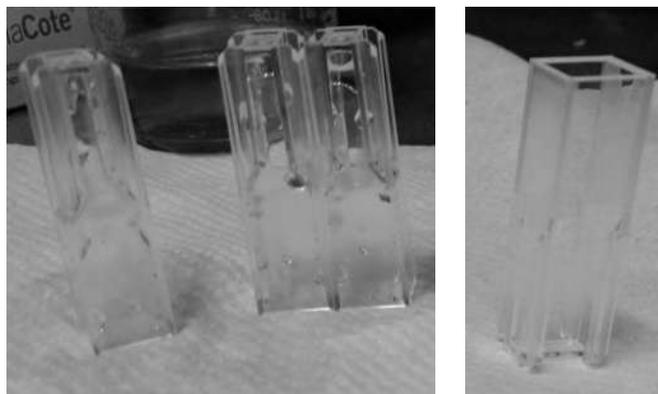


Figura 124. Cubetas en donde se vierten las muestras para colocarse en el equipo de Espectroscopía de luz UV.

El equipo utilizado para evaluar las pruebas de fotocatalisis, fue el Espectrofotómetro de luz UV, marca VELAB, modelo VE-5600UV, con un rango de longitud de onda de 190 – 1100 nm, dicho equipo se muestra en la figura 125.



Figura 125. Equipo de Espectroscopía de luz UV utilizado para evaluar las propiedades de fotocátalisis de las muestras.

Los resultados proporcionados por el equipo de Espectrofotometría de luz UV son gráficas en donde se observa la degradación del azul de metileno generado por los experimentos con luz ultravioleta.

El primer compuesto analizado fue el primero que se obtuvo, es decir el GO/TiO₂ con proporción 90:10. La comparación de los resultados de las pruebas de fotocátalisis bajo luz ultravioleta entre el primer compuesto analizado, el GO4, la titania comercial y el azul de metileno se presentan en la figura 126.

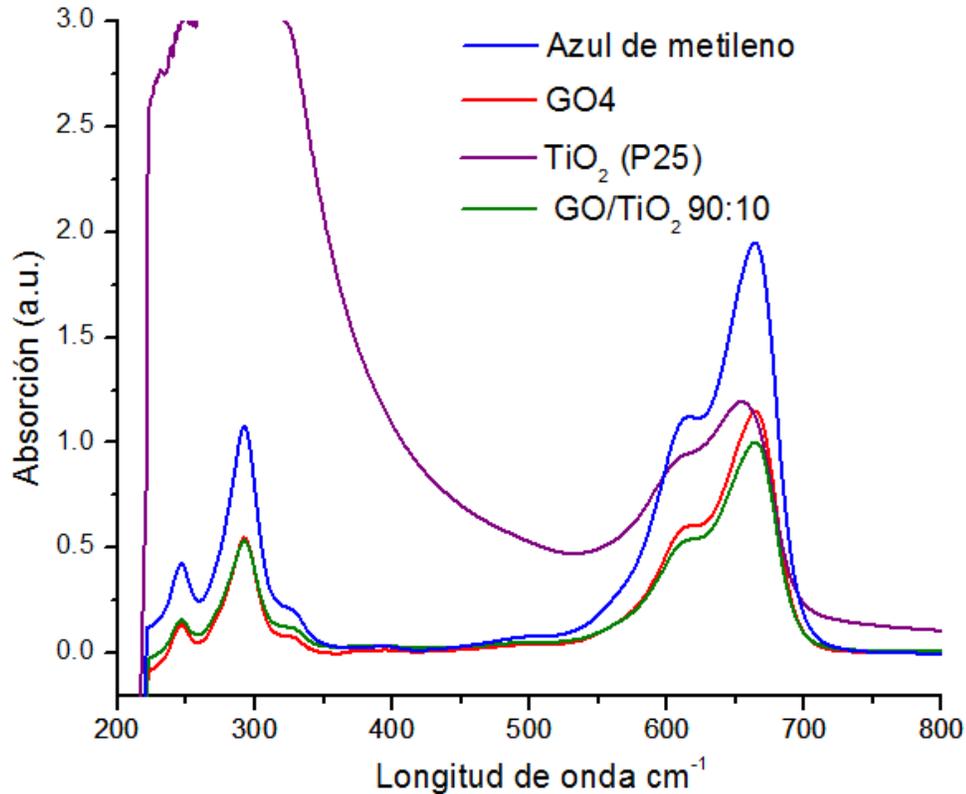


Figura 126. Espectro de absorción UV-vis del Azul de metileno, GO4, TiO₂ (P25) y el compuesto GO/TiO₂ con proporción 90:10.

Como se puede observar, los picos característicos del azul de metileno, que se encuentran en las longitudes de onda de 664 nm y 292 nm, se ven disminuidos en las otras gráficas debido a la degradación de esta sustancia. Puede notarse que la sustancia que más degrada al azul de metileno es el compuesto GO/TiO₂ que contiene el óxido de grafeno sintetizado GO4 (90%) y titania comercial (10%), seguido del GO4 y por último el TiO₂.

Por lo tanto se concluye que el compuesto GO/TiO₂ con proporción 90:10 presenta mejor capacidad de degradación del azul de metileno en exposición con luz ultravioleta que el óxido de grafeno y la titania de manera independiente.

El mismo procedimiento se realizó para los demás compósitos GO/TiO₂ sintetizados con la finalidad de comparar y concluir cuál es el compuesto con la

composición que mejor degrada el azul de metileno bajo luz ultravioleta. La gráfica comparativa en donde se presentan los resultados de las pruebas de fotocatalisis bajo luz ultravioleta de los compósitos GO/TiO₂ sintetizados, el compósito rGO/TiO₂, el GO4, la titania comercial (P25) y el azul de metileno se presentan en la figura 127.

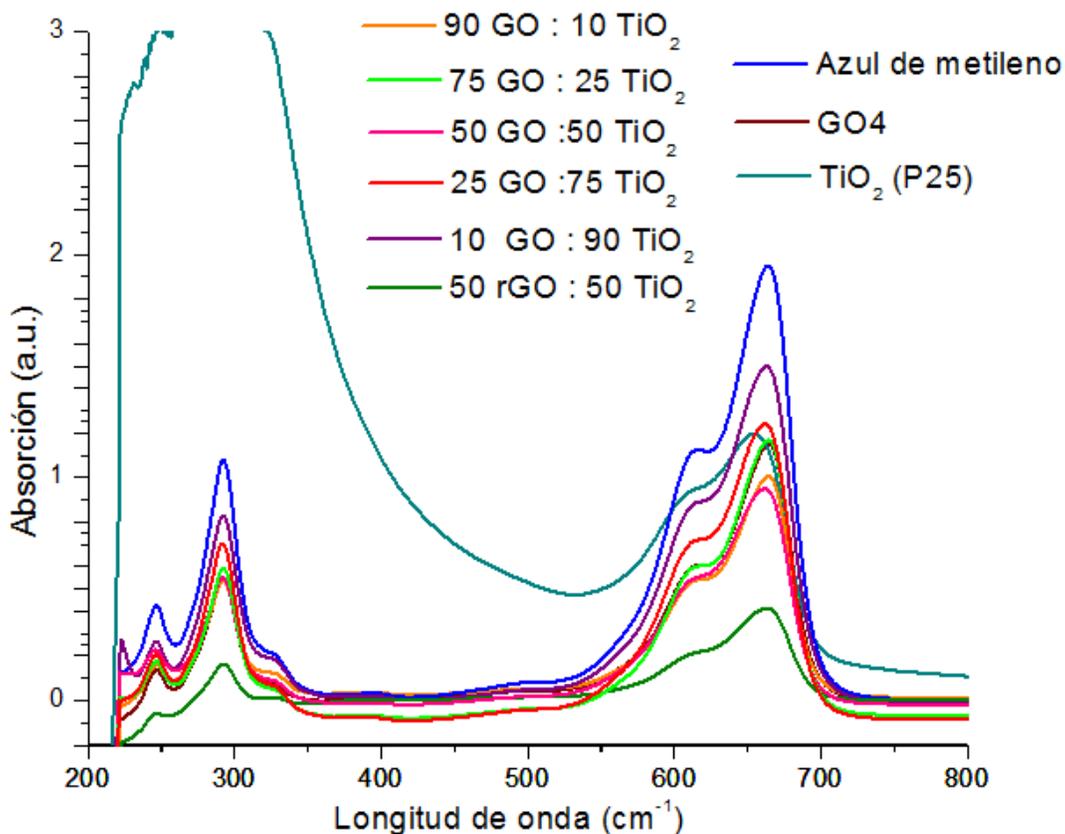


Figura 127. Espectro de absorción UV-vis del Azul de metileno, GO4, TiO₂ (P25) y los diferentes compósitos sintetizados.

Realizando un análisis de la gráfica comparativa de los espectros de absorción UV-vis, se observa que el compósito GO/TiO₂ con proporción (10:90) es el que menos degrada al azul de metileno, seguido del nanomaterial GO/TiO₂ 25:75 y del TiO₂, que se encuentran muy cercanos uno del otro. De esto se concluye que los compósitos GO/TiO₂ con proporción 10:90 y 25:75 no mejoran la capacidad de degradar el azul de metileno del óxido de grafeno y la titania por separado, por lo que estas composiciones no serían las adecuadas para este tipo de aplicación.

Posteriormente se encuentran dos líneas casi juntas que corresponden al compuesto GO/TiO₂ 75:25 y al GO4 de manera independiente. Por lo tanto se puede decir que esta composición en particular sí mejora la capacidad de degradar el azul de metileno con respecto a la titania de manera independiente, y resulta muy cercana al óxido de grafeno sólo. Esto podría ser útil para utilizar menos óxido de grafeno en aplicaciones de fotocatalisis, empleando un 25% de titania y un 75% de óxido de grafeno y obteniendo un desempeño similar a si solo se utilizara óxido de grafeno.

Los compósitos que mejoran la capacidad de degradar el azul de metileno con respecto a la titania y al óxido de grafeno de manera independiente, son el GO/TiO₂ con proporción 90:10 y con proporción 50:50. Estos materiales sí se benefician de tener en su composición ambas sustancias base en lo que se refiere a sus propiedades de fotocatalisis bajo luz ultravioleta. De entre ellos, el nanomaterial GO/TiO₂ 50:50 fue el que dió mejores resultados de entre todos los compósitos óxido de grafeno/titania sintetizados y por lo tanto se decidió que esta composición era la más adecuada para realizar un compósito con el óxido de grafeno reducido con ácido ascórbico.

El compósito rGO/TiO₂ 50:50 también se presenta en la gráfica comparativa y se puede observar que emplear óxido de grafeno reducido mejora notablemente la capacidad de degradar el azul de metileno comparado con el compósito con óxido de grafeno sin reducir y resulta mucho más efectivo que a la titania comercial y el óxido de grafeno de manera independiente.

Por último se realizaron pruebas de fotocatalisis para el compósito sintetizado por medio de una mezcla asistida por ultrasonido del óxido de grafeno (GO) y los nanotubos de titania (TNT).

En la figura 128 se muestra una comparación de los espectros de absorción de UV-vis del azul de metileno, la titania comercial, los nanotubos de titania sintetizados por el método hidrotérmal, el compósito GO/TiO₂ con proporción 50:50 y el compósito GO/TNT sintetizado por mezcla asistida por ultrasonido.

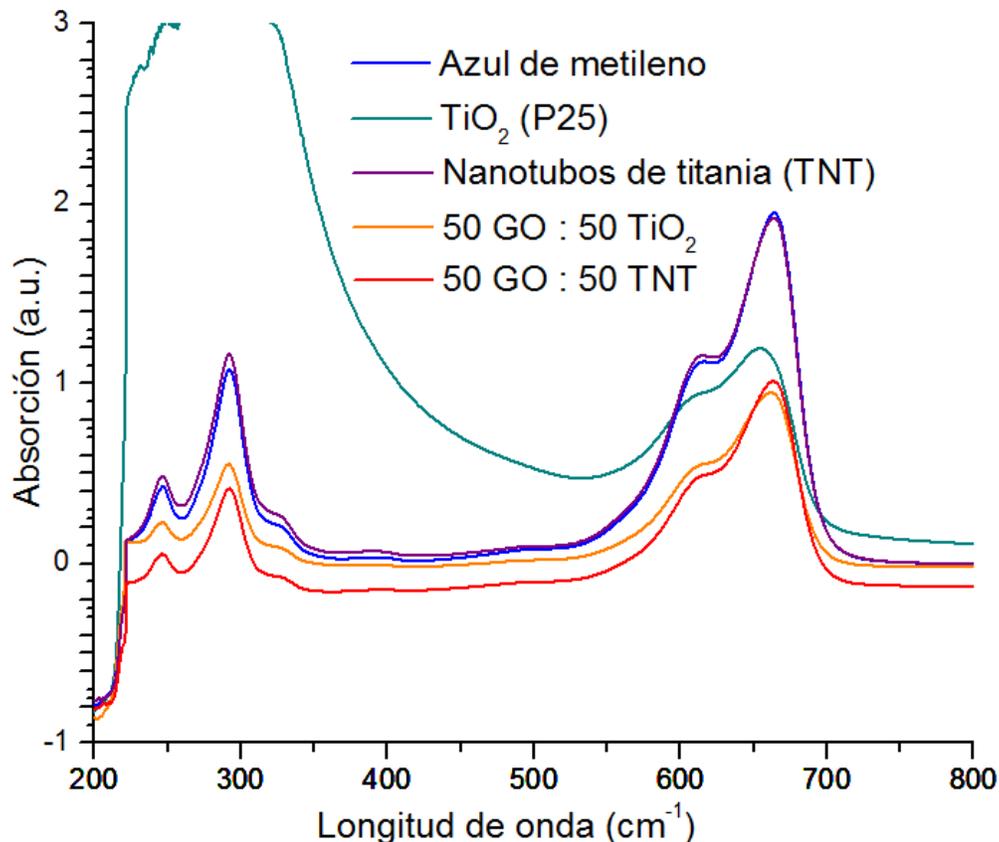


Figura 128. Espectro de absorción UV-vis del Azul de metileno, TiO_2 (P25), TNT y los compósitos GO/TiO_2 (50:50) y GO/TNT (50:50).

En la gráfica se puede observar que el tratamiento hidrotérmal realizado a la titania con la finalidad de obtener nanotubos de titania, no mejora la capacidad de degradación de azul de metileno bajo luz ultravioleta comparada con la titania comercial original. Incluso se observa que dicha capacidad disminuye.

Esta disminución de la capacidad de degradación del azul de metileno bajo luz ultravioleta también se presenta en el compósito GO/TNT sintetizado por mezcla asistida por ultrasonido, que en el pico de alrededor de 650 cm^{-1} muestra menor degradación que el GO/TiO_2 con proporción 50:50. Por lo tanto, este tratamiento hecho a la titania comercial no mejora sus propiedades fotocatalíticas, pero sí realiza modificaciones a la titania en su estructura y morfología como se comprobó con la caracterización de las muestras y haría falta su investigación en otro tipo de aplicaciones para saber qué propiedades se ven beneficiadas por este tratamiento hidrotérmal.

10.2 PRUEBAS DE ELECTROQUÍMICA

Para estas pruebas fue necesaria la fabricación de un electrodo de trabajo. Un electrodo de trabajo en una celda electroquímica como la que se empleó requiere en teoría de una superficie de área definida que esté en contacto con un electrolito y sobre la cual se coloca el recubrimiento. También es necesario que ninguna otra superficie de ese electrodo tenga contacto con dicho electrolito. Además se requiere de alguna superficie del electrodo en donde se pueda conectar un caimán que permite la conexión del electrodo de trabajo con el equipo.

Considerando estas limitantes se fabricó un electrodo de grafito para realizar las pruebas de electroquímica. El material base utilizado fue una barra de grafito con una longitud aproximada de 15 cm y un diámetro de 6.28 mm.

Con la intención de que únicamente un área determinada de la barra de grafito (diámetro) tuviera contacto con el electrolito se empleó una resina epóxica para cubrir gran parte de la longitud de la barra. Del otro lado, se dejó una parte de la longitud de la barra de grafito descubierta para conectar los caimanes que llevan la conexión al equipo de pruebas electroquímicas.

Para cubrir la barra de grafito con la resina epóxica se fabricó un molde con un tubo de PVC de una pulgada de diámetro y con una longitud aproximada de 13 cm. El tubo se fijó a la mesa de trabajo de manera vertical mediante cinta adhesiva. Las paredes interiores del tubo de PVC se untaron con vaselina con la finalidad de que se pudiera retirar con facilidad el electrodo de grafito después de la etapa de curado de la resina epóxica. El molde de PVC fabricado se muestra en la figura 129.



Figura 129. Molde de PVC empleado para fabricar el electrodo de trabajo.

Posteriormente se preparó la resina epóxica. Se utilizó el “sistema epóxico para laminado estructural” que consiste en una resina epóxica con el nombre comercial de RE-7000-1 y un endurecedor llamado HD-307, este sistema epóxico se muestra en la figura 130. Para preparar la resina, primero se vertió el líquido RE-7000-1 en un vaso de precipitados, y posteriormente se vertió el endurecedor HD-307 para mezclar ambos líquidos y se agitó ligeramente esta mezcla.



Figura 130. Sistema epóxico para laminado estructural de la compañía Bullton.

La mezcla de ambas sustancias se colocó en el molde de PVC donde ya previamente se había colocado la barra de grafito aproximadamente en el

centro. Ya colocada la resina se dejó curando a temperatura ambiente por 24 horas.

Posteriormente se retiró el electrodo de grafito del molde y se colocó en una estufa de calentamiento a 80 °C por otras 24 horas para curar completamente la resina epóxica.

El electrodo de grafito ya con la resina epóxica totalmente endurecida se lijó del extremo inferior para conseguir una superficie lisa de grafito y de resina epóxica. El electrodo de grafito finalizado se observa en la figura 131.

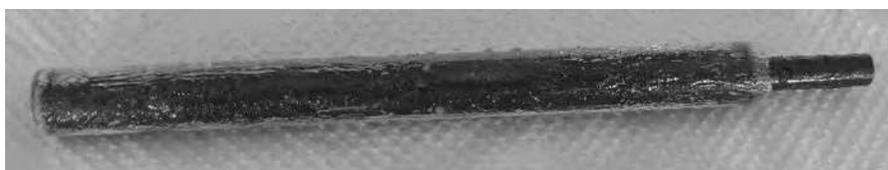


Figura 131. Electrodo de grafito finalizado.

Una vez obtenido el electrodo de grafito se realizaron recubrimientos para colocarse en el extremo inferior del mismo. Estos recubrimientos se obtuvieron al disolver ácido poliláctico $(C_3H_4O_2)_n$ utilizando cloroformo $CHCl_3$ y agregando alrededor de 5% en masa de la sustancia a analizar. El ácido poliláctico fue proporcionado por la BUAP en estado sólido, esta sustancia se observa en la figura 132. Las sustancias agregadas a los recubrimientos fueron óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (rGO), dióxido de titanio (TiO_2) y el compuesto sintetizado de rGO- TiO_2 con una proporción de 50-50.

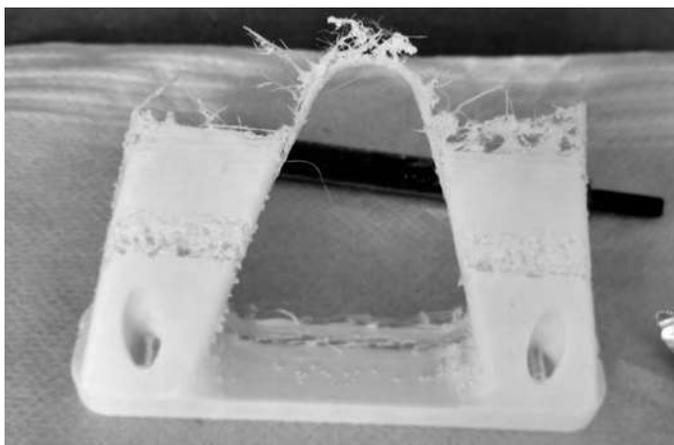


Figura 132. Ácido poliláctico $(C_3H_4O_2)_n$ utilizado para realizar los recubrimientos.

El equipo utilizado para llevar a cabo las pruebas de electroquímica fue una estación electroquímica o potenciostato de la marca Gamry Instruments, modelo Reference 600, que se muestra en la figura 133.



Figura 133. Potenciostato modelo Reference 600 de la marca Gamry Instruments.

Además del equipo de mediciones electroquímicas o potenciostato, se requiere de una celda electroquímica para realizar las pruebas. La celda electroquímica empleada en este trabajo tiene varios elementos: un soporte para la celda, unas pinzas de sujeción que mantienen a la celda y al soporte unidos, un tubo de vidrio que sirve para contener el electrolito, un tapón de goma que fija los electrodos, conexiones para los electrodos y tres electrodos. La celda electroquímica completa y montada para pruebas se muestra en la figura 134.



Figura 134. Celda electroquímica montada para pruebas con el potenciostato.

El electrolito utilizado fue una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 5% y se empleó una configuración de tres electrodos: Un electrodo de trabajo que es en el que se realiza la medición, en este caso el electrodo de grafito fabricado, uno de referencia que es de calomel que se muestra en la figura 135 y un contraelectrodo de grafito.



Figura 135. Electrodo de referencia de calomel.

En cuanto a las conexiones que van hacia el equipo y a los electrodos se debe de poner mucha atención al color de dichas conexiones y a donde deben de estar conectadas. Según las instrucciones del equipo, el cable blanco se conecta con el electrodo de referencia de calomel, los clavos rojo y naranja se conectan al contraelectrodo de grafito, los cables verde y azul se conectan al electrodo de trabajo de grafito y por último el cable negro debe conectarse a tierra (pinzas de sujeción).

Se realizaron pruebas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica a los recubrimientos, las cuales permiten conocer la resistencia que presentan los recubrimientos al paso de la corriente, esto también permite conocer que tan conductor es un material comparado con los otros analizados.

Los parámetros establecidos para la realización de la prueba fueron: una frecuencia inicial de 100000 Hz, una frecuencia final de 0.01 Hz, un voltaje de corriente alterna de 10 mV rms y un área seleccionada de 0.31 cm².

El resultado de las pruebas son dos gráficas, una de Bode (frecuencia contra impedancia) y otra de Nyquist (impedancia real contra impedancia imaginaria). A continuación se muestran las gráficas obtenidas.

En la figura 136 se muestra una comparación de las gráficas de Bode de los distintos materiales y recubrimientos. La línea recta negra que se observa representa la impedancia obtenida con el electrodo de grafito sin recubrimiento, en otras palabras, no existe ninguna resistencia agregada al electrodo y por lo tanto esta línea sirve como referencia para los demás resultados.

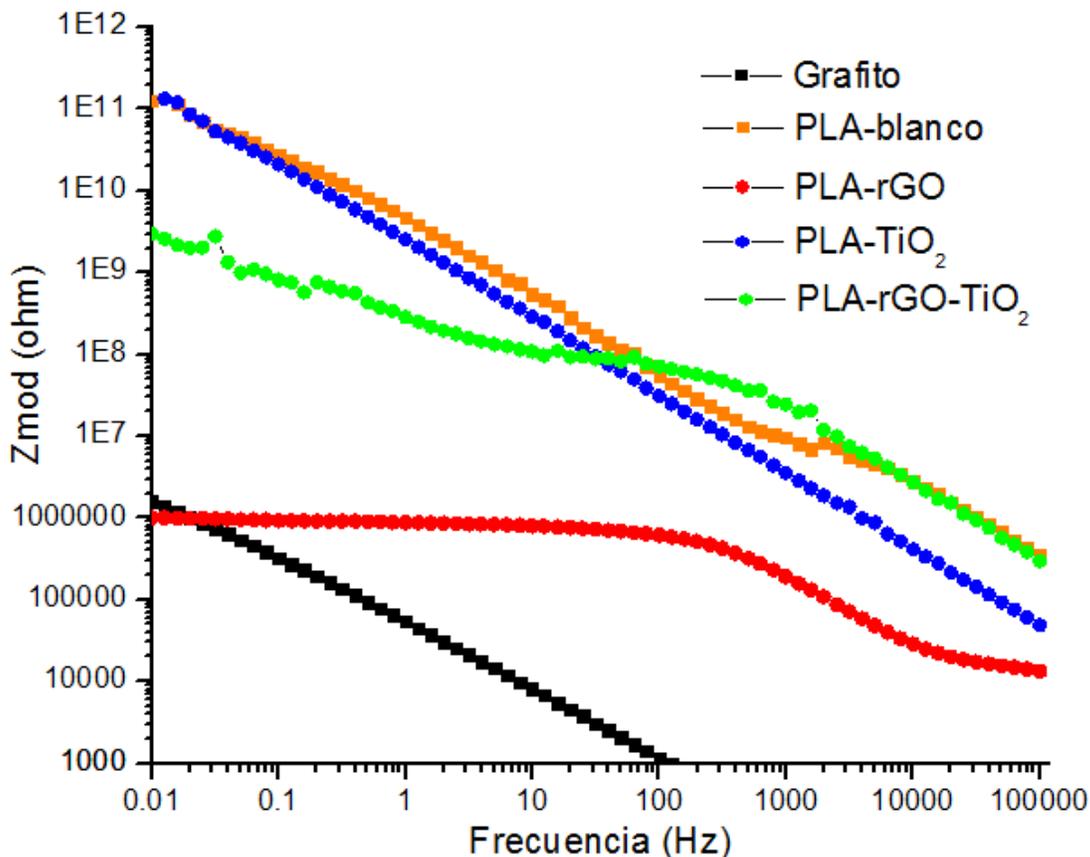


Figura 136. Comparación de gráficas de Bode de los distintos materiales y recubrimientos.

La línea más cercana a la del electrodo de grafito es la roja, la cual representa la impedancia del recubrimiento del ácido poliláctico con óxido de grafeno reducido. Como puede notarse, no es una línea recta, sino que presenta variaciones en el valor de la impedancia que se ven con mayor claridad en la gráfica de Nyquist. En frecuencias bajas se observa una disminución de la impedancia del rGO hasta llegar prácticamente al valor del electrodo de grafito sin electrodo. Este resultado indica que el óxido de grafeno reducido es un material conductor, ya que el valor de la impedancia o resistencia al paso de la corriente eléctrica coincide con el del grafito, que es el electrodo de trabajo.

En cuanto a la otra línea de referencia que es la del recubrimiento con ácido poliláctico únicamente, también se observa una línea muy cercana, que corresponde al recubrimiento de pla-TiO₂, lo cual indica que se trata de un material no conductor y por lo tanto el valor de la impedancia no disminuye.

Al ser el TiO₂ un material no conductor y el óxido de grafeno reducido un material conductor, se esperaría que una mezcla de ambas sustancias muestre valores intermedios de impedancia, que es precisamente lo que se observa en la gráfica de Bode en la línea del compuesto sintetizado con ambas sustancias.

La línea verde que corresponde al recubrimiento con el compuesto rGO/TiO₂ presenta un valor de impedancia cercano al del que sólo tiene PLA en frecuencias altas, mientras que al bajar la frecuencia, disminuye también la impedancia o en otras palabras, se reduce la resistencia al paso de la corriente del recubrimiento con el compuesto, registrando una impedancia significativamente menor que el recubrimiento que tiene TiO₂ y bastante mayor que la del óxido de grafeno reducido.

En la figura 137 se muestra una comparación de las gráficas de Nyquist de los distintos materiales y recubrimientos analizados.

En la gráfica de Nyquist donde se presentan todos los resultados de las pruebas de electroquímica sólo se pueden observar con claridad las líneas de los recubrimientos con PLA (blanco) y con titania. Esto se debe a que el valor de la impedancia en estos recubrimientos es bastante mayor que la que presentan los otros recubrimientos y el electrodo de trabajo.

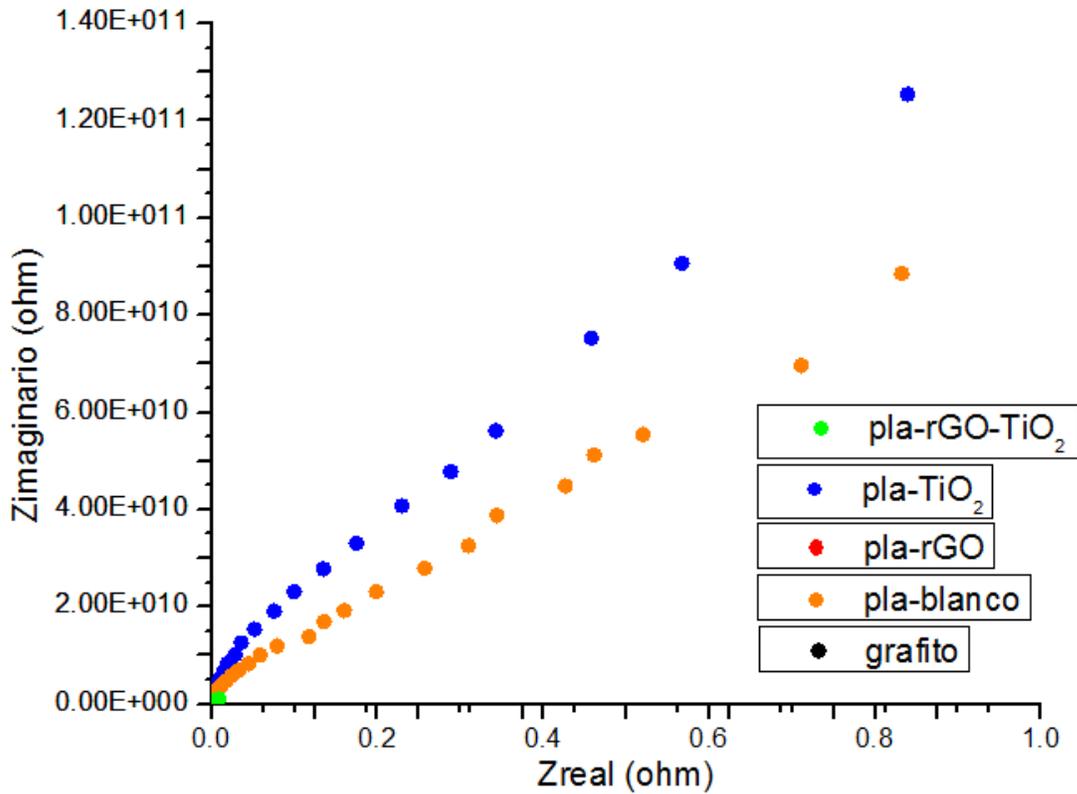


Figura 137. Comparación de gráficas de Nyquist de los distintos materiales y recubrimientos.

Las líneas de los recubrimientos con PLA (blanco) y con titania presentan líneas a 45° aproximadamente, siendo la línea del PLA (blanco) la que tiene un ángulo menor y más cercano al eje de las X lo cual quiere decir que presenta una impedancia mayor, así como se vio en la gráfica de Bode. Esta línea representa una resistencia de "Warburg" resultante de la dependencia de la frecuencia con la difusión (transporte de iones) en el electrolito [107]. A continuación se presentan las gráficas de Nyquist con escala más pequeña:

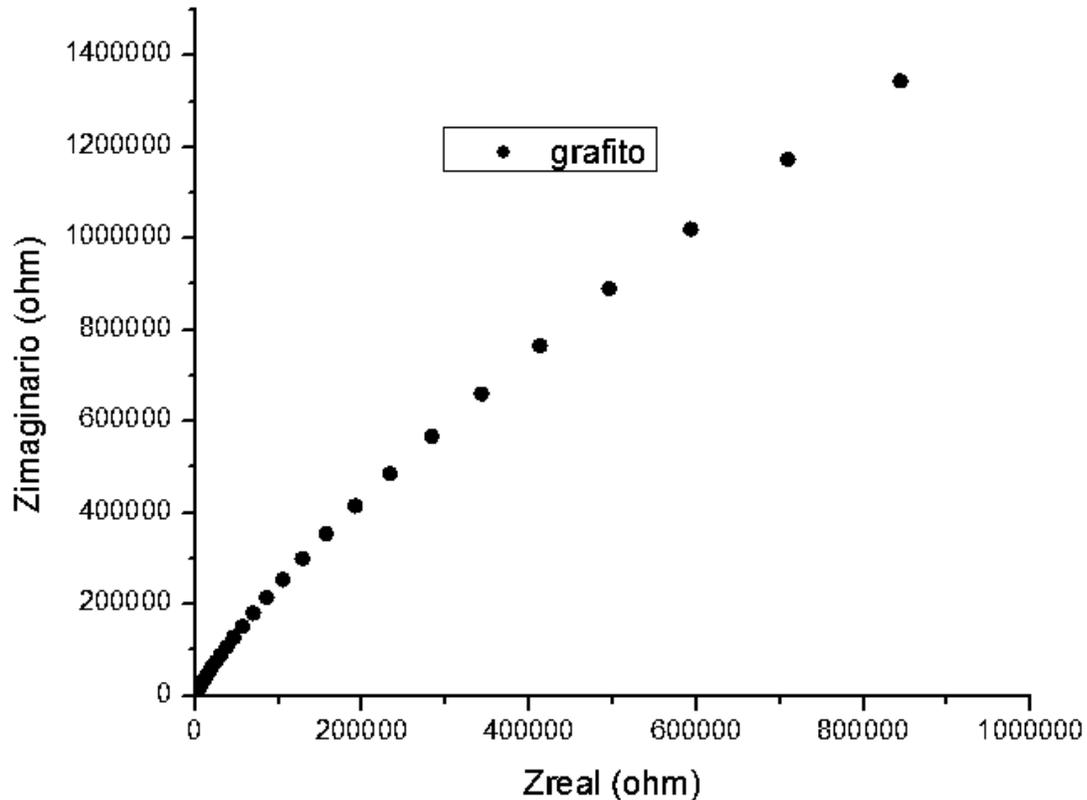


Figura 138. Gráfica de Nyquist del electrodo de trabajo de grafito.

La gráfica obtenida para el electrodo de grafito mostrada en el a figura 138 es la que menor impedancia presenta y es la base para la evaluación de las impedancias de los demás recubrimientos. Se presenta únicamente una línea a 45° la cual se debe a la resistencia por difusión de iones en el electrolito.

En las gráficas de Nyquist del óxido de grafeno reducido y del compuesto rGO/TiO₂ se presenta un semicírculo sobre la región de alta frecuencia, el cual es una región controlada por transferencia de carga [108]. Mientras más largo sea ese semicírculo, indica una resistencia interfacial de transferencia de carga mayor o en otras palabras, una menor conductividad eléctrica [107]. En otras palabras, un incremento en el diámetro del semicírculo que se presenta en altas frecuencias indica un aumento en la resistencia de la película o recubrimiento protector [109]. Esta impedancia que se presenta en altas frecuencias, también se observa en las gráficas de Bode, como una curvatura en las líneas obtenidas en la lectura.

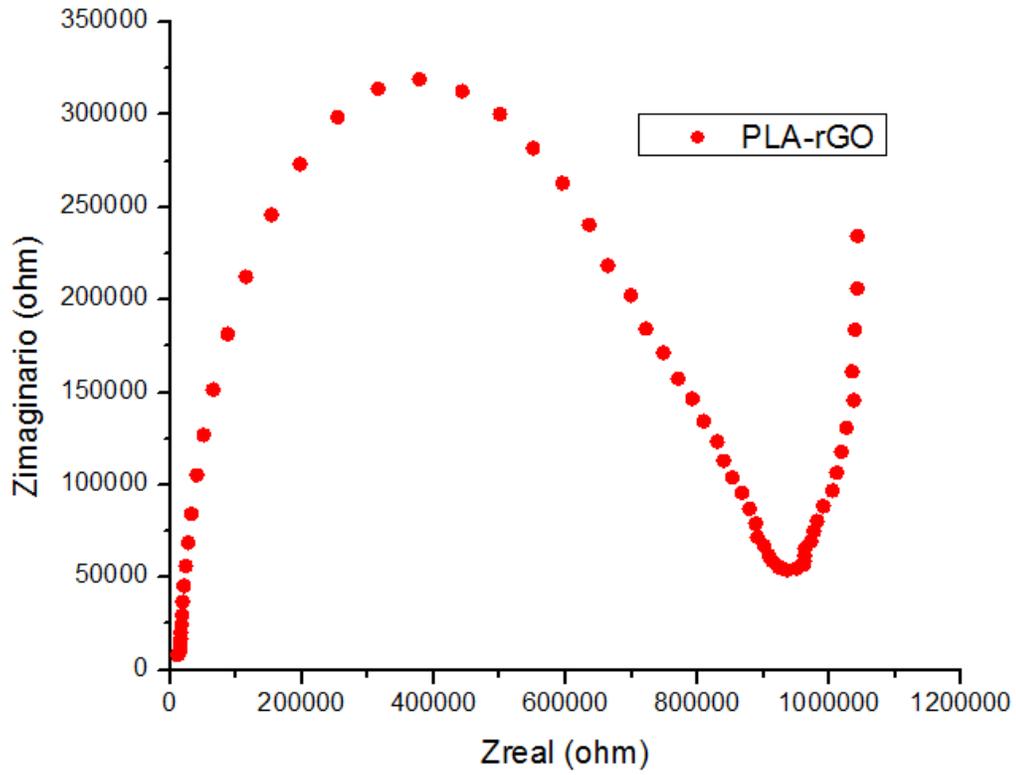


Figura 139. Gráfica de Nyquist del recubrimiento PLA-rGO.

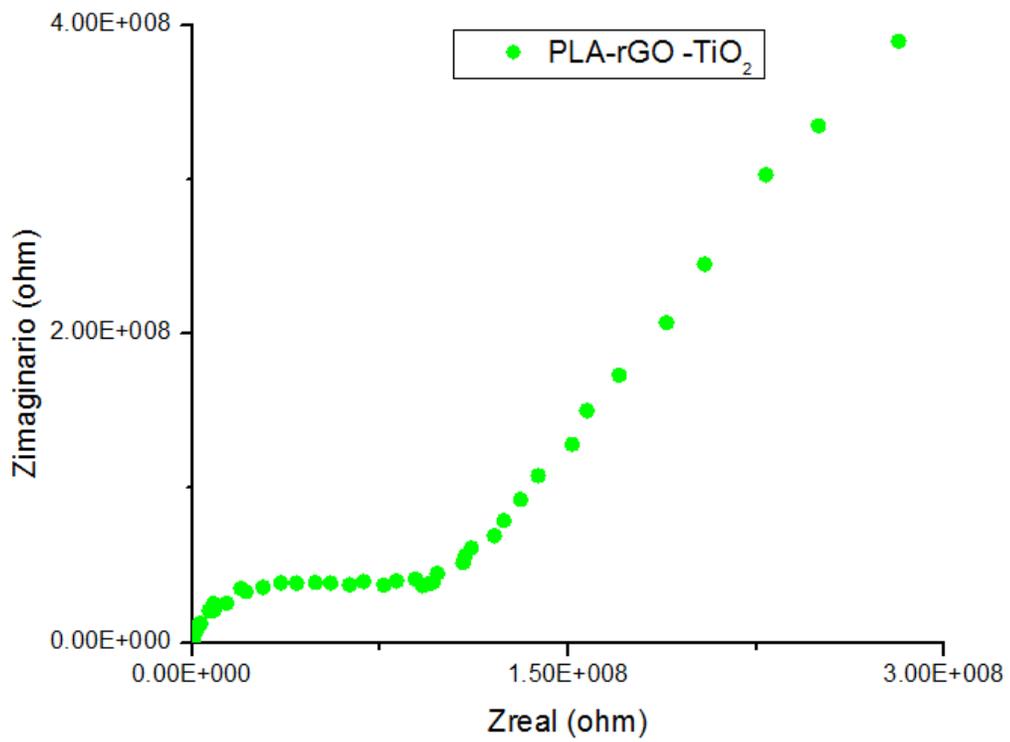


Figura 140. Gráfica de Nyquist del recubrimiento PLA-rGO-TiO₂.

Por lo tanto, comparando los diámetros de ambos semicírculos, es evidente que el menor es el del óxido de grafeno reducido, lo que quiere decir que la conductividad eléctrica de este material es mayor que la del compuesto, de igual manera que lo que se observa en la gráfica de Bode, en donde la línea del óxido de grafeno es la más cercana a la del electrodo de grafito. Posteriormente al semicírculo en la gráfica del óxido de grafeno reducido, se presenta una línea cercana a la vertical, lo cual es un comportamiento capacitivo [109].

El semicírculo del recubrimiento con el compuesto rGO/TiO₂ tiene un diámetro mayor al que se observa en la gráfica del recubrimiento con óxido de grafeno reducido, lo cual indica que la transferencia de carga o conductividad eléctrica es menor en este material. Además, después de esta región dependiente de la transferencia de carga, se presenta una línea a 45° aproximadamente, lo que da a entender que la resistencia debida a la difusión de los iones en el electrolito también es mayor que la del óxido de grafeno reducido.

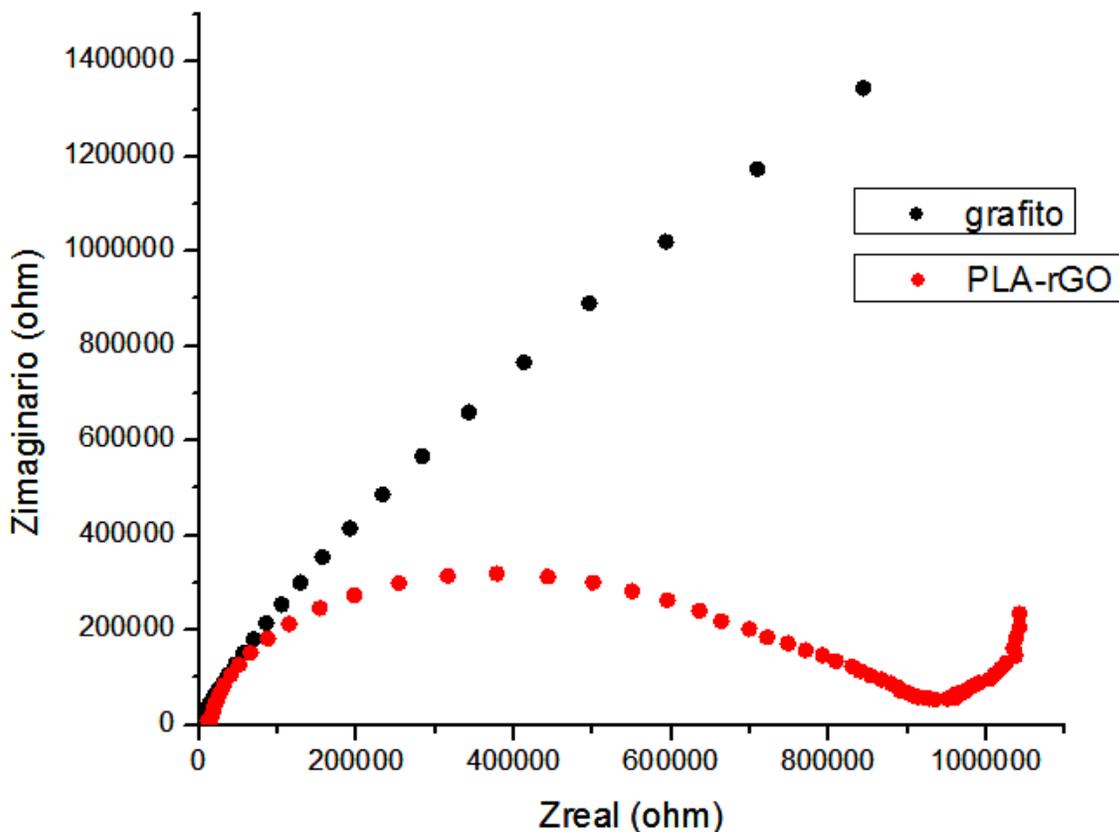


Figura 141. Gráficas de Nyquist del recubrimiento PLA-rGO y del electrodo de grafito.

La gráfica comparativa de la figura 141 muestra tanto los resultados del grafito como del recubrimiento del PLA-rGO, al ser sus impedancias pequeñas y similares, pueden colocarse en la misma gráfica, no así con el recubrimiento del compuesto rGO-TiO₂ que presenta una impedancia significativamente mayor.

Los resultados obtenidos en las gráficas de Bode y de Nyquist confirman que la adhesión de óxido de grafeno reducido a la titania reduce significativamente su impedancia o en otras palabras, mejora significativamente la transferencia de carga de este material.

11. CONCLUSIONES

A partir de los métodos empleados para síntesis y de los resultados obtenidos se obtuvieron varias conclusiones.

Para la síntesis de óxido de grafeno empleando el Método de Hummers es importante tener especial atención en las temperaturas de la sonicación (temperatura baja) y después de añadir agua desionizada a la muestra (temperatura alta), además es recomendable utilizar un refrigerante que permita que el líquido que se evapora se vuelva a condensar. En las muestras sintetizadas de óxido de grafeno se comprobó que estos factores son de gran importancia para obtener los resultados deseados y las diferencias se muestran principalmente en la caracterización por Difracción de Rayos X.

Para la reducción del óxido de grafeno, se demostró que tanto el método de reducción con ácido ascórbico como con sulfato de hidracina permiten conseguir la disminución de los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno. Sin embargo, utilizar ácido ascórbico para este procedimiento presenta ventajas considerables con respecto al sulfato de hidracina, sobre todo en cuanto a su no toxicidad y que la reducción se realiza a temperatura ambiente.

Se comprobó que un método de síntesis sencillo como es la mezcla asistida por ultrasonido permite obtener compósitos GO/TiO₂ y rGO/TiO₂, mejorando las propiedades que tienen ambas sustancias por separado y sin requerir un método complejo o costoso en recursos.

Las pruebas de degradación de azul de metileno bajo luz ultravioleta permitieron determinar que el compósito GO/TiO₂ más adecuado para este tipo de aplicación es el que tiene la proporción 50:50, ya que este fue el que más degradó al azul de metileno, y el otro compósito que dio buenos resultados comparado con los demás fue el de la proporción 90:10.

Además se pudo observar que el compuesto rGO/TiO₂ con proporción 50:50 mejora considerablemente las propiedades de fotocátalisis bajo luz ultravioleta comparada primero con las sustancias base originales y también con el compuesto que contiene óxido de grafeno sin reducir.

Estos resultados obtenidos en las pruebas de degradación de azul de metileno bajo luz ultravioleta muestran la viabilidad de utilizar un compuesto rGO/TiO₂ para aplicaciones de fotocátalisis, como la degradación de tintes tóxicos de la industria textil, por ejemplo.

En cuanto a la síntesis de nanotubos de titania, se comprobó que el tratamiento hidrotermal a la titania comercial sí modifica notablemente su estructura cristalina, siendo el método hidrotermal con titania únicamente, el que mayor efecto tiene para modificar su estructura. Por ambos métodos se observan nanopartículas, pero no es evidente la morfología de nanotubos, por lo que sería necesaria su observación con un microscopio más potente.

En las pruebas de electroquímica, se concluye que el ácido poliláctico si es un material conveniente para el estudio de recubrimientos con materiales agregados, a diferencia del quitosano, que se deshace al estar sumergido en el electrolito. Sin embargo, la uniformidad y repetibilidad de los recubrimientos sigue siendo un detalle importante a tomar en cuenta para la obtención de resultados adecuados.

Los resultados obtenidos en las gráficas de Bode y de Nyquist confirman que la adhesión de óxido de grafeno reducido a la titania reduce significativamente su impedancia o en otras palabras, mejora significativamente la transferencia de carga de este material. Esto sugiere que puede ser viable y es conveniente que se investigue su aplicación en conversión de energía como en celdas solares y celdas de combustible.

12. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Definición de Nanotecnología, consultado en septiembre del 2015 "<http://www.nano.gov/nanotech-101/what/definition>".
- [2] C. Crowe, "Materiales y materias primas" 2011.
- [3] F. Rodríguez Castillo, "Introducción a los nanomateriales" 2012.
- [4] C. Rodríguez González and O. V. Kharissova, "Propiedades y aplicaciones del grafeno" vol. XI, no. 38, pp. 17–23, 2008.
- [5] V. López Fernández, "Nanomateriales basados en carbono" 2009.
- [6] H. J. Choi, S. M. Jung, J. M. Seo, D. W. Chang, L. Dai, and J. B. Baek, "Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors" 2010.
- [7] E. A. Mazuelas, "Caracterización por difracción de Rayos X de Heteroestructuras de Semiconductores III-V. Aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de GaAs/Si" 1992.
- [8] J. P. Sibilía, "A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis" Zeitschrift für Physikalische Chemie, vol. 210, pp. 130–130, 1999.
- [9] G. Vázquez Nin, "Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas" p. 168, 2000.
- [10] C. L. C. Gerard J. Tortora, Berdell R. Funke, "Introducción a la microbiología" 2007.
- [11] F. J. Poole, Charles P., Owens, "Introducción a la nanotecnología" 2007.
- [12] J. Mendoza Flores, R. Durán Romero, and J. Genescá Llongueras, "Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión, Notas" pp. 1–33.
- [13] J. Rose, M. Auffan, O. Proux, V. Nivière, and J. Y. Bottero, Encyclopedia of Nanotechnology. 2012.
- [14] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene" Nat. Mater., vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.
- [15] F. Liu, C. W. Lee, and J. S. Im, "Graphene-Based Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage" J. Nanomater., vol. 2013, pp. 1–11, 2013.
- [16] S. Das, P. Sudhagar, Y. S. Kang, and W. Choi, "Graphene synthesis and application for solar cells" J. Mater. Res., vol. 29, no. 3, pp. 299–319, 2014.
- [17] W. Choi and J. Lee, "Graphene: Synthesis and Applications" 2011.

- [18] X. Li, "Synthesis, Properties and Application of Graphene Woven Fabrics" 2015.
- [19] V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S. I. Khondaker, and S. Seal, "Graphene based materials: Past, present and future" *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 8, pp. 1178–1271, 2011.
- [20] L. M. Viculis, J. J. Mack, and R. B. Kaner, "A chemical route to carbon nanoscrolls" *Science*, vol. 299, no. 5611, p. 1361, 2003.
- [21] W. Hummers, "Preparation of graphite oxide", *J. Am. Chem. Soc.* 1958.
- [22] J. Wintterlin and M. L. Bocquet, "Graphene on metal surfaces" *Surf. Sci.*, vol. 603, no. 10–12, pp. 1841–1852, 2009.
- [23] S. C. Ray, *Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide*, no. ii. Elsevier Inc., 2014.
- [24] T. Rattana, S. Chaiyakun, N. Witit-Anun, N. Nuntawong, P. Chindaudom, S. Oaew, C. Kedkeaw, and P. Limsuwan, "Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets" *Procedia Eng.*, vol. 32, pp. 759–764, 2012.
- [25] G. Wu and W. Gao, *Graphene Oxide*. 2015.
- [26] B. C. Brodie, "On the Atomic Weight of Graphite" *Philos. Trans. R. Soc. London*, vol. 149, no. 9, pp. 249–259, 1859.
- [27] D. Salze, D. Doppel-, D. Reaction, L. Staudenmaier, D. Substanz, and I. Zeit, "Verfahren zur Darstellung der Graphitsaure" *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, vol. 31, pp. 1481–1487, 1898.
- [28] J. William S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 1937, p. 1339, 1958.
- [29] D. C. Marcano, D. V Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, "Improved Synthesis of Graphene Oxide" vol. 4, no. 8.
- [30] S.-S. Li, K.-H. Tu, C.-C. Lin, C.-W. Chen, and M. Chhowalla, "Solution-processable graphene oxide as an efficient hole transport layer in polymer solar cells" *ACS Nano*, vol. 4, no. 6, pp. 3169–3174, 2010.
- [31] P. Hasin, M. a Alpuche-aviles, and Y. Wu, "Electrocatalytic Activity of Graphene Multilayers toward I⁻ / I₃⁻ : Effect of Preparation Conditions and Polyelectrolyte Modification" *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 37, pp. 15857–15861, 2010.
- [32] C. Punckt, J. D. Roy-mayhew, D. J. Bozym, C. Punckt, and I. A. Aksay, "Functionalized Graphene as a Catalytic Counter Electrode in Dye-Sensitized Solar Cells" vol. 4, pp. 6203–6211, 2015.

- [33] G. L. Li, G. Liu, M. Li, D. Wan, K. G. Neoh, and E. T. Kang, "Organo- and water-dispersible graphene oxide-polymer nanosheets for organic electronic memory and gold nanocomposites" *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 29, pp. 12742–12748, 2010.
- [34] S. Q. Chen and Y. Wang, "Microwave-assisted synthesis of a Co₃O₄-graphene sheet-on-sheet nanocomposite as a superior anode material for Li-ion batteries" *J. Mater. Chem.*, vol. 20, p. 9735, 2010.
- [35] S. Pei and H.-M. Cheng, "The reduction of graphene oxide" *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3210–3228, 2012.
- [36] G. Eda and M. Chhowalla, "Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin-film electronics and optoelectronics" *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 22, pp. 2392–2415, 2010.
- [37] S. Stankovich, D. a. Dikin, R. D. Piner, K. a. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide" *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 7, pp. 1558–1565, 2007.
- [38] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, K. M. Kohlhaas, E. J. Zimney, E. A. Stach, R. D. Piner, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Graphene-based composite materials" *Nature*, vol. 442, no. 7100, pp. 282–286, 2006.
- [39] V. C. Tung, M. J. Allen, Y. Yang, and R. B. Kaner, "High-throughput solution processing of large-scale graphene" *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 1, pp. 25–29, 2009.
- [40] A. B. Bourlinos, D. Gournis, and D. Petridis, "Graphite Oxide : Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids" *Society*, vol. 19, no. 6, pp. 6050–6055, 2003.
- [41] N. Mohanty, A. Nagaraja, J. Armesto, and V. Berry, "High-throughput, ultrafast synthesis of solutiondispersed graphene via a facile hydride chemistry" *Small*, vol. 6, no. 2, pp. 226–231, 2010.
- [42] Y. Chen, X. Zhang, P. Yu, and Y. Ma, "Stable dispersions of graphene and highly conducting graphene films: a new approach to creating colloids of graphene monolayers" *Chem. Commun.*, no. 30, pp. 4527–4529, 2009.
- [43] D. Kim, S. J. Yang, Y. S. Kim, H. Jung, and C. R. Park, "Simple and cost-effective reduction of graphite oxide by sulfuric acid" *Carbon N. Y.*, vol. 50, no. 9, pp. 3229–3232, 2012.
- [44] J. Chen, B. Yao, C. Li, and G. Shi, "An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide" *Carbon N. Y.*, vol. 64, no. 1, pp. 225–229, 2013.
- [45] K. Kondratowicz, Z. Elechowska, and W. Sadowski, "Nanoplasmonics, Nano-Optics,

- Nanocomposites, and Surface Studies” vol. 167, pp. 467–484, 2015.
- [46] K. Wang, J. Ruan, H. Song, J. Zhang, Y. Wo, S. Guo, and D. Cui, “Biocompatibility of Graphene Oxide” pp. 1–8, 2011.
- [47] A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, “Structure of Graphite Oxide Revisited” vol. 5647, no. 97, pp. 4477–4482, 1998.
- [48] J. Zhang, H. Yang, G. Shen, P. Cheng, J. Zhang, and S. Guo, “Reduction of graphene oxide via l -ascorbic acid” Chem. Commun., vol. 46, no. 7, pp. 1112–1114, 2010.
- [49] C. Xu, R. Yuan, and X. Wang, “Selective reduction of graphene oxide” New Carbon Mater., vol. 29, no. 1, pp. 61–66, 2014.
- [50] S. Gurunathan, “Green chemistry approach for the synthesis of biocompatible graphene” Int J Nanomedicine, 2013.
- [51] Y.-R. Shin, S.-M. Jung, I.-Y. Jeon, and J.-B. Baek, “The oxidation mechanism of highly ordered pyrolytic graphite in a nitric acid/sulfuric acid mixture” Carbon N. Y., vol. 52, pp. 493–498, 2013.
- [52] Y. Xu, K. Sheng, C. Li, and G. Shi, “Self-assembled graphene hydrogel via a one-step hydrothermal process” ACS Nano, vol. 4, no. 7, pp. 4324–4330, 2010.
- [53] K. Zhou, Y. Zhu, X. Yang, X. Jiang, and C. Li, “Preparation of graphene–TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity” New J. Chem., vol. 35, no. 2, pp. 353–359, 2011.
- [54] G. Williams, B. Seger, and P. V. Kamt, “TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide. ACS Nano” 2008.
- [55] J. Shen, M. Shi, B. Yan, H. Ma, N. Li, and M. Ye, “Ionic liquid-assisted one-step hydrothermal synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide composites” Nano Res., vol. 4, no. 8, pp. 795–806, 2011.
- [56] Benitez, “Síntesis y caracterización del óxido de grafeno” no. 1, pp. 2–5, 2011.
- [57] M. Dahl, Y. Liu, and Y. Yin, “Composite Titanium Dioxide Nanomaterials” Chem. Rev., vol. 114, no. 19, pp. 9853–9889, 2014.
- [58] M. Qamar, C. . Yoon, H. J. Oh, A. Czoska, K. Park, N. Lee, K. S. Lee, and S. J. Kim, “Preparation of titanium oxide nanotube by hydrothermal process” Solid State Phenom., vol. 124–126, pp. 1165–1168, 2007.
- [59] B. O’Regan and M. Grätzel, “A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films” Nature, vol. 353, pp. 737–740, 1991.
- [60] K. Niwa, K. Tamura, S. Anandan, and Y. Ikuma, “Hydrogen production using mesoporous

- titanium dioxide" *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 111, no. 1, pp. 34–38, 2012.
- [61] L. Yang, S. Luo, Q. Cai, and S. Yao, "A review on TiO₂ nanotube arrays: Fabrication, properties, and sensing applications" *Chinese Sci. Bull.*, vol. 55, no. 4–5, pp. 331–338, 2010.
- [62] C.-C. Wang and J. Y. Ying, "Sol–Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals" *Chem. Mater.*, vol. 11, no. 11, pp. 3113–3120, 1999.
- [63] X. Chen, "Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications" *Chinese J. Catal.*, vol. 30, no. 8, pp. 839–851, 2009.
- [64] H. Tuller, "Solid state electrochemical systems—opportunities for nanofabricated or nanostructured materials" *J. Electroceramics*, pp. 211–218, 1997.
- [65] Y. Chiang, "Introduction and Overview: Physical Properties of Nanostructured Materials" *J. Electroceramics*, pp. 205–209, 1997.
- [66] J. Y. Ying and T. a O. Sun, "Research Needs Assessment on Nanostructured Catalysts" *Nanostructured Mater.*, vol. 1, pp. 219–238, 1997.
- [67] X. Chen and A. Selloni, "Introduction: Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials" *Chem. Rev.*, vol. 114, pp. 9281–9282, 2014.
- [68] T. M. López Goerne, "Nanotecnología y nanomedicina: La ciencia del futuro... hoy" pp. 59–80, 2011.
- [69] M. L. Rojas Cervantes, "Diseño y síntesis de materiales 'a medida' mediante el método SOL-GEL", Editorial UNED. 2012.
- [70] A. Alves, C. P. Bergmann, and F. A. Berutti, *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*. 2013.
- [71] K. Lee, A. Mazare, and P. Schmuki, "One-dimensional titanium dioxide nanomaterials: nanotubes.," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9385–454, 2014.
- [72] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Formation of Titanium Oxide Nanotube" *Langmuir*, vol. 14, no. 12, pp. 3160–3163, 1998.
- [73] T. Kasuga, M. Hiramatsu, a Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, "Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing" *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 15, pp. 1307–1311, 1999.
- [74] T. Kasuga, "Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties" *Thin Solid Films*, vol. 496, no. 1, pp. 141–145, 2006.
- [75] M. N. Wu D, Liu J, Zhao X, Li A, Chen Y, "Sequence of events for the formation of titanate nanobelts" *Chem Mater*, vol. 18, no. 10, pp. 547–553, 2006.

- [76] Z. Y. Yuan and B. L. Su, "Titanium oxide nanotubes, nanofibers and nanowires" *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 241, no. 1–3, pp. 173–183, 2004.
- [77] Y. Lan, X. Gao, H. Zhu, Z. Zheng, T. Yan, F. Wu, S. P. Ringer, and D. Song, "Titanate nanotubes and nanorods prepared from rutile powder" *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 8, pp. 1310–1318, 2005.
- [78] M. E. Jr., de Abreu M.A.S., M. G.T., M. B. a., J. P. M., and A. a S.: "Characterization of nanostructured titanates obtained by alkali treatment of TiO₂-Anatases with distinct crystal shape" *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 6, pp. 665–676, 2007.
- [79] X. Pan, Y. Zhao, S. Liu, C. L. Korzeniewski, S. Wang, and Z. Fan, "Comparing Graphene-TiO₂ Nanowire and Graphene-TiO₂ Nanoparticle Composite Photocatalysts" 2012.
- [80] D. V Bavykin and F. C. Walsh, "Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications" *Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis, Properties and Applications*, no. 12. pp. 1–154, 2010.
- [81] D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin, and F. C. Walsh, "The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO₂ nanotubes" *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 22, p. 3370, 2004.
- [82] Y. Mao and S. S. Wong, "Size- and shape-dependent transformation of nanosized titanate into analogous anatase titania nanostructures" *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 25, pp. 8217–8226, 2006.
- [83] K. K. Chawla, *Composite materials*. 1985.
- [84] W. Fan, Q. Lai, Q. Zhang, and Y. Wang, "Nanocomposites of TiO₂ and reduced graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution" *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 21, pp. 10694–10701, 2011.
- [85] H. Wu, J. Fan, E. Liu, X. Hu, Y. Ma, X. Fan, Y. Li, and C. Tang, "Facile hydrothermal synthesis of TiO₂ nanospindles-reduced graphene oxide composite with a enhanced photocatalytic activity" *J. Alloys Compd.*, vol. 623, pp. 298–303, 2015.
- [86] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, and J. Li, "P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst" *ACS Nano*, vol. 4, no. 1, 2009.
- [87] J. Guerrero-Contreras and F. Caballero-Briones, "Graphene oxide powders with different oxidation degree, prepared by synthesis variations of the Hummers method" *Mater. Chem. Phys.*, vol. 153, pp. 209–220, 2015.
- [88] B. Neha, K. S. Manjula, B. Srinivasulu, and S. C. Subhas, "Synthesis and Characterization of Exfoliated Graphite / ABS Composites" *Open J. Org. Polym. Mater.*, vol. 2, no. October, pp. 74–78, 2012.

- [89] Catálogo de Sigma Aldrich, consultado en abril del 2016, http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/718467?lang=es®ion=MX&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xviews-_-prodRecCold10-5.”
- [90] Y. Zhang and C. Pan, “TiO₂/graphene composite from thermal reaction of graphene oxide and its photocatalytic activity in visible light, *J Mater Sci*” 2011.
- [91] B. Jiang, C. Tian, Q. Pan, Z. Jiang, J. Wang, W. Yan, and H. Fu, “Enhanced Photocatalytic Activity and Electron Transfer Mechanisms of Graphene / TiO₂ with Exposed { 001 } Facets” *J. Phys. Chem.*, pp. 23718–23725, 2011.
- [92] Z. Fan, K. Wang, T. Wei, J. Yan, L. Song, and B. Shao, “An environmentally friendly and efficient route for the reduction of graphene oxide by aluminum powder” *Carbon N. Y.*, vol. 48, no. 5, pp. 1686–1689, 2010.
- [93] C. Petit and T. J. Bandoz, “Graphite Oxide/Polyoxometalate Nanocomposites as Adsorbents of Ammonia” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 9, pp. 3800–3809, 2009.
- [94] L. Chen, Z. Xu, J. Li, C. Min, L. Liu, X. Song, G. Chen, and X. Meng, “Reduction and disorder in graphene oxide induced by electron-beam irradiation” *Mater. Lett.*, vol. 65, no. 8, pp. 1229–1230, 2011.
- [95] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Can?ado, A. Jorio, and R. Saito, “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 11, p. 1276, 2007.
- [96] X. Zheng, W. Hou, Q. Lian, and H. Wu, “Synthesis of graphene nanosheets via chemical reduction of graphite oxide and application in the adsorption” *Russ. J. Appl. Chem.*, vol. 88, no. 2, pp. 356–360, 2015.
- [97] Y. Tang, S. Wang, X. Tan, G. Hou, and G. Zheng, “TiO₂/graphene nanocomposites as anode materials for high rate lithium-ion batteries,” *J. Cent. South Univ.*, vol. 21, no. 5, pp. 1714–1718, 2014.
- [98] S. D. Perera, R. G. Mariano, K. Vu, N. Nour, O. Seitz, Y. Chabal, and K. J. Balkus, “Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic activity” *ACS Catal.*, vol. 2, no. 6, pp. 949–956, 2012.
- [99] V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S. R. Agnihotra, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. S. Ruoff, and S. K. Manohar, “All-organic vapor sensor using inkjet-printed reduced graphene oxide” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 12, pp. 2154–2157, 2010.
- [100] D. Liang, C. Cui, H. Hub, Y. Wang, S. Xu, B. Ying, P. Li, B. Lu, and H. Shen, “One-step hydrothermal synthesis of anatase TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced photocatalytic activity” *J. Alloys Compd.*, vol. 582, pp. 236–240, 2014.

- [101] M. Roteta, R. Fernández-Martínez, M. Mejuto, and I. Rucandio, "Preparation of graphene thin films for radioactive samples" *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 109, pp. 217–221, 2016.
- [102] K. Zhou, Y. Zhu, X. Yang, X. Jiang, and C. Li, "Preparation of graphene- TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity". *New J Chem* 35, 2011.
- [103] G. S. H. Thien, F. S. Omar, N. I. S. A. Blya, W. S. Chiu, H. N. Lim, R. Yousefi, F. J. Sheini, and N. M. Huang, "Improved synthesis of reduced graphene oxide-titanium dioxide composite with highly exposed {001} facets and its photoelectrochemical response" *Int. J. Photoenergy*, vol. 2014, 2014.
- [104] A. Lima Flores and E. Rubio Rosas, "Síntesis y caracterización de Nanotubos de Titania (TiO₂) y posibles aplicaciones en fotocatalisis," Benemérita Univ. Autónoma Puebla Fac. Ciencias Físico-Matemáticas, 2013.
- [105] S. D. S. Perera, R. G. R. Mariano, K. Vu, N. Nour, O. Seitz, Y. Chabal, and K. J. Balkus Jr, "Hydrothermal synthesis of graphene-TiO₂ nanotube composites with enhanced photocatalytic activity" *ACS Catalysis*, vol. 2, no. 6. pp. 949–956, 2012.
- [106] Y. Zhang and C. Pan, "TiO₂/graphene composite from thermal reaction of graphene oxide and its photocatalytic activity in visible light" *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 8, pp. 2622–2626, 2011.
- [107] X. Feng, R. Li, Z. Yan, X. Liu, R. Chen, Y. Ma, X. Li, Q. Fan, and W. Huang, "Preparation of graphene/polypyrrole composite film via electrodeposition for supercapacitors" *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 11, no. 6, pp. 1080–1086, 2012.
- [108] J. M. Flores, R. D. Romero, and J. G. Llongueras, "Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en Corrosión" *Inst. Mex. Pet.*, pp. 1–33, 2002.
- [109] K. Darowicki and M. Szociński, "Evaluating the performance of organic coatings under mechanical stress using electrochemical impedance spectroscopy," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 8, no. 6, pp. 346–351, 2004.
- [110] Y. Liu, G. Yuan, Z. Jiang, Z. Yao, and M. Yue, "Solvothermal synthesis of graphene nanosheets as the electrode materials for supercapacitors," *Ionics (Kiel)*, vol. 21, no. 3, pp. 801–808, 2015.