



Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales

Doctorado en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

“Nano-fabricación de compósitos de anatasa y grafeno con aplicaciones en fotocatalisis”

Tesis que para obtener el Grado de Doctor en Metalurgia y Ciencias de los Materiales presenta:

M.C. Arturo Aguilera Mandujano

Director de Tesis:

Dr. Juan Serrato Rodríguez

Morelia, Mich., a agosto del 2021



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**



Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales

Of. Núm. IIMM-ST-072-2021

DR. JUAN SERRATO RODRIGUEZ
DR. JOSE LUIS RICO CERDA
DRA. DIANA FABIOLA CHOLICO GONZALEZ
DRA. TZARARA LOPEZ LUKE
DR. JUAN ZARATE MEDINA
DR. ARIOSTO MEDINA FLORES

Por medio de la presente, me permito comunicar a Ustedes que han sido designados para formar parte de la mesa sinodal que realizará el examen de grado del **M.C. ARTURO AGUILERA MANDUJANO**, quien está inscrito en el programa de Doctorado en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales. En este contexto, les pedimos hacer la revisión de tesis en tiempo y forma en cuatro semanas para culminar a la brevedad posible el proceso de titulación de la estudiante y cumplir con los indicadores que marca el CONACYT para continuar siendo un Programa reconocido como Posgrado Nacional de Calidad.

Esperando contar con su valiosa participación, agradecemos la prioridad que en sus actividades le pueda dar a esta importante actividad académica.

Morelia Mich. a 01 de Junio de 2021

Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde
Sub-Director Técnico

Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Instituto de Investigación
en Metalurgia y Materiales

*Instituto de Investigaciones Metalúrgicas
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo
Edificio "U" Ciudad Universitaria
Morelia Mich. C.P. 58060
México.*

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer primeramente a Dios, por haberme concedido la paciencia, la perseverancia, la voluntad y la dedicación para poder concluir este trabajo de investigación. También quiero agradecer a mi familia. A mis padres, por su apoyo incondicional y su ejemplo de vida. A mis hermanos, por acompañarme en todas las etapas de mi vida con su amistad, consejos y apoyo. Adicionalmente quiero agradecer a familiares y amigos que directa o indirectamente me ayudaron en esta etapa.

Agradezco de manera especial, al Doctor Juan Serrato Rodríguez, por sus explicaciones sobre química, cerámica, caracterización fisicoquímica, nanotecnología y el proceso de investigación; y por su asesoría y orientación durante mi proyecto de investigación.

A los sinodales: el Dr. José Luis Rico Cerda, la Dra. Diana Fabiola Cholico González, el Dr. Feng Rao Wu y el Dr. Oliver Muñoz Serrato; por sus valiosas aportaciones, observaciones y recomendaciones durante las presentaciones de seminario y su asesoría en la experimentación y análisis de muestras. Además, agradezco a los técnicos del IIMM, de los equipos de Difracción de Rayos X, Microscopía de Fuerza Atómica, Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión; por su ayuda y atención en los análisis que me permitieron caracterizar mis diferentes muestras.

Por último, me parece importante agradecer al CONACYT por el financiamiento que me otorgó para realizar mis estudios de doctorado; y a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, al programa de Doctorado del IIMM y sus responsables; por permitirme realizar este posgrado y apoyarme en cada etapa del proceso.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.....	23
I. JUSTIFICACIÓN	26
II. OBJETIVOS	27
III. HIPÓTESIS	28
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	29
2.1 Introducción a los nanomateriales	29
2.1.1 Nanomateriales cero-dimensionales, unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales	30
2.1.2 Métodos de fabricación de nanomateriales	31
2.2 Introducción al Grafeno	32
2.2.1 Generalidades del Grafeno	32
2.2.2 Métodos de síntesis de Grafeno	33
2.2.3 Antecedentes de síntesis de grafeno.....	36
2.2.4 Exfoliación Electroquímica de Grafito para obtener Grafeno	40
2.2.5 Exfoliación de grafito en fase líquida para obtener grafeno.	46
2.3 Introducción al TiO ₂	47
2.3.1 Generalidades del TiO ₂	47
2.3.2 Métodos de síntesis de TiO ₂ y su relación con la nano-estructura	49
2.3.3 Síntesis sol-gel de TiO ₂	53
2.3.4 Titania procesada de manera Hidrotermal y Solvotermal.....	58
2.4 Introducción a los nanocompuestos de grafeno/ TiO ₂	60
2.4.1 Influencia de las rutas de síntesis en la nano-estructura de los nanocompuestos grafeno/ TiO ₂	61
2.4.2 Nano-interacción entre las fases grafeno-TiO ₂	64
2.5 Técnicas de caracterización de nanoestructuras	68
2.5.1 Difracción de Rayos X	68
2.5.2 Espectroscopía Raman	74
2.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido.....	78
2.5.4 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	80
2.5.5 Espectroscopía UV-vis.....	82

2.6 Autoensamblaje y recubrimiento por flujo	85
2.6.1 Definición de Auto-Ensamblaje	85
2.6.2 Definición de “Oriented Attachment”	90
2.6.3 Generalidades del Recubrimiento por Flujo.....	91
2.7 Evaluación de las Propiedades de los Nanocompuestos grafeno/TiO ₂	103
2.7.1 Definición y fundamentos de la Banda prohibida.....	103
2.7.2 Relación entre el tamaño de partícula y el valor de banda prohibida en el TiO ₂	107
2.7.3 Degradación de compuestos por fotocátalisis	109
2.7.4 Grafeno y titanía en celdas solares.....	122
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	125
3.1 Síntesis de Grafeno	127
3.1.1 Exfoliación Electroquímica de Grafito	127
3.1.2 Síntesis de grafeno mediante exfoliación en fase líquida de grafito asistida por ultrasonido	134
3.2 Síntesis de TiO ₂	139
3.2.1 Síntesis sol-gel de TiO ₂	139
3.2.2 Síntesis sol-gel modificada de TiO ₂	139
3.2.3 Tratamiento Hidrotermal al TiO ₂	141
3.3 Síntesis de nanocompuesto grafeno/TiO ₂	143
3.4 Fabricación de las películas delgadas mediante recubrimiento por flujo	144
3.5 Caracterización de las muestras obtenidas.....	147
3.5.1 Identificación de los planos cristalinos mediante Difracción de rayos X	147
3.5.2 Cálculo del tamaño de partícula de las nanopartículas de anatasa mediante la ecuación de Scherrer	148
3.5.3 Análisis del grafeno exfoliado mediante Espectroscopía Raman	149
3.5.4 Observación de la Morfología de las muestras mediante MEB, MET y MFA.....	150
3.5.5 Medición del tamaño de partícula de las nanopartículas de anatasa a partir de las imágenes de MET.	152
3.5.6 Espectroscopía de UV-vis y determinación de la banda prohibida.....	153
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	155
4.1 Desarrollo del Proceso de exfoliación del grafito y nano estructura del grafeno obtenido	155

4.1.1 Caracterización de la fase precursora del grafeno exfoliado.....	155
4.1.2 Nano estructura resultante de la exfoliación electroquímica	160
4.1.3 Limitaciones y bondades del proceso de exfoliación.....	165
4.2 Características nanométricas de cristalitas de anatasa derivadas del proceso sol-gel ..	178
4.2.1 Caracterización estructural del sol de anatasa.....	178
4.2.2 Efecto del tiempo de tratamiento hidrotérmico en la cristalinidad de la anatasa	184
4.2.3 Limitaciones y bondades del proceso sol-gel en términos de las propiedades de las nano partículas de anatasa precursoras del nanocompuesto.....	187
4.3 Síntesis, arreglo nano estructural y propiedades del nano compuesto grafeno/TiO ₂ ...	197
4.3.1 Interdifusión de especies anatasa, grafeno durante el proceso de síntesis y mezcla seguido por EDS y MEB de alta resolución para la formación del nanocompuesto	197
4.3.2 Identificación de fases cristalinas presentes en el nano compuesto Grafeno-Anatasa	200
4.3.3 Morfología del nano compuesto Grafeno-Anatasa	202
4.3.4 Características del espectro de absorción UV-vis y determinación de la Energía de banda prohibida de la fase anatasa y del nano compuesto Grafeno-Anatasa	210
4.4 Propuesta de un modelo Físico-Químico basado en observaciones MET que considera la interacción de las fases Grafeno-Anatasa con implicaciones en fotocatalisis.....	220
4.4.1 Observaciones nano estructurales MET concernientes a la interacción de las fases de grafeno y anatasa	220
4.4.2 Modelo teórico del nanocompuesto grafeno/TiO ₂ y sus implicaciones.....	226
5. CONCLUSIONES.....	228
6. RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO	231
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	232
8. ANEXOS	250
8.1 Artículos publicados:	250
8.2 Participaciones en Congresos:	264

ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Comparación entre métodos de síntesis de grafeno y sus aplicaciones [28].	35
Tabla 4.1 Valores de los picos de difracción de la anatasa sol-gel.	193
Tabla 4.2 Valores de los picos de difracción (101) de las muestras de anatasa tratadas hidrotermalmente.	194

Índice de Figuras

Figura 2.1 Estructuras cristalinas de nanomaterials de carbono con diferentes dimensiones: Fullerenos (0D), Nanotubos (1D), Grafeno (2D), Grafito y Diamante (3D) [17].	31
Figura 2.2 Grafeno como base de construcción para otros alótopos de carbono, grafeno (arriba), fullereno (abajo, izquierda), nanotubos de carbono (abajo, en medio), grafito (abajo, derecha) [21].	32
Figura 2.3 Exfoliación mecánica del grafeno a partir del grafito pirolítico altamente orientado usando cinta adhesiva [25].	33
Figura 2.4 Imágenes obtenidas con el MET de óxido de grafeno comercial, (b) ampliación de un punto negro (c) magnificación de los bordes, (d) ampliación de una región de la misma imagen [30].	36
Figura 2.5 Patrones de difracción de las muestras obtenidas de óxido de grafeno [31].	37
Figura 2.6 Espectros Raman de las diferentes muestras de grafeno, además del espectro del grafito (recuadro) [32].	38
Figura 2.7 Imagen del MEB de la muestra de grafeno Gr4 (a) e imagen del MET de las láminas nanométricas multicapa de grafeno (b) [32].	39
Figura 2.8 Esquema del arreglo típico para la exfoliación electroquímica de grafito [37].	41
Figura 2.9 Imágenes de MEB de la superficie basal (A, C) y el borde (B, D) de grafito pirolítico altamente orientado (A, B) y láminas de grafito (C, D) y en el borde de las superficies del grafito (E, G) y láminas de grafito (G, H) después de la exfoliación electroquímica por 15 minutos [38].	42
Figura 2.10 Imágenes de MEB de (a) grafito precursor y (b) grafeno exfoliado electroquímicamente. (c) Imagen de Microscopía óptica de campo brillante del grafeno exfoliado. (d) Cambio volumétrico de la masa equivalente (0.2 g) del grafito precursor (izquierda) y el grafeno exfoliado (derecha) [41].	44
Figura 2.11 (a) Mecanismo para la exfoliación electroquímica: el grafito se transforma en grafeno a medida que la intercalación del sulfato y la oxidación avanzan. (b) Desintegración del electrodo de trabajo durante la intercalación (intentos fallidos de obtención de grafeno). (c) Ilustración esquemática del proceso de exfoliación electroquímica de hojuelas de grafito en un contenedor expandible y permeable [41].	45

Figura 2.12 Relación entre el tamaño de las hojuelas de grafeno, el tiempo de sonicación y la potencia de la sonicación (izquierda), imágenes de MEB de las hojuelas de grafeno (derecha) [43].	47
Figura 2.13 Estructuras cristalinas de titanina en diferentes fases: a) anatasa, b) rutilo, c) brookita, y d) TiO ₂ (B) [45].	48
Figura 2.14 Imágenes de MEB de nanoesferas de titanina sintetizadas con el método sol-gel con la adición de sales [61].	50
Figura 2.15 Imágenes de MEB de nanoláminas de titanina [67].	52
Figura 2.16 Variación de la cristalinidad de las partículas de TiO ₂ , con la adición de ácido acético, a) DRX de las muestras con 0 (A-0), 3/1 (A-3), 9/1 (A-9) de relación molar ácido acético/ Butóxido de titanio, b) cristalinidad medida en la reflexión (101), c) fases de anatasa y rutilo en las muestras [79].	57
Figura 2.17 Imágenes de las nanopartículas de titanina, a) MET, b) MET de alta resolución, c) micrografía de campo oscuro obtenida con el MET [79].	58
Figura 2.18 Patrones de DRX de muestras de titanina después del tratamiento de secado (A), tratamiento en vapor (B) y tratamiento hidrotermal a 250 °C por 1 hora [82].	59
Figura 2.19 Imágenes del MET del compuesto Gr/TNT y adsorción física de la solución de azul de metileno de los TNT y el compuesto Gr/TNT [11].	62
Figura 2.20 Imágenes de MET de compuesto TiO ₂ /Gr-55% [12].	62
Figura 2.21 Imágenes de MEB y MET de (a) titanina, compósitos de grafeno/anatasa (b), (c), (d), (e). Patrones de difracción de (f) titanina y compósitos grafeno/titanina y (g) GO y rGo [9].	63
Figura 2.22 Imágenes del MET del nanocompuesto titanina/grafeno antes (izquierda) y después de la reducción fotocatalítica (derecha) [86].	64
Figura 2.23 Diagrama esquemático del transporte de electrones en (a) compuesto 2D grafeno-titanina y (b) compuesto grafeno-titanina 3D [88].	66
Figura 2.24 Modelo del transporte de electrones entre el grafeno y el TiO ₂ y su interfaz [89].	67
Figura 2.25 Modelo del enlace Ti-O-C formado por la interacción entre los electrones no apareados π sobre el óxido de grafeno con átomos de Ti en la superficie del TiO ₂ [90].	67
Figura 2.26 Modelo esquemático del P25-grafeno y los tentativos procesos de fotodegradación de azul de metileno [91].	68
Figura 2.27 Diagramas esquemáticos de las configuraciones del DRX: (a) geometría simétrica $\theta - 2\theta$ (Bragg-Brentano) (b) geometría asimétrica de ángulo rasante [94].	70
Figura 2.28 Gráficas de Difracción de rayos X con ángulo rasante de muestras de grafeno de unas cuantas capas. El recuadro muestra el cambio en el espaciamiento d002 con el incremento en el tiempo de crecimiento [98].	71
Figura 2.29 Patrones de difracción de Ti anodizado utilizando dos configuraciones diferentes: Convencional (rojo) y ángulo rasante (negro) [94].	72

Figura 2.30 Patrones de Difracción de rayos X de muestras de anatasa nanocrystalina preparadas con una relación de 20 de alcohol de bencilo a TiCl_4 y a temperaturas de (a) 40 °C, (b) 100 °C y (c) calcinado a 450 °C [100].	73
Figura 2.31 Patrones de Difracción de rayos X de TiO_2 y nanocompósito grafeno/ TiO_2 [101].	74
Figura 2.32 Picos o bandas características del grafeno en el espectro Raman [103].	75
Figura 2.33 Relación entre el número de capas y las bandas G y 2D del espectro Raman [103].	76
Figura 2.34 Espectros Raman de grafito y grafeno con diferentes números de capas [102].	77
Figura 2.35 Imágenes obtenidas con el MEB de emisión de campo de los nanocompósitos anatasa-rGO con estructura tipo sandwich [108].	79
Figura 2.36 Baja (a) y altas (b) magnificaciones de imágenes de alta resolución obtenidas con el MET de grafeno monocapa, se muestra también el diagrama de difracción de electrones del área seleccionada en el recuadro [113].	81
Figura 2.37 Imágenes de alta resolución obtenidas con el MET de los bordes representativos del grafeno con diferentes números de capas: bicapa (a), tricapa (b), cuatro capas (c), cinco capas (d), seis capas (e) y siete capas (f). Las imágenes típicas de difracción de área seleccionada del grafeno bicapa, tricapa y de cinco capas del centro de los dominios se presentan en (g)–(i) respectivamente [113].	82
Figura 2.38 Diagrama del espectro electromagnético [114].	83
Figura 2.39 Principio de funcionamiento del equipo de espectroscopía UV-vis [114].	83
Figura 2.40 Esquema de la absorción de la luz de la muestra en solución [114].	84
Figura 2.41 Espectro de reflectancia difusa de UV-vis del P25 (a) y nanocompósitos: TiO_2 /1% grafeno (b), TiO_2 /5% grafeno (c) y TiO_2 /10% grafeno (d) [115].	85
Figura 2.42 Diagrama con clasificación de sistemas autoensamblados [116].	87
Figura 2.43 Esquema del procedimiento de fabricación de películas ultradelgadas multicapa de TiO_2 /polímero [118].	88
Figura 2.44 Imágenes tomadas con MEB de nanoesferas mesoporosas de titania sobre láminas de grafeno, a) vista lateral y b) vista superior [119].	89
Figura 2.45 Imágenes del MET de: a) láminas de grafeno, b) láminas después de 1 h de tratamiento, c) después de 4h, d) después de 6h.	89
Figura 2.46 (a) Cristal de anatasa que se asemeja a una cadena obtenido mediante OA, (b) esquema del crecimiento de nanocristales controlado por el mecanismo de OA [121].	90
Figura 2.47 Esquema del procedimiento de recubrimiento por flujo [122].	91
Figura 2.48 Esquema del procedimiento de recubrimiento por flujo en la fabricación de películas de dióxido de titanio [14].	92
Figura 2.49 Imágenes de películas delgadas de TiO_2 obtenidas mediante recubrimiento por flujo: (a) la película delgada fue depositada a una velocidad de $v = 100 \mu\text{m/s}$ y con una fracción de volumen de $\phi = 0.25$, (b) la película se depositó a	

<p>$v = 1500 \mu\text{m/s}$ y $\phi = 0.25$, (c) la película depositada a $v = 100 \mu\text{m/s}$ y $\phi = 0.52$, y (d), la película fue depositada a $v = 100 \mu\text{m/s}$ y $\phi = 0.52$ [14].</p>	94
<p>Figura 2.50 Relación entre la fracción volumétrica y la velocidad del sustrato con los dominios de las películas [14].</p>	95
<p>Figura 2.51 Relación entre la fracción volumétrica y la velocidad del sustrato con el tamaño de los dominios de las películas [14].</p>	96
<p>Figura 2.52 Relación entre el ángulo de la cuchilla y la velocidad del sustrato con los dominios de las películas [14].</p>	97
<p>Figura 2.53 Relación del espesor de las películas delgadas con la velocidad del sustrato [14].</p>	98
<p>Figura 2.54 (a) Equipo de recubrimiento por flujo desarrollado, (b) esquema de la formación de líneas de nanopartículas de plata, (c) diagrama del proceso de recubrimiento por flujo, (d) Velocidad de la traslación lineal como función del tiempo [123].</p>	100
<p>Figura 2.55 (a) Diagrama esquemático del equipo de recubrimiento por flujo para generar patrones de CdSe, (b) Perfil de velocidades del soporte del sustrato, (c) Imagen de microscopía fluorescente de los patrones en red [124].</p>	101
<p>Figura 2.56 Imágenes obtenidas con el Microscopio de Fuerza Atómica: líneas de puntos cuánticos de CdSe superpuestas (izquierda), espaciamento entre las líneas de nanopartículas (derecha) [124].</p>	102
<p>Figura 2.57 Imágenes del microscopio de fluorescencia de líneas de puntos cuánticos de CdSe: (a) líneas flotantes al borde una gota de solución de ácido fluorhídrico, (b) línea individual, (c) líneas de puntos cuánticos de poliestireno, (d) estructura de cuerdas de puntos cuánticos de poliestireno [124].</p>	103
<p>Figura 2.58 Diagrama esquemático de las bandas de conducción, prohibida y de valencia [125].</p>	104
<p>Figura 2.59 Esquema representativo de la transición de banda: transición permitida (a), banda prohibida directa (b) y banda prohibida indirecta (c) [126].</p>	105
<p>Figura 2.60 Espectros de UV de reflectancia difusa del P25 y nanocompuestos rGO/TiO₂ (a) y gráfica de la función Kubelka-Munk transformada contra la energía de la luz (b) [85].</p>	107
<p>Figura 2.61 Gráfica Tauc de las muestras de TiO₂ (izquierda) y banda prohibida contra tamaño de partícula de TiO₂ (derecha) [129].</p>	108
<p>Figura 2.62 Espectros de UV de reflectancia difusa (a) y gráfica de Tauc (b) de las muestras de TiO₂ [130].</p>	109
<p>Figura 2.63 Ilustración de la alta actividad fotocatalítica de los nanocompuestos GO/TiO₂ (nanobarras) [138].</p>	112
<p>Figura 2.64 Mecanismo de formación de pares electrón-hueco en una partícula de TiO₂ en la presencia de un contaminante [139].</p>	113
<p>Figura 2.65 Esquema de nano-estructuras de titania y sus propiedades [140].</p>	113
<p>Figura 2.66 Arreglos de nanotubos de titania [142].</p>	114

Figura 2.67 Espectros de UV-vis de reflectancia difusa del P25 y nanocompuestos GO/TiO ₂ (a) y gráfica de Kubelka-Munk transformado en función de la energía de la luz (b) [146].	117
Figura 2.68 Degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo luz ultravioleta-visible empleando P25 y nanocompuestos GO/TiO ₂ como catalizadores [146].	117
Figura 2.69 Imágenes de compósitos grafeno/TiO ₂ :(a) MEB, (b y c) MET y (d) MET de alta resolución.	118
Figura 2.70 Fotodegradación del azul de metileno por TiO ₂ puro, P25 y los compósitos grafeno-titania con tiempos de reacción de 4 y 8 horas bajo irradiación de luz solar simulada.	119
Figura 2.71 Cambios en la concentración de azul de metileno en TiO ₂ y compósitos GO/TiO ₂ bajo radiación UV (a) y visible (b) [149].	121
Figura 2.72 Fotodegradación del gas de benceno bajo luz ultravioleta [150].	122
Figura 2.73 Materiales basados en grafeno y sus diferentes posibles aplicaciones en celdas solares sensibilizadas con tintas. [151].	123
Figura 3.1 Diagrama general del procedimiento experimental para la síntesis y caracterización de nanocompuestos grafeno/TiO ₂ .	125
Figura 3.2 Muestra de grafito exfoliado electroquímicamente.	127
Figura 3.3 Esquema de la experimentación realizada con el grafito exfoliado electroquímicamente.	128
Figura 3.4 Prensa hidráulica y dado utilizados para fabricar el electrodo de trabajo de grafito a partir de hojuelas de grafito.	129
Figura 3.5 Configuración empleada para la exfoliación electroquímica de grafito con electrodo de trabajo de barra de grafito comprimido y contraelectrodo de cobre.	129
Figura 3.6 Resultado de la exfoliación de grafito con contraelectrodo de cobre.	130
Figura 3.7 Electrodo de grafito comprimido con alambre de cobre en el interior.	131
Figura 3.8 Configuración empleada para la exfoliación electroquímica de grafito con electrodo de trabajo de barra de grafito comprimido y contraelectrodo de acero inoxidable.	132
Figura 3.9 Grafeno exfoliado electroquímicamente con contraelectrodo de acero inoxidable y electrodo de trabajo de grafito comprimido con alambre de cobre en su interior.	132
Figura 3.10 Grafeno exfoliado y sonicado suspendido en alcohol etílico.	133
Figura 3.11 Configuración empleada para la exfoliación electroquímica de grafito con contraelectrodo de acero inoxidable y hojuelas de grafito como electrodo de trabajo.	134
Figura 3.12 Arreglo experimental utilizado en la sonicación de la solución de té negro y grafito con el procesador ultrasónico de la marca hielscher, modelo UP400St (izquierda) e interfaz del equipo en donde se seleccionó una potencia de 340 W en la sonicación (derecha).	136
Figura 3.13 Equipo utilizado para la centrifugación de las muestras (izquierda), tubo de	

ensayo de plástico de 50 ml después de la sonicación (en medio) y líquido sobrenadante extraído de los tubos de ensayo (derecha).	137
Figura 3.14 Vaso de precipitados con grafeno (izquierda), cajas de Petri con mezcla de grafeno y grafito (en medio) y el sólido más denso de grafito menos exfoliado (derecha).	137
Figura 3.15 Hojuelas de grafito dispersadas en acetona y agua con lanza ultrasónica.	138
Figura 3.16 Configuración utilizada para la síntesis de anatasa mediante el método sol-gel.	140
Figura 3.17 Diferencia en la coloración de TiO ₂ obtenido previamente (izquierda) y el obtenido con el método sol-gel modificado (derecha).	141
Figura 3.18 Autoclave y parrilla utilizadas en el tratamiento hidrotérmal de la anatasa.	142
Figura 3.19 Muestras de anatasa después del tratamiento hidrotérmal (24, 48 y 72 horas)... ..	142
Figura 3.20 Esquema de la experimentación realizada con el dióxido de titanio (anatasa)... ..	143
Figura 3.21 Equipo de ultrasonido Branson 1510 con tina de acero inoxidable.	144
Figura 3.22 Equipo de recubrimiento por flujo utilizado para obtener películas delgadas.	145
Figura 3.23 Equipo de Difracción de Rayos X modelo D8 Advance Davinci.	147
Figura 3.24 Patrón de difracción de rayos X de la titania (anatasa) sintetizada.	148
Figura 3.25 Ajuste de Gauss del pico de difracción (101) de la anatasa.	149
Figura 3.26 Microscopio dispersivo Raman Bruker Optics Senterra.	150
Figura 3.27 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de la marca JEOL, modelo JSM 7600F.	151
Figura 3.28 Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) modelo Tecnai Supertwin.	151
Figura 3.29 Microscopio de Fuerza Atómica (MFA), modelo JEOL JSPM-5200.	152
Figura 3.30 Espectrómetro ultravioleta-visible Perkin Elmer, modelo Lambda 25.	153
Figura 4.1 Espectro de difracción de rayos X de la muestra obtenida de la exfoliación electroquímica del grafito con la configuración convencional.	156
Figura 4.2 Espectro de difracción de rayos X de la muestra obtenida de la exfoliación electroquímica del grafito con la configuración de ángulo rasante.	157
Figura 4.3 Comparación de los patrones de DRX del grafito precursor, el grafito exfoliado y el grafito exfoliado analizado por la técnica de haz rasante.	158
Figura 4.4 Comparación de los patrones de DRX de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido [161].	160
Figura 4.5 Espectro Raman de la muestra de grafeno exfoliado.	160
Figura 4.6 Comparación entre espectros de Raman de grafito precursor y grafeno exfoliado.	161
Figura 4.7 Banda D' del espectro Raman del grafeno exfoliado y acercamiento a la misma banda (recuadro).	162
Figura 4.8 Comparación de bandas D' de los espectros de Raman de grafito y grafeno exfoliado.	162
Figura 4.9 Comparación de las deconvoluciones de las bandas D' de los espectros de Raman de grafeno, considerando 2 sub-picos (izquierda) y 4 sub-picos (derecha).	163

Figura 4.10 Comparación de las deconvoluciones de las bandas D' de los espectros de Raman de grafito (izquierda) y grafeno exfoliado (derecha).....	164
Figura 4.11 Comparación de espectros Raman de (b) grafeno monocapa y (c) grafeno bicapa (izquierda) y comparación de la banda D' de muestras de grafeno con diferente número de capas (derecha) [162].....	165
Figura 4.12 Imágenes de MEB de la muestra de grafeno exfoliado: 1,000X (izquierda) y 2,000X (derecha).	166
Figura 4.13 Imagen del MEB de la muestra de grafeno exfoliado (20,000X).	167
Figura 4.14 Imágenes del MEB de la muestra de grafeno exfoliado en modo topográfico (izquierda) y modo composicional (derecha).	168
Figura 4.15 Imagen del MEB de la muestra de grafeno exfoliado en modo topográfico (30,000X) con cotas de medición para determinar la longitud de las dimensiones de las capas de grafito.....	169
Figura 4.16 Imágenes del MEB de la muestra de grafeno en modo topográfico y con diferentes ampliaciones (500 X en la imagen superior izquierda y 10,000 X).	170
Figura 4.17 Imágenes del MEB de la muestra de grafeno exfoliado.	171
Figura 4.18 Imágenes del MEB de la muestra de grafeno exfoliado en modo de mapeo de elementos.	171
Figura 4.19 Imágenes del MEB del producto de la exfoliación con ultrasonido de grafito en solución de té negro (parte sólida).	172
Figura 4.20 Imágenes del MEB del producto de la exfoliación con ultrasonido de grafito en solución de té negro (parte líquida vaciada de los tubos de ensayo).	173
Figura 4.21 Imágenes del MEB del producto de la exfoliación con ultrasonido de grafito en solución de té negro (sobrenadante).	173
Figura 4.22 Imágenes del MEB del producto de la exfoliación con ultrasonido de grafito en agua destilada y acetona (300 W por 4 min).	174
Figura 4.23 Imágenes del MEB del producto de la exfoliación con ultrasonido de grafito en agua destilada y acetona (300 W por 16 min).	175
Figura 4.24 Imágenes del MEB del producto de la exfoliación con ultrasonido de grafito en agua destilada y acetona (300 W por 16 min y después 2 W por 20 min).	175
Figura 4.25 Imágenes del MEB de lámina de grafito (a, d), grafito pirolítico altamente orientado (b, e), y hojuelas de grafito (c, f) antes (a – c) y después (d – f) del proceso de exfoliación electroquímica [167].....	177
Figura 4.26 Imágenes del MEB a altas ampliaciones (100,000 X) de la muestra del coloide de anatasa obtenido por el método sol-gel.....	179
Figura 4.27 Imágenes del MEB a altas ampliaciones de la muestra del coloide de anatasa con tratamiento hidrotermal de 24 horas.	179
Figura 4.28 Imágenes del MEB a altas ampliaciones (100,000 X en la imagen de la izquierda y 150,000 X en la de la derecha) del coloide de anatasa con tratamiento hidrotermal de 48 horas.....	180
Figura 4.29 Imágenes del MEB a altas ampliaciones (40,000 X en la imagen de la	

izquierda y 100,000 X en la de la derecha) del coloide de anatasa con tratamiento hidrotermal de 72 horas.	180
Figura 4.30 Análisis elemental EDS realizado a la muestra de anatasa con tratamiento hidrotermal de 72 horas.	181
Figura 4.31 Imagen del MEB a altas ampliaciones (100,000 X) del coloide de anatasa con tratamiento hidrotermal de 72 horas.	181
Figura 4.32 Imágenes de MEB de muestras de titanía con tratamientos hidrotermales (izquierda) y patrones de difracción de las diferentes muestras de titanía (derecha) [170].	183
Figura 4.33 Patrón de difracción del coloide de titanía-anatasa sintetizada por el método sol-gel.	184
Figura 4.34 Comparación entre patrones de DRX de las diferentes muestras de anatasa sintetizadas.	185
Figura 4.35 Patrones de Difracción de Rayos X de muestras de titanía obtenidas con el método sol-gel y sometidas a tratamiento hidrotermal por 1 día a (a) 80 °C, (b) 180 °C y (c) 240 °C [53].	186
Figura 4.36 Imágenes de MET de la muestra de anatasa obtenida por el método sol-gel.	188
Figura 4.37 Imágenes de MET de la muestra de anatasa tratada hidrotermalmente por 24 horas.	188
Figura 4.38 Imágenes de MET de la muestra de anatasa tratada hidrotermalmente por 24 horas a muy altas ampliaciones.	189
Figura 4.39 Imágenes de MET de la muestra de anatasa tratada hidrotermalmente por 48 horas.	190
Figura 4.40 Imágenes de MET de la muestra de anatasa tratada hidrotermalmente por 72 horas.	190
Figura 4.41 Comparación de largo y ancho de las nanopartículas de la anatasa obtenida por sol-gel y las muestras de anatasa tratadas hidrotermalmente.	191
Figura 4.42 Histogramas de largo y ancho de las partículas de las muestras de anatasa.	192
Figura 4.43 Histograma de tamaño de partícula del TiO ₂ (a partir de imágenes de MET).	193
Figura 4.44 Tamaño de partícula de las diferentes muestras (izquierda) y patrones de DRX de las muestras sin calcinación (derecha): (A) TiO ₂ y (B) TiO ₂ ht [177].	196
Figura 4.45 Distribución del tamaño de partícula a partir de mediciones de imágenes de MET de muestras de titanía (a) A29 y (b) A4.9 [127].	197
Figura 4.46 Imágenes del MEB a diferentes ampliaciones del nanocompuesto grafeno/TiO ₂	198
Figura 4.47 Imágenes del MEB del compuesto grafeno-anatasa en modo de mapeo elemental.	198
Figura 4.48 Imágenes del MEB (a) y de mapeos elementales (b), (c), (d) del compuesto TiO ₂ -RGO [169].	199
Figura 4.49 Comparación de los patrones de DRX de grafeno, titanía (anatasa) y compuesto grafeno/titanía (anatasa).	200

Figura 4.50 Patrones de DRX de muestras de titania (P25) y compuesto P25 TiO ₂ /grafeno [181].....	201
Figura 4.51 Imágenes de MET del nanocompuesto grafeno/anatasa sol-gel (vista general)..	202
Figura 4.52 Imágenes de MET del nanocompuesto grafeno/anatasa sol-gel (muy altas ampliaciones).....	203
Figura 4.53 Imágenes de MET de nanocompuesto anatasa 72 horas/grafeno.	204
Figura 4.54 Imagen de MET de nanocompuesto TiO ₂ -RGO antes (a) y después de la reducción fotocatalítica (b) [182].	205
Figura 4.55 Imágenes del Microscopio óptico en campo claro (imagen superior izquierda) y campo oscuro.....	206
Figura 4.56 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica de películas delgadas de compósitos grafeno/titania obtenidos: (a) compuesto mezclado mediante agitación, (b) grafeno depositado sobre película de anatasa.	207
Figura 4.57 Imágenes del MEB de nanocompuesto grafeno/titania depositado sobre rejilla (a) y sobre placa de vidrio (b).	208
Figura 4.58 Imágenes del MEB de películas delgadas de nanopartículas de titania con (a) $\phi = 0.00024$ y velocidad del sustrato de 800 $\mu\text{m/s}$, y (b) $\phi = 0.026$ y velocidad del sustrato de 1200 $\mu\text{m/s}$ [185].	209
Figura 4.59 Imágenes del MFA de películas delgadas de nanopartículas de titania con $\phi = 0.026$ y velocidades de desplazamiento del sustrato de (a) 200 $\mu\text{m/s}$, (b) 800 $\mu\text{m/s}$ y (c) 1200 $\mu\text{m/s}$ [185].	210
Figura 4.60 Espectros de absorción de la titania sol-gel y las muestras de titania con 24, 48 y 72 horas de tratamiento hidrotermal.	211
Figura 4.61 Comparación de espectros de absorción de los nanocompuestos grafeno/TiO ₂ y grafeno/72 h TiO ₂	212
Figura 4.62 Comparación de espectros de absorción de la titania coloidal obtenida con el método sol-gel y el nanocompuesto grafeno/TiO ₂	213
Figura 4.63 Comparación de espectros de absorbancia de polvos de TiON y titania comercial P25 (A) comparación de gráficas de Tauc de las muestras (B) [187].	214
Figura 4.64 Relación de Tauc para la determinación de la banda prohibida de las muestras de anatasa.....	215
Figura 4.65 Comparación de la relación de Tauc de los nanocompuestos grafeno/TiO ₂ y grafeno/72 h TiO ₂ y su respectiva banda prohibida.	216
Figura 4.66 Relación de Tauc de las nanopartículas de TiO ₂ y el nanocompuesto grafeno/TiO ₂ para la determinación de la banda prohibida.	217
Figura 4.67 Espectros de UV de reflectancia difusa del P25 y nanocompuestos rGO/TiO ₂ (a) y gráfica de la función Kubelka-Munk transformada contra la energía de la luz (b) [123].	219
Figura 4.68 Degradación fotocatalítica de azul de metileno bajo luz ultravioleta (a) y luz visible (b) empleando P25 y nanocompuestos rGO/TiO ₂ como catalizadores [123].	220

Figura 4.69 Imágenes de MET del compuesto de anatasa y grafeno mezclado con ultrasonido (a) vista general del compuesto a muy altas ampliaciones (b) patrón de anillos de los planos cristalinos de anatasa, (c) patrón de puntos correspondientes a las fases de grafeno y anatasa.	221
Figura 4.70 Comparación ilustrativa donde se marcan las zonas con grafeno (rojo) y las zonas con titanio (azul).....	222
Figura 4.71 Imágenes y patrones obtenidos a partir de imágenes de MET del compuesto anatasa 72 horas/grafeno: área de anatasa (101) seleccionada (a), transformada de Fourier de la imagen seleccionada, resaltando el área con anatasa (b), área de grafeno (002) seleccionada (c) y transformada de Fourier de la imagen seleccionada con grafeno (d).	223
Figura 4.72 Imagen del MET del compuesto anatasa 72 horas/grafeno en donde se distinguen las fases de anatasa y de grafeno (a). Transformada de Fourier de la Imagen del MET del compuesto anatasa 72 horas/grafeno en donde se resaltan los puntos correspondientes al patrón creado por el grafeno monocapa (b).	224
Figura 4.73 Imágenes de MEB (a), MET (b) y (c), y MET de alta resolución (d) de compósitos G-TiO ₂ [10].	225
Figura 4.74 Diagrama esquemático que describe el comportamiento de cargas en la superficie del grafeno y la titanio [10].	226
Figura 4.75 Modelo de nanocompuesto grafeno/TiO ₂ desarrollado a partir de la información del MET.	227

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Lista de abreviaturas

DRX	Difracción de Rayos X
EDS	Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X
GO	Óxido de grafeno
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
MET	Microscopio Electrónico de Transmisión
MFA	Microscopio de Fuerza Atómica
OA	Oriented Attachment
rGO	Óxido de grafeno reducido
UV-vis	Ultravioleta-visible

Lista de símbolos

α	ángulo de la cuchilla
G	altura de la cuchilla respecto al sustrato
H	espesor de la película húmeda
h	espesor de la película seca
w	anchura a media altura del pico (β)
xc	la posición del pico en grados (2θ)

Ecuación de Scherrer: $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$ (2.1).

D = tamaño de cristalito.

K = factor de forma y es una constante adimensional cercana a la unidad.

λ = longitud de onda de los rayos X.

β = anchura a media altura o Full Width at Half Maximum (FWHM).

θ = ángulo de difracción.

Ecuaciones del método Kubelka Munk: $F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R}$ (2.2),

$$(F(R) * hv)^n \quad (2.3),$$

$$hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.4).$$

R = reflectancia

$F(R)$ = proporcional al coeficiente de extinción (α).

$h\nu$ = energía del fotón.

λ = longitud de onda en nanómetros.

h = constante de Planck (6.626×10^{-34} J-s).

hc = velocidad de la luz (3×10^8 m / s).

n = coeficiente correspondiente a la transición electrónica

Ecuación de la ley de Bragg: $\lambda = 2d \sin(\theta)$ (4.1).

λ = longitud de onda corresponde a la del haz de rayos X (0.15418 nm).

d = distancia entre capas de grafeno en la muestra.

θ = ángulo de difracción.

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó un nanocompuesto Titania (anatasa)-grafeno mediante una mezcla simple asistida por ultrasonido y se fabricaron películas delgadas del nanocompuesto con el proceso de recubrimiento por flujo.

El enfoque metodológico de este trabajo se justifica por el hecho de que el dióxido de titanio ha sido extensamente investigado como fotocatalizador para la purificación de agua, sin embargo, presenta limitantes como la recombinación de pares electrón-hueco generados por fotones y un alto valor de banda prohibida. Los nanocompuestos titania/grafeno han resultado prometedores para superar dichas limitaciones debido a la alta área específica del grafeno y sus propiedades electrónicas únicas. En particular, un nanocompuesto grafeno/anatasa con estructura tipo sándwich es un tema de frontera en investigación y las expectativas de este nanocompuesto son un área específica muy elevada, así como alta generación y transporte de cargas, que son propiedades que favorecen su aplicación en fotocátalisis y en consecuencia permitiría disminuir la banda prohibida de la titania y evitar la recombinación de pares electrón-hueco.

El grafeno se obtuvo mediante la exfoliación electroquímica de grafito (electrólisis) y la titania-anatasa se sintetizó usando el método sol-gel. Adicionalmente a la titania se le realizaron tratamientos hidrotérmicos a 110 °C por 24, 48 y 72 horas. El nanocompuesto grafeno/anatasa fue obtenido mediante una mezcla asistida por ultrasonido con una proporción 50/50. Las películas delgadas de nanocompuesto grafeno/anatasa se produjeron con el proceso de recubrimiento por flujo sobre sustratos de vidrio.

El nanocompuesto grafeno/titania y sus precursores, el grafeno y la anatasa, se caracterizaron con la técnica de difracción de rayos X (DRX) para identificar los planos cristalinos presentes en cada uno. Por otro lado, la morfología de las muestras fue observada con las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

La espectroscopía Raman fue empleada para comprobar que las hojuelas de grafito se exfoliaron correctamente y que se produjo grafeno de unas cuantas capas. La estructura nanométrica laminar capeada del grafito exfoliado presenta planos cristalográficos característicos del grafito, grafeno y óxido de grafeno. En el espectro de difracción de la titania se observa la presencia de la fase de anatasa.

Las imágenes obtenidas con el MEB y MET de la muestra de grafeno permitieron observar una estructura laminar capeada, es decir, hojuelas desordenadas de grafeno de unas cuantas capas. En las imágenes del dióxido de titanio se pueden distinguir aglomerados formados de nanopartículas elipsoidales. El aumento en el tamaño de partícula de las muestras de titania con diferentes tiempos de tratamientos hidrotermales es evidente en las imágenes de MEB y MET.

Las nanopartículas elipsoidales de titania obtenidas tienen un tamaño de aproximadamente 6 nm, como se calculó mediante la ecuación de Scherrer y a partir de mediciones de imágenes del MET. El valor de banda prohibida para un nanocompuesto de tamaño de partícula tan extremadamente bajo es de alrededor de 3.6 eV y probablemente corresponde a la fase TiO_2 (anatasa) que rodea completamente al grafeno.

Para finalizar, se propuso un modelo de nanocompuesto grafeno/anatasa basado en observaciones HRTEM en donde se presenta su nanoestructura y el flujo de electrones cuando incide en el material una radiación proveniente de una fuente de luz. Al considerar las propiedades eléctricas de grafeno y las propiedades fotocatalíticas de TiO_2 , este nanocompuesto grafeno/anatasa promete tener aplicaciones en fotocatalisis.

Palabras clave: grafeno, titania, anatasa, nanomateriales, fotocatalisis, compósitos.

ABSTRACT

In this work, a Titania (anatase)-graphene nanocomposite was synthesized by means of a simple mixing assisted by ultrasound and thin films of the nanocomposite were manufactured using the flow coating process.

The methodological approach of this work is justified by the fact that titanium dioxide has been extensively investigated as a photocatalyst for water purification, however, it presents limitations such as the recombination of electron-hole pairs generated by photons and a high band gap value. Titania/graphene nanocomposites have shown promise in overcoming these limitations due to graphene's high specific area and unique electronic properties. In particular, a graphene/anatase nanocomposite with a sandwich structure is a frontier subject in research and the expectations of this nanocomposite are a very high specific area, as well as high generation and charge transport, which are properties that favor its application in photocatalysis and consequently it would make it possible to decrease the band gap of titania and avoid the recombination of electron-hole pairs.

Graphene was obtained by electrochemical exfoliation of graphite (electrolysis) and titania-anatase was synthesized using the sol-gel method. In addition, hydrothermal treatments were performed to the TiO₂ nanoparticles at 110 ° C for 24, 48 and 72 hours. The graphene/anatase nanocomposite was obtained by mixing assisted by ultrasound with a 50/50 ratio. Thin films of graphene/anatase nanocomposite were produced by the flow coating process on glass substrates.

The graphene/titania nanocomposite and its precursors, graphene and anatase, were characterized with the X-ray diffraction technique (XRD) to identify the crystalline planes present in each one. On the other hand, the morphology of the samples was observed with the Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) techniques.

Raman spectroscopy was used to verify that the graphite flakes exfoliated correctly and that graphene of a few layers was produced. The lamellar nanometric structure of exfoliated graphite exhibits crystallographic planes characteristic of graphite, graphene, and graphene oxide. The presence of the anatase phase is observed in the diffraction spectrum of titania.

The SEM and TEM images of the graphene sample allowed us to observe a layered laminar structure, that is, disordered flakes of graphene with a few layers. Ellipsoidal nanoparticle agglomerates can be distinguished in the images of titanium dioxide. The increase in particle size of the titania samples with different hydrothermal treatment times is evident in the SEM and TEM images.

The obtained ellipsoidal nanoparticles of titania have a size of approximately 6 nm, as calculated by the Scherrer equation and from TEM image measurements. The band gap value for such an extremely low particle size nanocomposite is around 3.6 eV and probably corresponds to the TiO₂ (anatase) phase that completely surrounds the graphene.

Finally, a graphene/anatase nanocomposite model based on HRTEM observations was proposed, where its nanostructure and the flow of electrons are presented when radiation from a light source hits the material. Considering the electrical properties of graphene and the photocatalytic properties of TiO₂, this graphene/anatase nanocomposite promises to have applications in photocatalysis.

Keywords: graphene, titania, anatase, nanomaterials, photocatalysis, composites.

1. INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO_2) ha sido investigado con especial interés en las últimas décadas debido a que es considerado el material más prometedor de entre los semiconductores aplicados en fotocatalisis, por su elevado desempeño fotocatalítico, bajo costo, estabilidad prolongada, estructura y morfología controlables y su no toxicidad [1–3]. Sin embargo, presenta dos limitantes principales: su alta banda prohibida que es de aproximadamente 3,05 eV y 3,20 eV para las fases de rutilo y anatasa, respectivamente, por lo que en consecuencia, la titania sólo puede absorber la luz UV del espectro solar, que transporta únicamente alrededor del 4% de la energía solar incidente lo que limita considerablemente su eficiencia fotocatalítica en general [4] y además, la alta velocidad de recombinación de pares electrón-hueco. Debido a estas deficiencias, muchos estudios se han dedicado a la construcción de materiales compósitos con titania, como por ejemplo el grafeno, el cual se considera un excelente material base para aplicaciones de conversión y almacenamiento de energía, ya que cuenta con propiedades muy favorables para este tipo de aplicaciones como son una buena conductividad eléctrica, naturaleza flexible y ultradelgada, estabilidad química y una alta área de superficie teórica 2,600 m^2/g [5–7] y en consecuencia resulta un candidato ideal para el desarrollo de nanomateriales compuestos grafeno-óxido de metal para aplicaciones relacionadas con la energía [6]. Cuando se combina la titania con grafeno, existe la posibilidad de mejorar la absorción en la región visible, como ha sido confirmado en estudios teóricos [8]. Por lo tanto, múltiples esfuerzos se han llevado a cabo para obtener nanocompósitos de anatasa-grafeno con aplicaciones en fotocatalisis. En algunos trabajos se ha usado óxido de grafeno reducido en lugar de grafeno puro mediante la reducción de óxido de grafeno usando diversos métodos debido a que los costos de producción son menores. Los compósitos óxido de grafeno reducido/ TiO_2 se han obtenido, por ejemplo, mediante un tratamiento hidrotérmal con óxido de grafeno y $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ como precursores y etanol y agua como agentes reductores [9], produciendo un compósito que fue evaluado en la degradación de Rodamina B y presenta una mejora considerable en esta aplicación con respecto a la titania sola debido a las excelentes propiedades de retención y transporte de electrones. Otro ejemplo es un trabajo en donde se sintetizó un compósito óxido de grafeno reducido/ TiO_2 por medio de una reacción solvotérmica, en donde el compósito obtenido después de 8 horas de

tratamiento solvotermal presentó una mejora considerable en su capacidad de fotocátalisis bajo luz solar simulada con respecto al P25 comercial [10]. En los trabajos mencionados se comprobó que añadir grafeno a la titania, mejora sus propiedades fotocatalíticas considerablemente.

Se han producido además compósitos grafeno/titania con diferentes nanoestructuras de TiO_2 , como por ejemplo grafeno y nanotubos de titanio [11], arreglos tridimensionales de grafeno/ TiO_2 [12] y nanofibras de titania mesoporosas envolviendo a óxido de grafeno reducido [13], por mencionar algunos. Por otra parte, los nanocompósitos titania-anatasa/grafeno con nanoestructura tipo sándwich en películas delgadas y sus propiedades son temas de frontera en la investigación. El método de recubrimiento por flujo se utiliza para producir películas delgadas a partir de una suspensión y permite controlar la estructura del compuesto mediante auto-ensamblaje dirigido por la tensión superficial que se genera cuando una gota de una suspensión coloidal se confina en un pequeño resquicio que se forma entre el sustrato y una cuchilla que se encuentra a cierto ángulo con respecto del sustrato. La película se forma al desplazar el sustrato que es la base, lo que provoca que la gota de la suspensión coloidal se evapore y que el material sólido se quede en el sustrato. La morfología de las películas de nanopartículas obtenidas está en función de la velocidad en la que se desplaza el sustrato, la fracción volumétrica y el ángulo de la cuchilla. Con este método es posible controlar la estructura de la película, la orientación de las partículas y el espesor del recubrimiento, como ha sido demostrado en un trabajo donde se obtuvieron películas delgadas nanoestructuradas a partir del autoensamblaje de partículas anisotrópicas de dióxido de titanio de una suspensión coloidal con un alto control de la orientación de las partículas depositadas y del espesor de la película, variando los parámetros de velocidad del sustrato y fracción volumétrica de la suspensión coloidal [14].

En este trabajo en particular, se plantea el nanoestructuramiento de un compuesto anatasa-grafeno mediante mezclado asistido por ultrasonido, así como también, en forma de película delgada mediante el proceso de recubrimiento por flujo con posibles aplicaciones en fotocátalisis.

En el capítulo de revisión bibliográfica se presentan los temas más importantes que se relacionan con el trabajo, comenzando con una introducción a los materiales nanométricos o nanomateriales, su clasificación y los métodos utilizados para su fabricación. Posteriormente, se introducen los precursores del nanocompósito, que son el grafeno y la titania-anatasa. Se mencionan sus generalidades, los métodos de síntesis más comunes y se detallan particularmente los métodos empleados en este trabajo: la exfoliación electroquímica de grafito para obtener grafeno y la síntesis sol-gel junto con el procesamiento hidrotérmal de la titania-anatasa. También se muestran antecedentes de nanocompuestos grafeno/titania y se explican las técnicas de caracterización de nanoestructuras que se utilizaron en este trabajo: Difracción de rayos X, Espectroscopía Raman y UV-vis, y Microscopía Electrónica de Barrido y de Transmisión. Por último se tratan los temas relacionados con el recubrimiento por flujo y las propiedades de los nanocompuestos grafeno/titania implicadas en aplicaciones de fotocatalisis, como la banda prohibida y el tamaño de partícula.

En la sección de desarrollo experimental se detallan los distintos métodos de síntesis empleados para obtener tanto los precursores del compuesto, como el nanocompuesto grafeno/titania. El grafeno fue fabricado a partir de la exfoliación electroquímica de grafito, utilizando un arreglo electroquímico con grafito como electrodo de trabajo, una barra de cobre como contraelectrodo y una solución de ácido sulfúrico al 1 M como electrolito. Se aplicó un voltaje de 12 Volts con una fuente de poder para provocar la separación de las capas de grafito, generando hojuelas de grafeno. La anatasa-titania fue sintetizada con el método sol-gel, usando como precursor 20 mL de butóxido de titanio y agregándolos a 200 mL de agua destilada, generando un precipitado blanco que fue posteriormente redispersado en agua con ácido nítrico al 0.1 M y ácido acético en una relación molar de 9/1. La mezcla fue calentada a 90 °C bajo agitación vigorosa por 12 horas con reflujo de agua y para finalizar, el producto fue filtrado para obtener el coloide de titania. Se realizaron además tratamientos hidrotérmal a la titania-anatasa a una temperatura de 110 °C por 24, 48 y 72 horas. El nanocompuesto grafeno/anatasa fue obtenido mezclando ambos precursores en una proporción 50/50 y sonicando dicha mezcla por 1 hora. Las películas delgadas de nanocompuesto grafeno/anatasa fueron obtenidas mediante el proceso de recubrimiento por flujo. Estas películas fueron depositadas en sustratos de vidrio de 1.8 cm X 1.8 cm, con una distancia “d” entre la cuchilla y el sustrato cercana a 0, un ángulo entre la cuchilla y el sustrato de 25° y con una velocidad

de desplazamiento del sustrato de 125 $\mu\text{m/s}$.

Las muestras obtenidas fueron analizadas mediante Difracción de Rayos X para identificar los planos cristalinos y para confirmar la presencia de la fase cristalina de anatasa en la titania y la adecuada exfoliación de las capas de grafito. El tamaño de partícula de las nanopartículas elipsoidales de titania fue calculado por medio de la ecuación de Scherrer y adicionalmente fue medido a partir de las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión. El grafeno fue analizado mediante Espectroscopía Raman con la finalidad de determinar de cuántas capas es el grafeno obtenido. Las morfologías del grafeno, la titania-anatasa y el nanocompósito grafeno/titania se observaron mediante el Microscopio de Barrido y de Transmisión. Además, las películas delgadas fueron observadas también con el Microscopio de Fuerza Atómica para identificar la presencia de dominios en la dirección del flujo. Por último, se determinaron la absorbancia y la banda prohibida de las diferentes muestras utilizando Espectroscopía UV-vis.

A partir de la metodología empleada, se obtuvo grafeno de unas cuantas capas y nanopartículas elipsoidales de titania-anatasa con tamaño de partícula de alrededor de 6 nm. Las películas delgadas de nanocompósito grafeno/anatasa presentaron dominios en la dirección del flujo. El nanocompósito grafeno/anatasa sintetizado cuenta con una alta homogeneidad, con partículas de titania que rodean al grafeno en los bordes y sobre su superficie. En base a la caracterización, se realizó un modelo teórico del nanocompósito grafeno/titania-anatasa, en donde se muestra la nanoestructura del mismo, así como el efecto de la radiación proveniente de una fuente de luz aplicada al compuesto que ocasiona el movimiento de los electrones y evita la recombinación de pares electrón-hueco. En consecuencia, este nanocompósito grafeno/anatasa es un material prometedor en aplicaciones de fotocatalisis.

I. JUSTIFICACIÓN

La justificación del presente trabajo de investigación deriva del hecho de que la nanoestructuración del nanocompósito anatasa 2D con el grafeno 2D en estructura de sándwich y las propiedades originadas de este tipo de nanoestructuras son temas de frontera en la

investigación y por lo tanto, este trabajo busca obtener conocimiento científico nuevo que contribuya al desarrollo de nanocompuestos grafeno/titania. Las expectativas del nanocompuesto grafeno/titania son considerables, en tanto que se prevén áreas específicas muy elevadas, así como alta generación y transporte de cargas electrónicas, además de excelentes propiedades del nanocompuesto para aplicaciones de fotocatalisis.

II. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Investigar estrategias experimentales para la obtención de nanocompuestos de titania (anatasa) y grafeno en forma de películas delgadas nano estructuradas, que idealmente tengan como propiedades características un bajo valor de banda prohibida y una alta absorbancia en la región visible, con la finalidad de realizar un aporte al conocimiento científico sobre nanomateriales y nanoestructuras; y contribuir al desarrollo de nanocompuestos de grafeno/titania con aplicaciones en energía solar y fotocatalisis.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar la titania (anatasa) por el método sol-gel.
- b) Realizar el tratamiento hidrotermal al coloide de titania (anatasa).
- c) Exfoliar el grafito mediante exfoliación electroquímica para obtener grafeno.
- d) Obtener películas delgadas nanoestructuradas mediante recubrimiento por flujo.
- e) Caracterizar los materiales obtenidos por DRX, MEB, MET, y UV-vis.

El método sol-gel es ampliamente utilizado para realizar recubrimientos, debido a que los esfuerzos que se generan en el secado se superan fácilmente en películas delgadas. El coloide obtenido a partir de la síntesis sol-gel de titania (anatasa) recibirá un tratamiento hidrotermal, a una temperatura determinada y con diferentes intervalos de tiempo. Estos tratamientos se realizan con el objetivo de mejorar la cristalinidad de la anatasa. El grafeno se sintetizará

mediante exfoliación electroquímica de grafito, el cual tiene como ventajas, la posibilidad de obtener un producto con una mínima cantidad de defectos por vacancias y la posibilidad de controlar el nivel de oxidación. Además es un método simple, que no emplea oxidantes fuertes y de relativo bajo costo. Este proceso de recubrimiento por flujo permitirá el autoensamblaje de nanopartículas, generando películas delgadas sobre un sustrato de vidrio. Al realizarse de forma intercalada se obtendrá el nanocompósito con estructura tipo sándwich. Las diferentes técnicas de caracterización permitirán obtener información sobre la composición química, estructuras cristalinas, grupos funcionales presentes y morfología de los materiales obtenidos, así como del nano compuesto anatasa-grafeno resultante del proceso de recubrimiento por flujo.

III. HIPÓTESIS

La hipótesis consiste en la posibilidad de producir un nanocompósito grafeno/titania-anatasa en dos dimensiones, utilizando una metodología de autoensamblaje a partir de soluciones sol-gel. Esta hipótesis se apoya en la teoría de crecimiento cristalográfico: “Oriented attachment”. Este enfoque es raramente reportado en la literatura y constituye todo un reto. La primera fase de la hipótesis consistirá en buscar sintetizar la titania a través del enfoque “bottom up” y el grafeno a través de la metodología “top down” para posteriormente producir una nanoestructura tipo sándwich mediante el autoensamblaje dirigido, empleando la técnica de recubrimiento por flujo, para obtener el nanocompósito planar grafeno/titania-anatasa. Bajo este enfoque se espera tener un contacto íntimo entre las dos nanofases, lo cual redundaría en una mayor probabilidad de que los pares electrón-hueco no se recombinen y conduciría en una mayor capacidad fotocatalítica, además de una disminución drástica de la banda prohibida.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En este capítulo se presenta una revisión de la literatura sobre los temas relacionados con el presente trabajo. Para comenzar, se proporciona una introducción a los nanomateriales en general, su clasificación de acuerdo a sus dimensiones y los distintos métodos de fabricación de los mismos. Posteriormente se introducen los precursores del nanocompuesto: la titania y el grafeno. Se mencionan las propiedades y los métodos de síntesis más relevantes de ambos materiales; y adicionalmente se presentan antecedentes sobre la interacción entre la titania y el grafeno en materiales nanocompuestos. Además, se explican las diferentes técnicas de caracterización de las nanoestructuras y su aplicación en el grafeno y la titania. Se exponen también el fenómeno de auto-ensamblaje y el proceso de recubrimiento por flujo; que producen las películas delgadas. Por último, se presentan antecedentes de la evaluación de las propiedades de los nanocompuestos grafeno/titania, particularmente las propiedades relacionadas con la fotocatalisis.

2.1 Introducción a los nanomateriales

La nanotecnología se define como la manipulación de la materia a escala molecular o atómica con la finalidad de producir materiales y dispositivos con propiedades únicas y extraordinarias [15]. La nanotecnología mezcla múltiples disciplinas científicas, como la biología, física, química, medicina, ingeniería, entre otras para diseñar materiales en un rango entre 1 y 100 nm (10^{-9} m). Los materiales a escala nanométrica tienen un comportamiento basado en los principios de la mecánica cuántica, lo que les confiere propiedades y características distintas al mismo material con mayor tamaño. Un nanomaterial es entonces un material en el que el tamaño de sus componentes es menor a 100 nm, por lo menos en una dimensión [16].

2.1.1 Nanomateriales cero-dimensionales, unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales

La reducción de las dimensiones espaciales de los materiales o el confinamiento de partículas en una dirección cristalográfica en particular dentro de una estructura provocan generalmente cambios en las propiedades físicas del sistema en dicha dirección. La clasificación general de los materiales y sistemas nanométricos depende del número de dimensiones de rango nanométrico [15].

Los sistemas confinados en tres dimensiones son llamados estructuras cero-dimensionales y consisten en partículas nanométricas de algún material, como ejemplo pueden mencionarse al fullereno, partículas coloidales, carbón activado, nano-anillos, etc. Por otra parte, los sistemas que están confinados a dos dimensiones son categorizados como estructuras de una dimensión. La primera estructura unidimensional descubierta fueron los nanotubos de carbono, los cuales consisten en cilindros huecos con paredes de una o más capas de átomos de carbono. También se han desarrollado nanotubos de otros elementos. En general, estas estructuras son utilizadas para construir materiales muy fuertes y livianos, con diversas aplicaciones. Los nanoalambres son otro tipo de estructuras unidimensionales y cilíndricas que a diferencia de los nanotubos, no son huecos y tienen aplicaciones en dispositivos electrónicos.

Los sistemas confinados a una dimensión son denominados estructuras bidimensionales y son los materiales más delgados que se conocen y en consecuencia, tienen la mayor área superficial específica entre todos los materiales. Las propiedades químicas, mecánicas, ópticas y electrónicas de este tipo de materiales son muy diversas, por lo que también pueden utilizarse en un gran número de aplicaciones. Algunos ejemplos de estas estructuras son: siliceno, películas ultradelgadas, borofeno, grafeno, etc.

Por último, los nanomateriales tridimensionales o nanomateriales a granel, son los que no están limitados a la escala nanométrica en ninguna dimensión. Estos materiales poseen tres dimensiones con una longitud mayor que 100 nm, pero constan de uno o más tipos de

cualquier clase de nanomateriales que están en contacto cercano con la matriz. Algunos ejemplos de este tipo de nanomateriales son los nanocompuestos, arcilla, materiales nanoporosos, óxido de grafeno, etc. [17]

En la Figura 2.1 se muestran los diferentes materiales de carbono y sus correspondientes dimensiones [18]. Los Fullerenos son nanomateriales cero-dimensionales, los nanotubos son unidimensionales y el grafeno es bidimensional. Por otra parte, el grafito, el óxido de grafeno y el diamante son materiales tridimensionales.

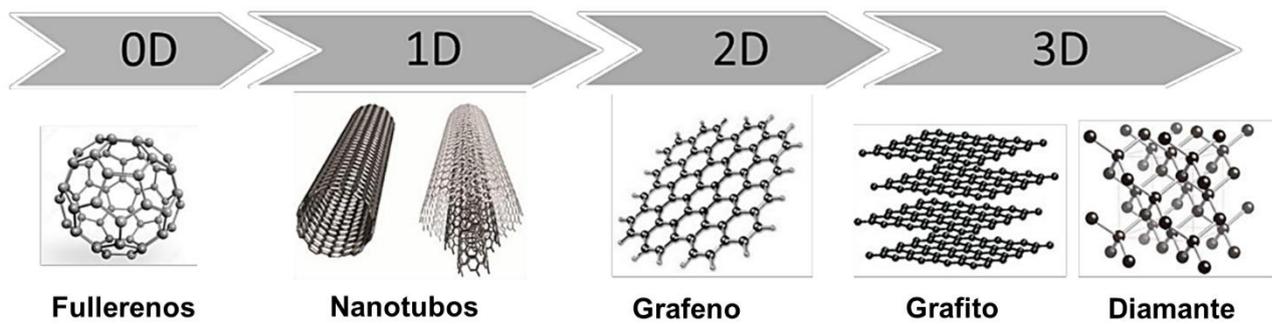


Figura 2.1 Estructuras cristalinas de nanomateriales de carbono con diferentes dimensiones: Fullerenos (0D), Nanotubos (1D), Grafeno (2D), Grafito y Diamante (3D) [18].

2.1.2 Métodos de fabricación de nanomateriales

Los métodos de nanofabricación se pueden clasificar en dos grupos dependiendo del enfoque de la fabricación: “top-down” o “bottom-up” [19].

El enfoque “top-down” se basa en la fabricación a partir de un material de una dimensión mayor e ir fragmentándolo hasta obtener estructuras del tamaño deseado. Este procedimiento se realiza generalmente mediante procesos de litografía. Algunos métodos de fabricación top-down que se usan comúnmente son: descarga de arco, ablación laser, electrospinning, molienda mecánica, deformación de alta velocidad, métodos litográficos, entre otros [20].

En cuanto al enfoque “bottom-up”, este involucra la generación de estructuras átomo por

átomo o molécula por molécula, por medio de interacciones covalentes o supramoleculares. Entre los métodos de fabricación con el enfoque bottom-up, se encuentra la deposición química de vapor, la deposición de capas atómicas, electrodeposición, el método sol-gel, el método hidrotermal, entre otros [20].

2.2 Introducción al Grafeno

2.2.1 Generalidades del 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 [21], como se observa en la Figura 2.2.

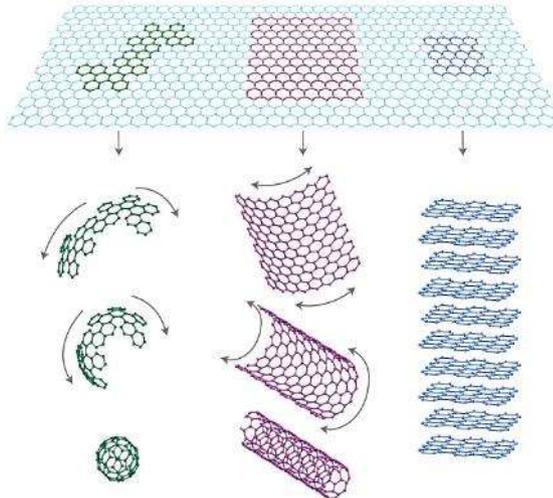


Figura 2.2 Grafeno como base de construcción para otros alótropos de carbono, grafeno (arriba), fullereno (abajo, izquierda), nanotubos de carbono (abajo, en medio), grafito (abajo, derecha) [22].

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 $2,600 \text{ m}^2/\text{g}$ [5–7].

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 [6].

2.2.2 Métodos de síntesis de Grafeno

Se han desarrollado diferentes métodos para sintetizar el grafeno, los más populares incluyen la exfoliación mecánica y química, la síntesis química, la deposición química de vapor y el crecimiento epitaxial [23]. A continuación se definen algunos de los métodos más utilizados para sintetizar al grafeno:

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 [24]. Para obtener grafeno, el proceso de exfoliación mecánica se realiza al grafito pirolítico altamente orientado, como se puede observar en la Figura 2.3. 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 [25]. 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.

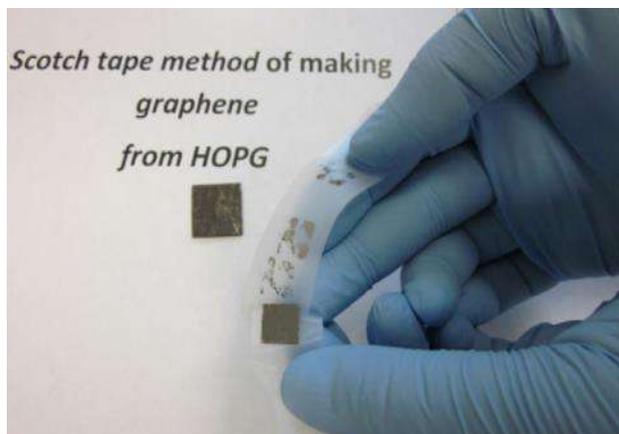


Figura 2.3 Exfoliación mecánica del grafeno a partir del grafito pirolítico altamente orientado usando cinta adhesiva [26].

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 catálisis. Otros metales como el Pt, Pd, Ru, Ir, Co y Fe pueden ser usados también como sustratos para la deposición de grafeno por DQV [27]. Es un método versátil y escalable, debido a que el proceso de catálisis 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 [23].

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, también producen una serie de compuestos intercalados con diferentes relaciones estequiométricas de grafito a los metales alcalinos, y 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 espaciamiento de la capa intermedia durante la reacción de intercalación. Los principales tipos de iones de metal alcalino que se utilizan comúnmente para intercalar grafito en el proceso de exfoliación química son Li, K, Na, Cs, y aleación de Na-K₂ [28].

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 [23]. La oxidación del grafito se realiza por medio del método de Hummers, haciendo reaccionar al grafito con nitrato de sodio, ácido sulfúrico y permanganato de potasio [29]. 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 [23].

En la Tabla 2.1 se presenta una comparación de los métodos de síntesis de grafeno y sus diferentes aplicaciones [30]. Los métodos que producen grafeno de mayor calidad y con hojuelas de mayor tamaño son también los más costosos: crecimiento epitaxial y deposición química de vapor. Con los métodos de exfoliación de fase líquida y exfoliación electroquímica puede obtenerse grafeno de unas cuantas micras, de calidad moderada y a bajo costo. El método Hummers, que es ampliamente utilizado por su bajo costo, produce grafeno de baja calidad, con una gran cantidad de defectos y con hojuelas de unas cuantas micras.

Tabla 2.1 Comparación entre métodos de síntesis de grafeno y sus aplicaciones [30].

Método de síntesis de Grafeno	Tamaño de las láminas de grafeno	Calidad del Grafeno	Costo de la síntesis	Áreas de aplicación
Crecimiento epitaxial	más de 50 μm	Alta	Alto	Transistores, circuitos, interconectores
Síntesis por deposición química de vapor	menos de 75 cm	Alta	Alto	Pantallas táctiles, ventanas inteligentes, celdas solares, LCD flexible, OLEDs
Método Hummers	de nm a pocos μm	Baja	Bajo	Tinta conductora de Grafeno, supercapacitores, sensores, electrodos de baterías de Li-ion
Exfoliación en fase líquida	de nm a pocos μm	Moderada	Bajo	Electrodo transparente, sensores
Descompresión de nanotubos de carbono	pocos μm	Alta	Bajo	FETs, interconectores, NEMs
Método de exfoliación electroquímica	pocos μm	Moderada	Bajo	FETs, OLED, tinta conductora

2.2.3 Antecedentes de síntesis de grafeno

Como antecedentes de síntesis de grafeno se encuentra, por ejemplo, un trabajo en donde se sintetizaron polvos de óxido de grafeno con diferentes grados de oxidación por medio del método Hummers. Estos grados de oxidación se obtuvieron cambiando la concentración de los agentes oxidantes, NaNO_3 y KMnO_4 y los tiempos de duración de las diferentes etapas de la síntesis [31].

En la Figura 2.4 se presentan imágenes obtenidas con el Microscopio Electrónico de Transmisión de una suspensión comercial de óxido de grafeno. En las primeras dos imágenes se observan dos morfologías distintas, láminas gruesas en la primera y láminas muy delgadas, largas y arrugadas en la segunda. En la Figura 2.4c se presenta una región que parece ser una lámina de grafeno monocapa. Dicha lámina presenta algunos huecos y bordes irregulares. Por último la Figura 2.4d muestra regiones con diferente densidad aparente, presentando regiones ordenadas y otras desordenadas.

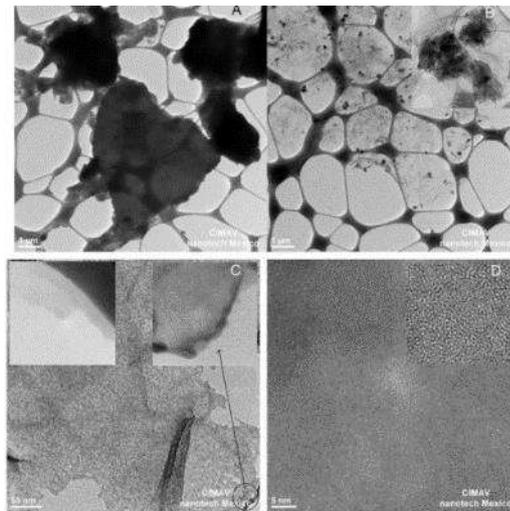


Figura 2.4 Imágenes obtenidas con el MET de óxido de grafeno comercial, (b) ampliación de un punto negro (c) magnificación de los bordes, (d) ampliación de una región de la misma imagen [31].

D.C. Marcano et al. realizaron la síntesis de óxido de grafeno por tres métodos distintos: el método Hummers tradicional (HGO), el método Hummers modificado (HGO+) y un método

mejorado propuesto por el mismo autor (IGO) [32]. Los patrones de difracción de rayos X se muestran en la Figura 2.5.

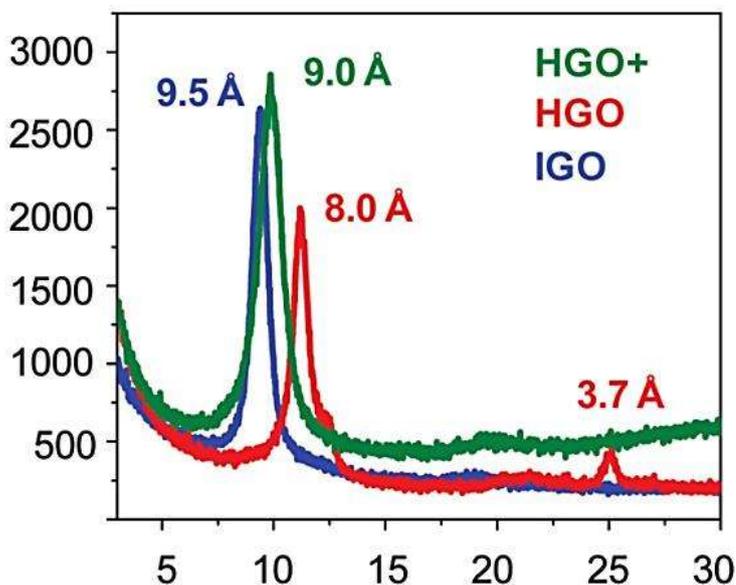


Figura 2.5 Patrones de difracción de las muestras obtenidas de óxido de grafeno [32].

En los patrones de difracción de rayos X, el espaciamento entre capas de los materiales es proporcional al grado de oxidación. Por lo tanto esta técnica les permitió determinar el grado de oxidación de las muestras preparadas con los tres métodos distintos. Los espaciamentos son 9.5, 9.0 y 8.0 Å para el IGO, HGO+ y HGO respectivamente. Además, el HGO muestra un pico a 3.7 Å que indica que rastros del material inicial (hojuelas de grafito) están presentes en la muestras, es decir, que no se oxidó adecuadamente. Por lo tanto se concluye que el método mejorado que desarrollaron genera un mayor grado de oxidación en el óxido de grafeno.

En dicho trabajo los autores concluyeron que el método que emplearon presenta mejoras considerables al método Hummers original. Ya que se libera menos calor y no se produce gas tóxico. Además de que el método mejorado permite obtener una mayor oxidación en el óxido de grafeno. Los resultados que obtuvieron sugieren que este método podría ser ventajoso para producción a gran escala de óxido de grafeno [32].

En otro trabajo de investigación, se obtuvo una dispersión homogénea y estable de grafeno.

Para lograrlo, se mezclaron 1 gramo de grafito con 300 ml orto-diclorobenceno en un vaso de precipitados. La solución negra resultante fue homogeneizada a diferentes intervalos de tiempo en un baño ultrasónico (frecuencia de 40 KHz y potencia de 100 W) y posteriormente se calentaron las muestras de solución a 185°C para conseguir la evaporación del solvente.

A partir de las muestras analizadas a diferentes intervalos de tiempo de sonicación se concluyó que cuando se sónica por 4 horas, se consigue una exfoliación efectiva de las capas de grafito para formar grafeno y si este procedimiento dura más tiempo, se vuelven a ensamblar las capas de grafito [33]. Esto se concluyó a partir del análisis de la morfología de la muestra, además de los espectros Raman.

En la Figura 2.6 se muestran los espectros Raman obtenidos de las distintas muestras de grafeno y del grafito precursor. La muestra de grafeno obtenida después de 4 horas de sonicación (Gr4) presenta picos en 1353 cm^{-1} y en 1584 cm^{-1} , los cuales corresponden a las bandas G y D respectivamente y son comparables con los picos característicos del grafeno. También cabe destacar, que la muestra Gr4 posee la menor intensidad en la banda D, la cual se incrementa si se continúa con la sonicación, lo que indica según el autor que con 4 horas de sonicación se realiza la exfoliación más efectiva de las capas de grafito.

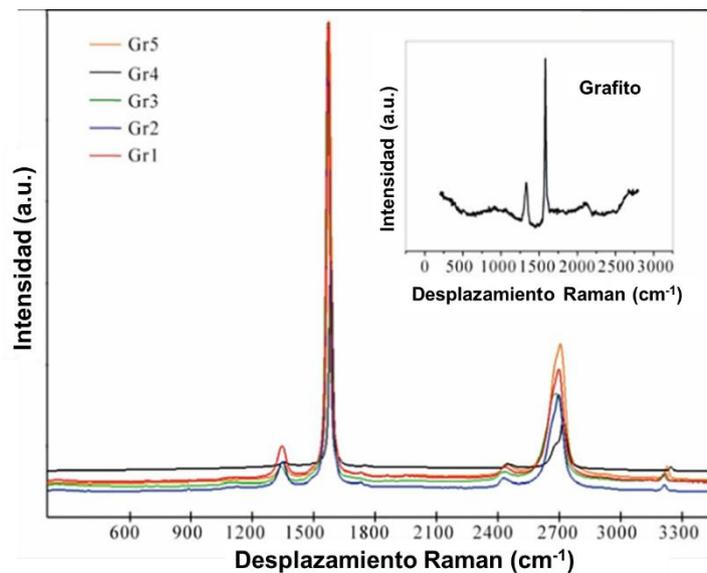


Figura 2.6 Espectros Raman de las diferentes muestras de grafeno, además del espectro del grafito (recuadro) [33].

En cuanto al análisis de la morfología de la muestra de grafeno obtenida después de 4 horas de sonicación (Gr4), se obtuvieron imágenes con los Microscopios Electrónicos de Barrido y de Transmisión, las cuales se muestran en la Figura 2.7. En la imagen del MEB se observa la completa separación de las capas de grafito, consiguiendo así la obtención de capas de grafeno. En la imagen del MET se distinguen las láminas nanométricas multicapa de grafeno con un espesor de entre 10 y 15 nm, dichas láminas multicapa solo se observan dispersadas homogéneamente en la muestra sonicada por 4 horas.

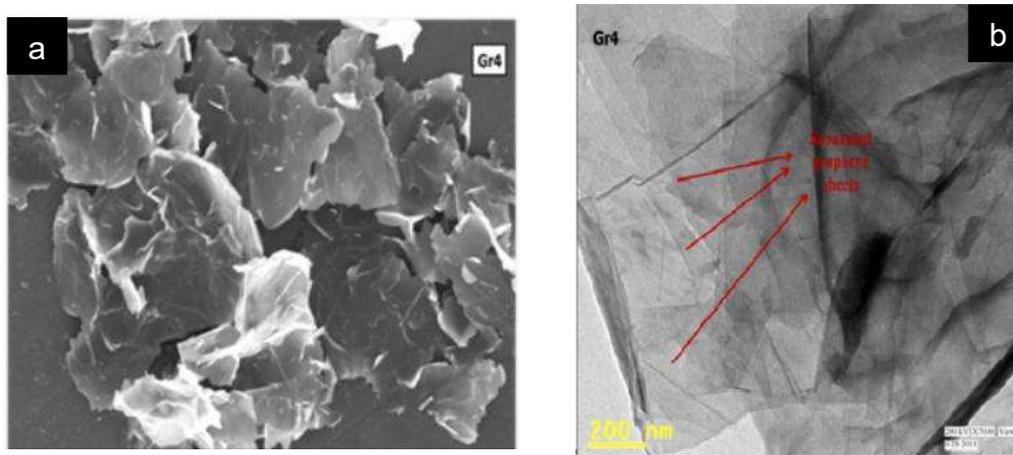


Figura 2.7 Imagen del MEB de la muestra de grafeno Gr4 (a) e imagen del MET de las láminas nanométricas multicapa de grafeno (b) [33].

Para preparar las láminas de grafeno se realizó el siguiente procedimiento: se colocaron 2 mg de grafito puro en un vial de centelleo de vidrio de 20 mL de capacidad. Posteriormente se añadió n-heptano y el sistema fue colocado brevemente en un baño ultrasónico para romper las partículas más grandes. Después se empleó una lanza ultrasónica por 15 minutos para exfoliar el grafito y dispersarlo en el heptano. A continuación, se añadió 5 mL de agua y se realizó de nuevo un baño ultrasónico breve para ayudar a que las láminas de grafeno se movieran a la interfase.

En otro trabajo de investigación se exfoliaron hojuelas de grafito para obtener grafeno en una solución de té negro usando una batidora [34]. En este trabajo, se vertieron 300 ml de agua destilada a temperatura de ebullición (100 °C) y se agregó el té negro comercial, posteriormente se mantuvo a temperatura de 150 °C por 25 min. Después de un tiempo de preparación de 30 minutos, la solución se filtró. Ya teniendo la solución se colocaron 2.5

gramos de grafito en la solución de té negro y se realizó un proceso de exfoliación por 15 minutos con una batidora. Por último se centrifugó el producto y se realizaron lavados con agua destilada para después obtener un polvo seco. Según el autor, es importante cuidar las condiciones de la solución de té negro, debido a que la concentración de polifenoles (grupo de sustancias químicas encontradas en plantas) varía considerablemente con la temperatura, tiempo de infusión y cantidad de agua.

2.2.4 Exfoliación Electroquímica de Grafito para obtener Grafeno

Otra manera de sintetizar el grafeno que se ha investigado y desarrollado últimamente es la exfoliación electroquímica del grafito [35]. Este enfoque para la síntesis de grafeno se relaciona con los métodos de exfoliación química húmeda, al igual que el método Hummers modificado con el que se obtiene óxido de grafeno. La diferencia principal que presenta la exfoliación electroquímica del grafito respecto a los otros métodos de exfoliación química húmeda es que no emplea oxidantes fuertes, sino que aprovecha las propiedades conductoras del grafito para intercalar moléculas entre sus capas. Además presenta varias ventajas con respecto a los métodos de síntesis químicos de grafeno tradicionales como es su bajo costo para producción a gran escala si se compara con la exfoliación mecánica, el ensamblaje molecular y la deposición química de vapor [36]. Por otra parte, la exfoliación electroquímica del grafito evita el uso de químicos fuertes y tóxicos, utilizando en su lugar la activación electroquímica, lo que en consecuencia resulta en una etapa de purificación del producto más simple. El grafeno producido mediante métodos de síntesis electroquímicos puede ser de alta calidad, con una mínima cantidad de defectos por vacancias y la posibilidad de controlar el nivel de oxidación. Otra ventaja considerable, es que se puede obtener grafeno funcionalizado durante el proceso de exfoliación en un solo reactor.

En el método de exfoliación electroquímica, el grafito cumple la función de un electrodo, recibiendo carga positiva o negativa, lo que promueve la intercalación de iones con cargas opuestas y facilita la exfoliación de las capas de grafito.

El arreglo electroquímico que se usa para la exfoliación de las capas de grafito contiene los

elementos de un experimento electroquímico típico: un electrodo de trabajo de grafito, un contra electrodo, un electrodo de referencia, un electrolito y una fuente de poder. El grafito se emplea típicamente como electrodo de trabajo y puede utilizarse grafito pirolítico altamente orientado o grafito en forma de hojuelas, barras o láminas [37]. Con la finalidad de formar el electrodo de trabajo, las hojuelas de grafito pueden ser adheridas a cintas de carbono conductoras, a un alambre de tungsteno o comprimidas para formar placas de grafito. Los contra-electrodos más comunes en los arreglos electroquímicos para exfoliar el grafito son el platino (alambre, malla, placa o varilla) y el grafito.

En la Figura 2.8 se presenta la configuración experimental que se emplea generalmente para la exfoliación electroquímica de grafito. El electrodo de trabajo y el contra-electrodo son sumergidos en un electrolito, dejando una cierta distancia entre ellos. Se aplica voltaje positivo o negativo al grafito dependiendo del mecanismo de exfoliación deseado. Los mecanismos de exfoliación electroquímica dependen principalmente del tipo de potencial aplicado, ya sea anódico o catódico. En la exfoliación anódica, una corriente positiva toma electrones del ánodo de grafito, creando una carga positiva, la cual provoca la intercalación de iones negativos, como los aniones de sulfato, lo que incrementa el espaciamiento entre capas de grafito, facilitando la exfoliación de las mismas. Por otra parte, en la exfoliación catódica, una carga negativa en el electrodo de trabajo de grafito atrae iones cargados positivamente de la solución. Estos iones se introducen entre las capas de grafeno, causando su expansión y exfoliación.

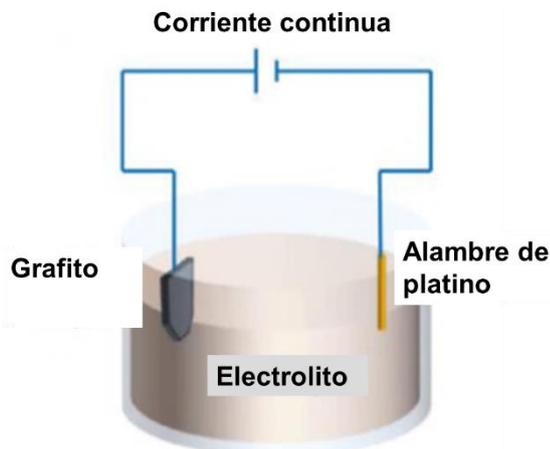


Figura 2.8 Esquema del arreglo típico para la exfoliación electroquímica de grafito [38].

Después de la intercalación electroquímica y la expansión del grafito, puede presentarse la necesidad de realizar un proceso de exfoliación de las capas de grafito, como lo es la exfoliación mecánica o sonicación. Este procedimiento se realiza con la finalidad de separar completamente las capas de grafito, de tal manera que el producto resultante sea grafeno de unas cuantas capas.

En las investigaciones más recientes sobre la exfoliación electroquímica de grafito para obtener grafeno se han identificado factores que favorecen la exfoliación del grafito, por ejemplo, se ha demostrado que las imperfecciones en las láminas de grafito, como dobleces, vacíos y arrugas pueden facilitar la exfoliación del grafito y reducir los daños causados por las reacciones oxidantes durante la exfoliación electroquímica [39]. En la Figura 2.9 se muestra que las láminas de grafito con defectos produjeron grafeno monocapa y bicapa, con mejor calidad que el grafeno que se obtuvo con electrodos de grafito pirolítico altamente orientado y con una cantidad mucho menor de imperfecciones estructurales.

Por otro lado, se ha reportado que las láminas y las barras gruesas de grafito generalmente se exfolian a velocidades considerablemente menores que las que son delgadas. La velocidad de exfoliación más lenta fomenta la oxidación del grafito y resulta en la obtención de un grafeno más hidrofílico [40].

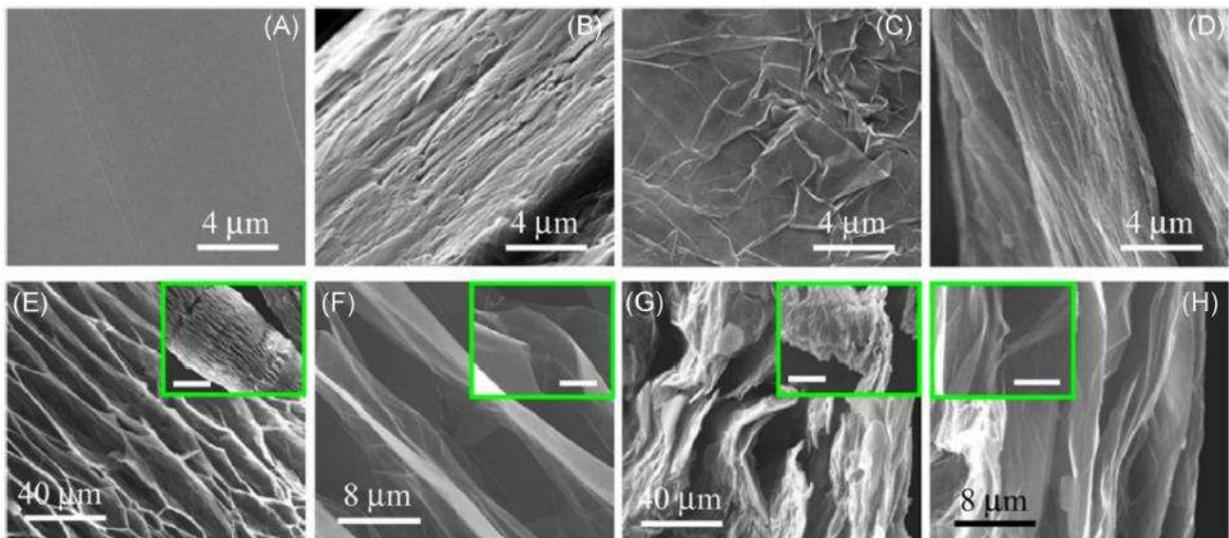


Figura 2.9 Imágenes de MEB de la superficie basal (A, C) y el borde (B, D) de grafito pirolítico altamente orientado (A, B) y láminas de grafito (C, D) y en el borde de las superficies del grafito (E, G) y láminas de grafito (G, H) después de la exfoliación electroquímica por 15 minutos [39].

En cuanto a los electrolitos, los más usados son ácidos acuosos como el ácido sulfúrico H_2SO_4 , debido a que los iones SO_4^{2-} (0.46 nm) se intercalan con facilidad porque su tamaño es comparable al de la distancia entre las capas de grafito (0.34 nm). Sin embargo, también se han usado diferentes tipos de sales orgánicas e inorgánicas en los electrolitos, incluyendo líquidos iónicos, sales de sulfato, sales de metales de transición y haluros [41].

En general, la síntesis de grafeno a partir de la exfoliación electroquímica de grafito requiere condiciones que causen menos daños al grafeno que está siendo exfoliado. Por lo tanto, es deseable exfoliar electrodos de grafito rápidamente y evitar reacciones oxidantes. Se ha encontrado que factores como los electrodos de trabajo de grafito delgados, la exfoliación catódica, baja tensión o fuentes de alimentación de pulso, electrolitos de alta temperatura y fuertes fuerzas mecánicas tienen efectos beneficiosos en el proceso de exfoliación. Los electrolitos menos oxidativos basados en sales, bases o compuestos orgánicos también pueden reducir radicales oxidativos generados durante la exfoliación de grafito y en consecuencia generan grafeno con mejor calidad [41].

Como ejemplo del estado del arte en este tipo de síntesis de grafeno se puede mencionar un trabajo en donde se compactaron 5 gramos de hojuelas de grafito (Sigma Aldrich) en un tubo de diálisis (membrana de celulosa con un ancho promedio de 25 mm) con un alambre de platino en el interior como colector de corriente [42]. El tubo de diálisis se sujeta por ambos lados para mantener su integridad. Este montaje funciona como el cátodo en el arreglo electroquímico. El cátodo compacto es sumergido en 3 L de una solución acuosa de sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) que cumple la función de electrolito. Como contraelectrodo se utilizó una lámina de grafito plana (10 cm X 10 cm). Una vez armada la celda electroquímica se aplicó un voltaje de 10 volts al electrodo de platino inmerso en la bolsa de diálisis llena de hojuelas de grafito durante la expansión electroquímica. El tiempo de expansión electroquímica varió entre 1 y 24 horas. El grafito exfoliado fue lavado 5 veces mediante centrifugación con agua destilada y posteriormente se colocó en un vaso de precipitados con agua desionizada para separar el sobrenadante (grafeno) y el precipitado (grafito que no se expandió).

En la Figura 2.10a se muestra una imagen de MEB de las hojuelas de grafito precursor, que cuentan con una dimensión lateral de 1000 micras. Después del proceso de exfoliación electroquímica, las hojuelas se vuelven mucho más delgadas y no se observa material sin exfoliar (Figura 2.10b). En la Figura 2.10c se puede destacar que las hojuelas de grafeno exfoliado poseen una dimensión lateral mucho menor al grafito precursor (alrededor de 40 micras), la cuales es observable incluso con un microscopio óptico. Otro aspecto a resaltar es la expansión volumétrica del polvo de grafito cuando se convierte en polvo de grafeno (Figura 2.10d).

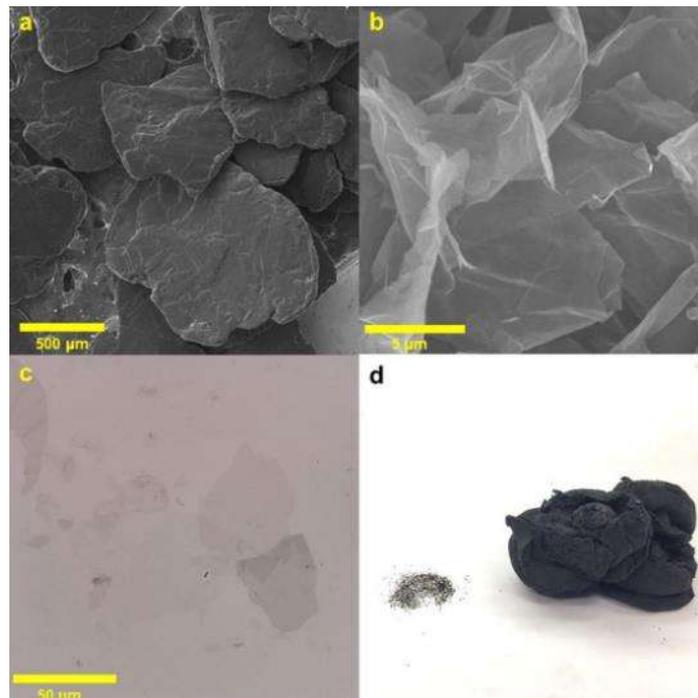


Figura 2.10 Imágenes de MEB de (a) grafito precursor y (b) grafeno exfoliado electroquímicamente. (c) Imagen de Microscopía óptica de campo brillante del grafeno exfoliado. (d) Cambio volumétrico de la masa equivalente (0.2 g) del grafito precursor (izquierda) y el grafeno exfoliado (derecha) [42].

Con sulfato de amonio, los iones de sulfato y las moléculas de agua migran dentro de las regiones entre las capas de grafito y se forman burbujas de gas, lo que provoca la separación de las capas (Figura 2.11a). Los autores de este trabajo buscaron superar dos limitaciones que enfrenta actualmente la exfoliación electroquímica del grafito: la primera es que sólo pueden utilizarse monolitos de grafito (no polvos) como electrodo de trabajo, debido a que este electrodo debe ser continuo, conductor de electricidad y debe estar conectado a una fuente de

poder externa. La segunda limitación es que una vez que se produce el efecto de expansión del grafito en un monolito, este se desintegra y el proceso de exfoliación se detiene. La degradación del electrodo de grafito resulta en un bajo rendimiento en la obtención de grafeno y requiere la separación del material no exfoliado (Figura 2.11b)

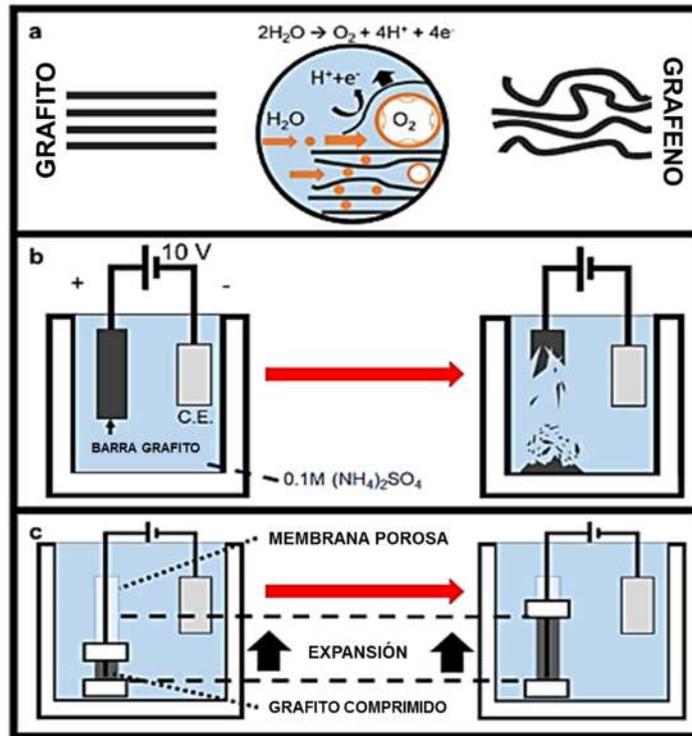


Figura 2.11 (a) Mecanismo para la exfoliación electroquímica: el grafito se transforma en grafeno a medida que la intercalación del sulfato y la oxidación avanzan. (b) Desintegración del electrodo de trabajo durante la intercalación (intentos fallidos de obtención de grafeno). (c) Ilustración esquemática del proceso de exfoliación electroquímica de hojuelas de grafito en un contenedor expandible y permeable [42].

En lugar de una barra de grafito monolítico, se utilizaron hojuelas de grafito dentro de un contenedor permeable cumpliendo la función de electrodo de trabajo en el arreglo de la celda electroquímica (Figura 2.11c). Las hojuelas de grafito se mantuvieron juntas debido a la presión ejercida por un clip móvil en la parte superior y un clip fijo en la parte inferior, formando un electrodo conductor. Se insertó al contenedor permeable un alambre de platino que está conectado a la fuente de poder para asegurar la conexión eléctrica entre las hojuelas de grafito y la presión externa creada por los clips. De manera similar al proceso de exfoliación electroquímica con grafito monolítico, el voltaje aplicado provoca la reducción de

agua en el cátodo y los iones de hidroxilo atacan los bordes de grano, lo que genera la expansión de las capas de grafito, produciendo grafeno.

2.2.5 Exfoliación de grafito en fase líquida para obtener grafeno.

El método de exfoliación de grafito en fase líquida para obtener grafeno es simple, de bajo costo y tiene el potencial de producción a gran escala. Generalmente, el proceso de exfoliación en fase líquida involucra tres pasos: la dispersión del grafito en un solvente apropiado, la exfoliación de grafito por diferentes técnicas para producir hojuelas de grafeno y la purificación de las hojuelas de grafeno obtenidas [43]. Se han utilizado diferentes solventes para exfoliar el grafito, como por ejemplo, solventes orgánicos, soluciones poliméricas, líquidos iónicos, soluciones de surfactantes, solventes con bajos puntos de ebullición, etc. Por otra parte, también se han empleado diferentes técnicas de exfoliación de grafito, entre ellas destacan la sonicación, el mezclado con alto nivel de corte, la molienda con molino de bolas, la homogeneización a alta presión, entre otros [44].

Como antecedentes de la utilización de este método en particular para obtener grafeno se encuentra un trabajo en donde se produjeron hojuelas de grafeno mediante la sonicación con punta ultrasónica de alta potencia en agua destilada y etanol como solventes. Se obtuvieron tres muestras a partir de hojuelas de grafito comerciales de diferentes tamaños (10, 30 y 100 micras) que fueron exfoliadas para generar hojuelas de grafeno con potencias de 60, 100, 200, o 300 W por 10, 30, 60, 90, 120 o 180 minutos. A partir de las muestras se determinó el tamaño de las hojuelas de grafeno y mediante espectroscopía Raman se determinó que las hojuelas obtenidas son de alta calidad [44]. En la Figura 2.12 se observa la relación que presenta el tamaño de las hojuelas de grafeno obtenidas a partir de la sonicación con punta ultrasónica, con el tiempo de sonicación y la potencia de la sonicación en Watts. En las tres muestras (grafito de 10, 30 y 100 micras) se observa la misma tendencia, un incremento en el tiempo y en la potencia suministrada mediante la punta ultrasónica reduce el tamaño de las hojuelas de grafeno obtenidas. Según los autores, la muestra obtenida después de 120 minutos de sonicación y 300 W es de unas cuantas capas de grafeno.

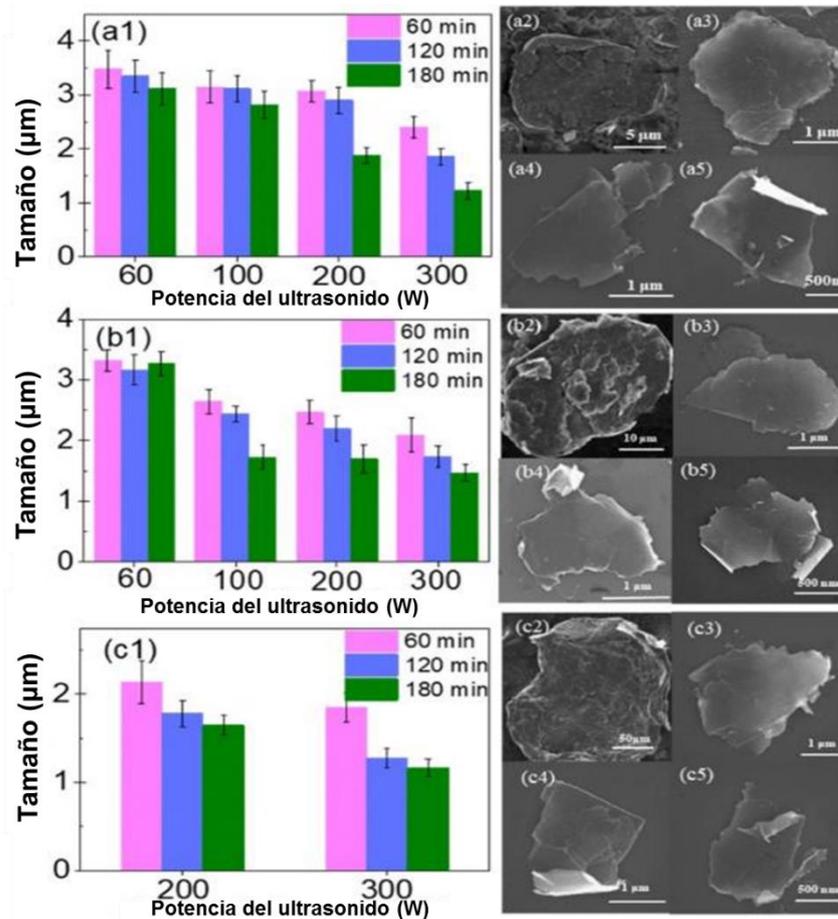


Figura 2.12 Relación entre el tamaño de las hojuelas de grafeno, el tiempo de sonicación y la potencia de la sonicación (izquierda), imágenes de MEB de las hojuelas de grafeno (derecha) [44].

2.3 Introducción al TiO_2

2.3.1 Generalidades del TiO_2

El dióxido de titanio o titania (TiO_2) tiene cuatro tipos de estructuras cristalinas, las cuales son anatasa, rutilo, brookita y TiO_2 (B). La fase estructural de la titania es uno de los factores más importantes que determinan su desempeño fotocatalítico. Las fases más comunes son anatasa y rutilo. El rutilo tiene la característica de ser una fase estable a altas temperaturas, mientras que la anatasa y la brookita son comunes en muestras naturales y sintéticas de tamaño de grano fino o nanométrico [45].

El rutilo puede obtenerse normalmente después del recocido de los otros tres polimorfos a temperaturas elevadas [46].

Los cuatro tipos de titanía consisten de octaedros TiO_6 , pero difieren en la distorsión de las unidades octaédricas y comparten esquinas y bordes de maneras diferentes como se observa en la Figura 2.13:

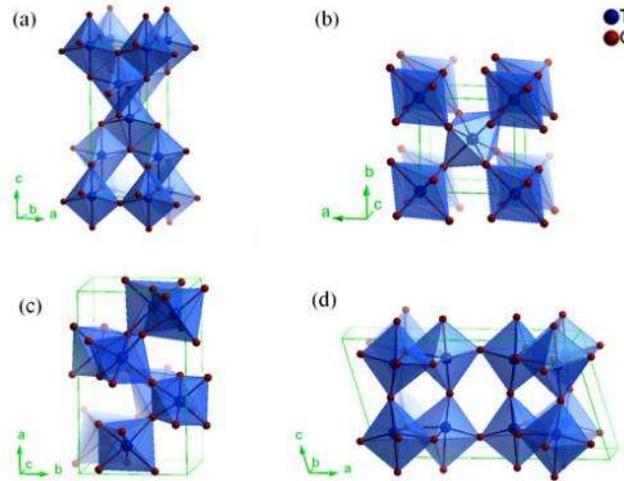


Figura 2.13 Estructuras cristalinas de titanía en diferentes fases: a) anatasa, b) rutilo, c) brookita, y d) TiO_2 (B) [46].

La anatasa puede ser considerada como una estructura construida a partir de octaedros que están conectados por sus vértices, en el rutilo, los bordes están conectados, y en la brookita, ambos vértices y bordes están conectados [47]. El TiO_2 (B) se compone de láminas corrugadas que consisten en bordes y esquinas compartidas [48].

Este material 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, en catálisis heterogénea, como fotocatalizador, recubrimiento contra la corrosión, sensor de gas, pigmento blanco en pinturas, colorante en alimentos, y absorbente de luz ultravioleta en protectores solares [49]. También, en su forma nano estructurada se encuentra aplicaciones en baterías a base de litio y en dispositivos electrocrómicos [50]. 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 [51].

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 [52], para la producción de hidrógeno [53] y como sensores fotoelectroquímicos [54].

La investigación más ampliamente conducida sobre TiO_2 todavía radica en su uso como material de conversión de energía solar, que se investiga principalmente con las fases cristalinas de anatasa y rutilo [46].

Las características físicas y químicas del TiO_2 pueden ser controladas por su tamaño de partícula, morfología y fase cristalina [55]. Particularmente a escala nanométrica, nuevas propiedades físicas y químicas emergen y éstas varían con el tamaño y la forma [45].

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 [45]. En consecuencia, los materiales nanoestructurados con alta área de superficie han atraído gran interés y se estudian sus inusuales propiedades ópticas [56], eléctricas [57] y catalíticas [58].

2.3.2 Métodos de síntesis de TiO_2 y su relación con la nano-estructura

Los métodos de síntesis de la titania se pueden dividir principalmente en 5 grupos principales: sol-gel, métodos de deposición, métodos sonoquímicos y asistidos por microondas, métodos hidrotermales/solvotermales y métodos de oxidación [59].

El procesamiento sol-gel es usado principalmente en el campo de ciencia de los materiales e ingeniería cerámica. Este método puede ser definido como la conversión de una solución

precursora para obtener un sólido inorgánico por medio de reacciones de polimerización inducidas por agua [60]. El método sol-gel permite obtener diferentes estructuras, como por ejemplo películas, las cuales pueden producirse mediante técnicas de aplicación de recubrimientos depositando soles precursores viscosos sobre sustratos, como por ejemplo superficies de vidrio o acero inoxidable y fibras ópticas. Kim y colaboradores emplearon solventes e isopropóxido de titanio dopado con carbono para recubrir una fibra óptica mediante recubrimiento por inmersión [61]. Este procedimiento generó una película de titania dopada con carbono con un espesor de entre 1 y 4 μm , y presentó una buena capacidad de eliminación foto-oxidativa de tolueno gaseoso. Además, mediante aditivos y controladores de forma es posible obtener diferentes morfologías de nanopartículas de TiO_2 con el método sol-gel, por ejemplo, Eiden-Assmann et al. produjeron partículas esféricas monodispersadas a partir de $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ en etanol añadiendo además una sal o una solución polimérica [62]. Las nanoesferas de titania resultantes cuentan con un área de superficie elevada (100 – 300 m^2/g) y se muestran en la Figura 2.14.

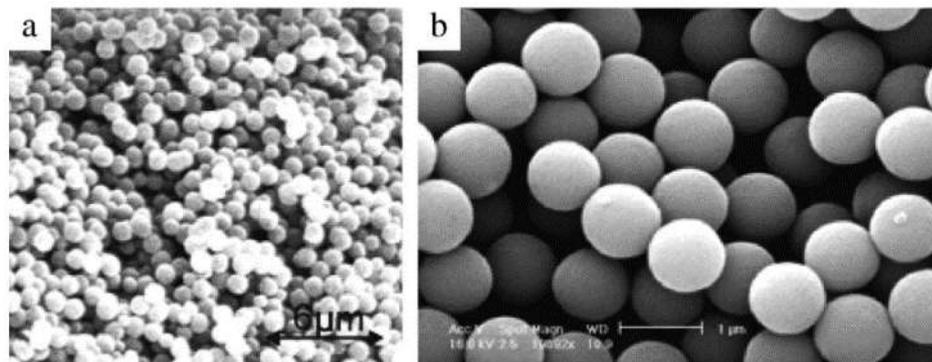


Figura 2.14 Imágenes de MEB de nanoesferas de titania sintetizadas con el método sol-gel con la adición de sales [62].

En los métodos de deposición, los materiales en estado de vapor son condensados para formar un material sólido. Este proceso se lleva a cabo en cámaras de vacío. Cuando ocurre una reacción química, se le llama deposición química de vapor y si en cambio, no ocurre alguna reacción química, el proceso es llamado deposición física de vapor. La hidrólisis asistida por ultrasonido, la pirolisis de spray ultrasónico, la pirolisis inducida por láser y la hidrólisis electrostática de spray electrostático son ejemplos de procesos de deposición química de vapor [59]. Estos procesos son usados generalmente para formar recubrimientos que alteren

propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas, ópticas, de resistencia a la corrosión y al desgaste de sustratos. Como ejemplo de la utilización de esta técnica para obtener titania, se encuentra un trabajo en donde algunos autores estudiaron el efecto de la velocidad de reacción en la generación de nanopartículas de titania y su influencia en el tamaño de partícula, morfología y cristalinidad utilizando el método de deposición química de vapor (CVD) usando isopropóxido de titanio y TiCl_4 con O_2 inyectado en un reactor tubular [63]. Detectaron que a bajas temperaturas la velocidad de reacción superficial era mayor que la velocidad de reacción de fase gaseosa, generando un menor tamaño de partícula, mientras que un aumento en la temperatura incrementó la velocidad de reacción de fase gaseosa y en consecuencia, el tamaño de partícula fue mayor.

El enfoque sonoquímico ha sido utilizado en la síntesis de varios materiales nanoestructurados incluyendo coloides, aleaciones, óxidos, carburos y metales de transición con alta área superficial [64]. Los efectos químicos del ultrasonido no provienen de una interacción directa entre las especies moleculares, si no que se producen por el fenómeno de cavitación acústica, que involucra la formación, crecimiento e implosión de burbujas en un líquido [60]. En los métodos asistidos por microondas, se emplean ondas electromagnéticas de microondas con frecuencias que van entre 0.3 y 300 Ghz y longitudes de onda entre 1 mm y 1 m. En un microondas, el calor es generado por la rotación, fricción y colisión de moléculas que tratan de orientarse a los cambios rápidos de un campo eléctrico alternante [59]. Ambos métodos pueden ser utilizados para obtener distintos tipos de nanomateriales de TiO_2 . Mediante este método pueden obtenerse estructuras como nanobarras o nanopartículas [65]. Por ejemplo, González-Reyes preparó titania usando isopropóxido de titanio mezclado con acetona y metanol con un tratamiento sonoquímico por 50 minutos en un baño ultrasónico [66]. Los solventes fueron evaporados de la mezcla mediante un proceso de calentamiento a $150\text{ }^\circ\text{C}$ y el producto fue calcinado para obtener nanoestructuras de titania.

El método hidrotérmico es llevado a cabo en autoclaves bajo condiciones atmosféricas de presión y temperatura controladas. La temperatura se eleva generalmente por encima de $100\text{ }^\circ\text{C}$, llegando a presión de vapor saturado. En la industria cerámica se emplea esta técnica para sintetizar partículas pequeñas [64]. La morfología de la titania obtenida depende de los

parámetros del proceso, como la estructura del material precursor, la concentración de la solución alcalina, la temperatura y el tiempo de reacción y el efecto del lavado con ácido, lo que hace a este método muy controlable. Se han obtenido nanopartículas, nanotubos, nanoalambres y nanolistones mediante este método [65]. Por ejemplo, controlando el pH en el proceso, se han producido nanoláminas, nanobarras, nanotubos y nanoflores por medio de un método hidrotermal asistido por surfactante [67]. Bajo condiciones ácidas, con $\text{pH} = 5.6$, se formaron nanoesferas con tamaño de partícula de entre 30 y 60 nm. Incrementando el valor de pH, la mayoría de las partículas de titania cambiaron su forma elipsoidal para formar nanobarras. Por último, cuando el pH de la solución se ajustó por encima de 11, se generaron nanoflores de titania.

El método solvotermal es muy similar al hidrotermal, con la diferencia de que el solvente empleado no es acuoso, lo que permite incrementar la temperatura a grados mucho más altos, ya que algunos solventes orgánicos que se utilizan poseen un punto de ebullición elevado [60]. Este método ha probado ser versátil para la síntesis de nanopartículas con distribución de tamaño de partícula y dispersión homogéneas. Mediante este método también pueden obtenerse diferentes estructuras como nanopartículas, nanoláminas, nanotubos, nanohilos, nanoesferas huecas, entre otras [65]. En la Figura 2.15 se muestran nanoláminas de titania-anatasa con facetas (101) predominantes obtenidas mediante una ruta solvotermal sintética usando agua y 2-propanol [68]. Estas nanoláminas pueden crear cinco veces más radicales hidroxilo oxidantes que el P25 bajo irradiación, lo que los hace prometedores para la remoción de contaminantes orgánicos.

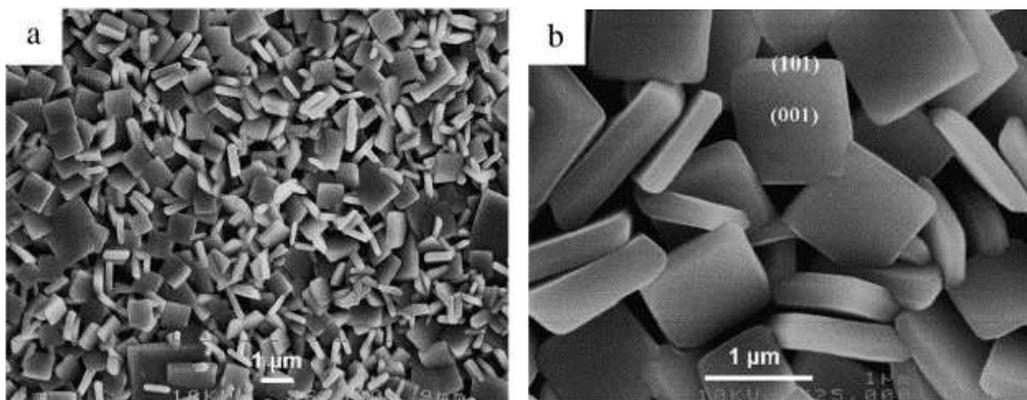


Figura 2.15 Imágenes de MEB de nanoláminas de titania [68].

Los métodos de oxidación, como su nombre lo indica, involucran la oxidación del metal de titanio usando oxidantes o anodización. La oxidación anódica puede usarse efectivamente para la fabricación de arreglos de nanotubos in situ como lo reportó Grimes et al. [69]. Estos arreglos de nanotubos resultaron altamente ordenados y orientados de manera vertical. Se han obtenido también por ejemplo nanobarras cristalinas de titania por medio de la oxidación directa de una placa metálica de titanio con peróxido de hidrógeno [70]. Además, se han sintetizado nanotubos de titania empleando la oxidación de titanio bajo anodización [71].

2.3.3 Síntesis sol-gel de TiO₂

Un sol es una suspensión estable de partículas coloidales sólidas en una fase líquida [72]. Estas partículas sólidas son más densas que el líquido que las rodea y son lo suficientemente pequeñas para que las fuerzas de dispersión superen la fuerza de gravedad. Existen dos tipos de soles, los liofóbicos y los liofílicos. Los soles liofóbicos presentan una interacción relativamente débil entre el solvente y las partículas, mientras que los soles liofílicos tienen una interacción fuerte entre ambos componentes del sol. Los soles se vuelven estables cuando las fuerzas entre dos partículas son repulsivas y las fuerzas de la superficie previenen la aglomeración y por lo tanto la coagulación. Una vez que la carga sobre las partículas es removida mediante un aditivo, el sistema colapsa (floculación) lo que genera la formación del gel.

Un gel es una red sólida porosa, tridimensional, interconectada y transparente debido a sus partículas pequeñas [73]. Es un sistema de dos componentes, un semisólido en un líquido. La gelación es el proceso en el cual un sol o una solución se transforma en un gel y la continuidad de la estructura sólida da al gel su elasticidad. Las partículas sólidas presentes en un gel pueden ser amorfas, sólidos cristalinos o macromoléculas. Cuando la red sólida se encuentra hecha de partículas coloidales del sol, se le llama gel coloidal y cuando el gel está formado de unidades químicas sub-coloidales, el gel es polimérico.

Los precursores utilizados en la preparación del sol en la síntesis sol gel son generalmente compuestos metálicos orgánicos como sales de alcóxidos metálicos y de metales inorgánicos

[74]. De manera general, los pasos del proceso sol-gel son los siguientes [75]:

1. La preparación de una solución homogénea del líquido precursor en un solvente orgánico miscible en agua u otros reactivos comunes.
2. Transformación de la solución homogénea en un sol, mediante el tratamiento con un reactivo adecuado. En esta etapa se pueden variar condiciones de hidrólisis y agregar dopantes para controlar características del producto como tamaño de partícula y sus propiedades.
3. Conversión del sol a gel por el método de auto-polimerización y condensación.
4. Manipulación del gel para obtener la forma deseada como por ejemplo películas delgadas, fibras, esferas, etc.
5. Sinterizado del gel para obtener materiales cerámicos con la forma deseada.

El método de síntesis sol-gel para materiales cerámicos presenta ciertas ventajas comparado con otros métodos para obtener materiales similares [76], dichas ventajas se mencionan a continuación:

1. Homogeneidad química incrementada en sistemas con componentes múltiples, así como en sistemas dopados.
2. Producción de materiales en polvo con alta área de superficie.
3. Posibilidad de mantener una alta pureza química de los productos debido a la ausencia de procesos mecánicos.
4. Requiere equipos sencillos y una baja temperatura de preparación.
5. Pueden obtenerse fácilmente un rango de productos como fibras, polvos y recubrimientos.
6. La posibilidad de controlar parámetros permite la obtención de productos “hechos a la medida”.

En cuanto a las desventajas, estas son: relativo alto costo de los precursores, tiempo de procesamiento largo, posibilidad de formación de aglomerados duros y encogimiento de los productos durante el proceso.

Existen dos tipos de procesos sol-gel que permiten producir TiO_2 los cuales dependen del tipo de precursor metálico de titanio: el primero es un proceso en base a alcohol en donde el precursor inicial es un alcóxido metálico y el segundo es un proceso acuoso en donde el precursor inicial es una sal metálica inorgánica.

En el proceso basado en alcohol, los alcóxidos metálicos precursores más relevantes para la obtención del TiO_2 son $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ y $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$. Estos precursores poseen enlaces metal-oxígeno, los cuales son altamente polares y extremadamente reactivos debido a que la diferencia de electronegatividad entre el Ti y el O es alta. Al añadir agua, ocurren las reacciones de hidrólisis y condensación, que dan lugar a la formación del gel.

Por otra parte, en el proceso acuoso, los precursores de mayor importancia son TiOSO_4 y TiCl_4 . De igual manera que el proceso sol-gel basado en alcohol, también puede realizarse mediante una hidrólisis y una condensación. Los pasos involucrados en este tipo de proceso son la precipitación y la peptización. La precipitación consiste en la hidrólisis de la sal metálica inorgánica, que da lugar a un precipitado gelatinoso mediante la adición de una base, seguido de un lavado para remover el exceso de electrolito. La peptización es generalmente el proceso de redispersado del coloide, lo que previene la coagulación, en este proceso se realiza la desintegración de la sustancia en partículas de tamaño coloidal mediante la adición de un agente de peptización.

Existen varios parámetros que influyen el tamaño y las propiedades de las partículas de TiO_2 producidas por el método sol-gel. Estos parámetros incluyen: el nivel de pH, la naturaleza y la concentración de catalizador, la concentración del precursor, el tipo del solvente, el tipo de precursor, la temperatura de reacción y la relación molar agua/precursor [59].

El tamaño de partícula de la titania aumenta cuando se incrementa la concentración de precursor debido a una mejor coagulación y sinterizado resultante de la gran concentración de núcleos de titania, además, la cristalinidad de la anatasa también es mayor cuando se incrementa la concentración del precursor.

El contenido de agua permite controlar la reacción de hidrólisis y el pH es un factor clave para controlar el tamaño de partícula final y la forma del producto [77]. El tamaño de partícula de la titania se incrementa con un mayor nivel de pH en el sol, debido a que cuando la concentración de iones de hidrógeno es alta, estos iones de hidrógeno interfieren en la reacción y disminuyen la velocidad de nucleación, por lo tanto las partículas crecen rápidamente para formar granos de gran tamaño. El pH también determina la estabilidad del sol [59].

La temperatura es otro parámetro crítico para controlar las propiedades de las nanopartículas de titania en el procesamiento sol-gel. Altas temperaturas incrementan la energía térmica del coloide, lo que disminuye la viscosidad y la constante dieléctrica del solvente y en consecuencia, disminuye la barrera electrostática contra la agregación de las partículas, resultando en partículas de mayor tamaño [78]. Adicionalmente, la fase cristalina de anatasa es obtenida a temperatura ambiente y se transforma de manera irreversible y exotérmica en rutilo en el rango de 400 y 1200 °C, dependiendo de parámetros como el tamaño de partícula, la morfología, el grado de aglomeración, las impurezas, entre otras [79].

Los solventes afectan el crecimiento de las partículas después de la nucleación, debido a que éstos cambian el potencial de interacción de las partículas en los procesos de agregación y adición de moléculas [59]. Comúnmente se emplean solventes como metanol, etanol, propanol, 2-pentanol, entre otros.

Como ejemplo de variación de parámetros en la síntesis sol-gel de titania en la literatura, se encuentra una investigación en donde se produjo nanopolvo de anatasa con alta cristalinidad adicionando ácido acético mediante síntesis sol-gel [80].

En la Figura 2.16 se muestran los patrones de difracción de rayos X obtenidos de las diferentes muestras. En la Figura 2.16a se presenta el efecto de las relaciones molares de ácido acético/Butóxido de titanio (0, 3/1, 9/1) en la cristalinidad y el tamaño de partícula del TiO₂, como se puede observar, al incrementar la cantidad de ácido acético adicionado, se incrementa la cristalinidad de la muestra, lo cual también se hace evidente en la Figura 2.16b,

que muestra el área del pico de anatasa (101) y es evidente la tendencia hacia una más alta cristalinidad con el incremento en la cantidad de ácido acético. Por otra parte en la Figura 2.16c, se observa la presencia del rutilo en las muestras que fueron calcinadas a 750 °C. Cuando se adiciona una mayor cantidad de ácido acético, la cantidad de rutilo se reduce considerablemente.

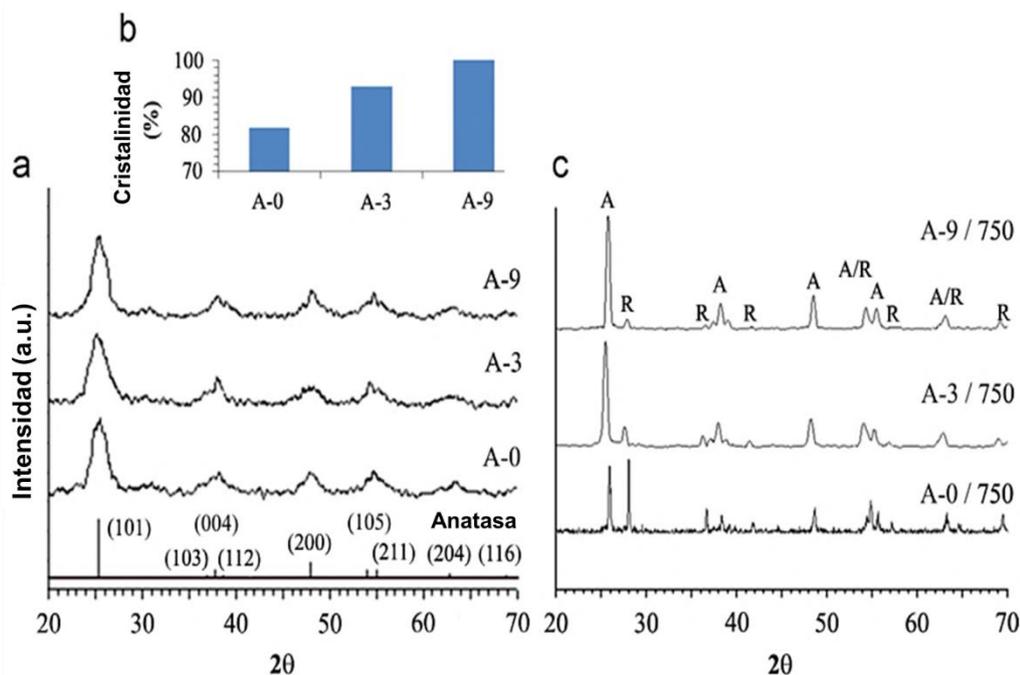


Figura 2.16 Variación de la cristalinidad de las partículas de TiO_2 , con la adición de ácido acético, a) DRX de las muestras con 0 (A-0), 3/1 (A-3), 9/1 (A-9) de relación molar ácido acético/ Butóxido de titanio, b) cristalinidad medida en la reflexión (101), c) fases de anatasa y rutilo en las muestras [80].

En la Figura 2.17 se presentan las imágenes obtenidas con el Microscopio Electrónico de Transmisión de las nanopartículas de anatasa. En la imagen de la Figura 2.17a se muestran los arreglos de cristales de 4 nm en una película delgada formada con recubrimiento por inmersión. En la Figura 2.17b se observa la presencia de cristales largos, en donde predomina el plano (101) y en la Figura 2.17c se muestra la distribución estrecha de las partículas elipsoidales de la titania.

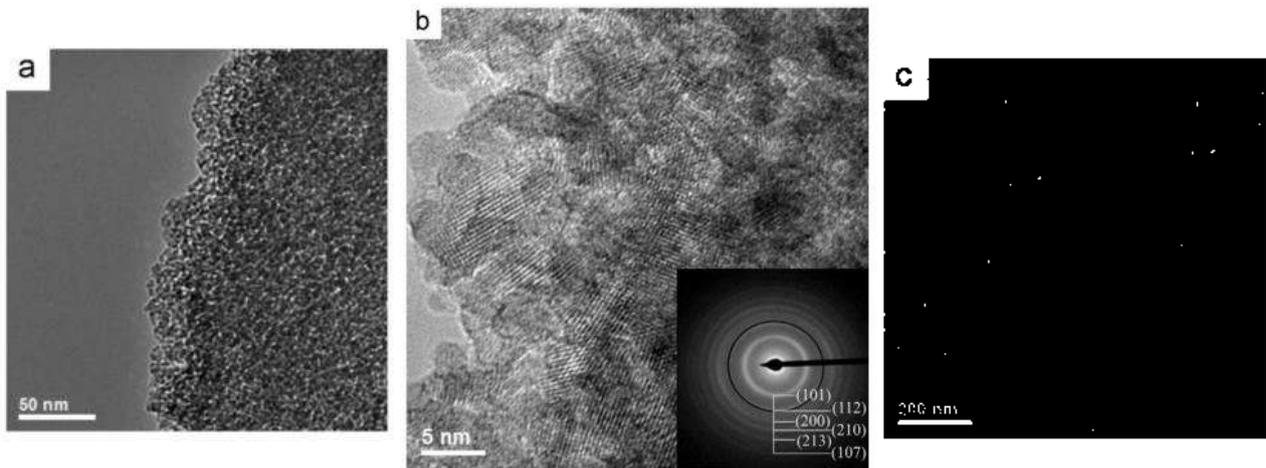


Figura 2.17 Imágenes de las nanopartículas de titania, a) MET, b) MET de alta resolución, c) micrografía de campo oscuro obtenida con el MET [80].

Los autores concluyeron que el incremento en la concentración de ácido acético permitió obtener una nanoestructura de titania con alta cristalinidad, alta área de superficie y además se retardó la aparición de la fase de rutilo.

2.3.4 Titania procesada de manera Hidrotermal y Solvotermal

Estos dos procesamientos generalmente se realizan mediante una autoclave. La diferencia entre la ruta hidrotermal y la solvotermal se encuentra en la naturaleza del solvente [81]. El proceso es hidrotermal cuando se emplea un solvente acuoso y es solvotermal cuando se trata de un solvente inorgánico. 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 °C y por encima de 1 atm [82].

Una ventaja de ambas técnicas es que se tienen un amplio rango de temperaturas para el procesamiento, usualmente por encima del punto de ebullición del solvente, gracias al uso de la autoclave. Estos procesamientos son empleados con regularidad para el mejoramiento de la cristalinidad de partículas inicialmente sintetizadas con el método sol-gel.

Como ejemplo de la utilización del tratamiento hidrotermal en la titania, se puede mencionar un trabajo de investigación en donde se estudió el impacto de un tratamiento hidrotermal a 250 °C, con la presencia de varias sales inorgánicas y bajo condiciones ácidas y básicas en la cristalinidad y las fases cristalinas de polvos amorfos de TiO₂ que habían sido preparados por tres diferentes rutas sol-gel involucrando dos diferentes precursores TiCl₄ y Ti(OC₂H₅)₄ [83]. En la Figura 2.18 se muestra el espectro de difracción de una de las muestras de anatasa, puede observarse claramente como en el patrón C, que corresponde a la muestra de titania después del tratamiento hidrotermal a 250 °C por 1 hora, se observa una mayor intensidad y por lo tanto mayor cristalinidad en el pico que corresponde a la anatasa si se compara con el patrón A, que es el de la titania después de un tratamiento de secado. Los resultados de esta investigación demostraron que 1 hora de procesamiento hidrotermal a 250 °C era suficiente para mejorar drásticamente la cristalinidad de los polvos de titania.

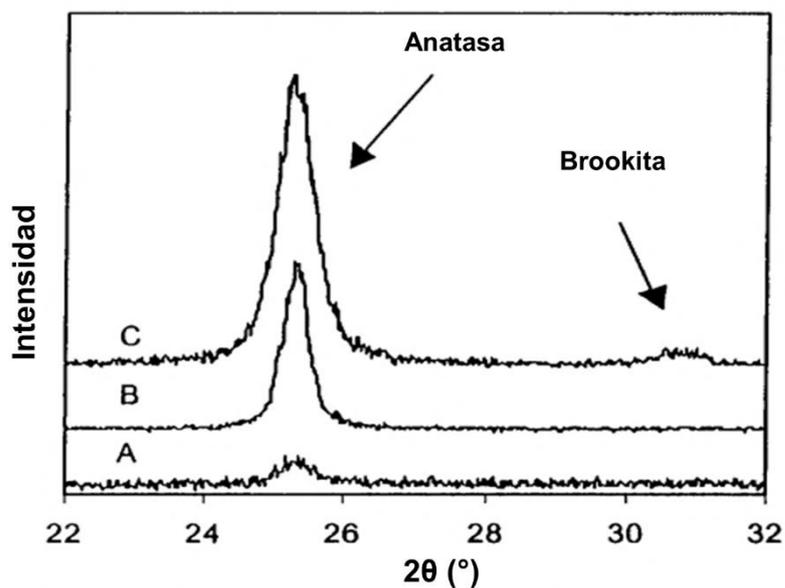


Figura 2.18 Patrones de DRX de muestras de titania después del tratamiento de secado (A), tratamiento en vapor (B) y tratamiento hidrotermal a 250 °C por 1 hora [83].

2.4 Introducción a los nanocompuestos de grafeno/ TiO₂

Un material es llamado material compuesto cuando cumple tres condiciones [84]:

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.

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 [49].

Por otra parte, la banda prohibida del TiO₂ es de aproximadamente 3,05 eV y 3,20 eV para las fases de rutilo y anatasa, respectivamente. En consecuencia, el dióxido de titanio sólo puede absorber la luz UV del espectro solar, que transporta alrededor del 4% de la energía solar incidente lo que limita considerablemente la eficiencia fotocatalítica en general [4]. Bajo iluminación con luz UV, los electrones se excitan desde la banda de valencia de TiO₂ hasta la banda de conducción, formando los pares electrón-hueco, los cuales son responsables de la actividad fotocatalítica.

Desafortunadamente, los electrones fotogenerados y los orificios pueden recombinarse fácilmente antes de migrar a la superficie del fotocatalizador, resultando en la baja eficiencia fotocatalítica de la titania y en consecuencia limitando sus aplicaciones fotocatalíticas [85]. Por lo tanto, extender la fotorespuesta de TiO₂ de la región UV al rango de luz visible y suprimir la recombinación de portadores de carga fotogenerados son cruciales para la mejora de la actividad fotocatalítica de TiO₂.

A consecuencia de lo antes mencionado, muchos estudios se han dedicado a la construcción de materiales compósitos con titania. El grafeno en particular ha sido investigado con especial

interés en compósitos con titanía debido a sus propiedades extraordinarias como su alta movilidad de electrones y su elevada área superficial [49].

2.4.1 Influencia de las rutas de síntesis en la nano-estructura de los nanocompósitos grafeno/ TiO₂.

En las últimas décadas se han sintetizado nanocompósitos grafeno/TiO₂ con diferentes nanoestructuras y aplicaciones. Como antecedentes de nanocompósitos grafeno/anatasa se puede mencionar una investigación en donde se prepararon compósitos de titanía comercial P25-rGO por tres métodos diferentes, específicamente: fotoreducción asistida por UV, reducción química usando hidracina, y el método hidrotermal [86].

De los métodos empleados, el compósito obtenido con el método hidrotermal 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.

En otro trabajo se obtuvieron nanotubos de titanio (TNT) crecidos hidrotermalmente sobre superficies de grafeno. Este compósito de Gr/TNT muestra una mejora en la eficiencia de la degradación de azul de metileno y corto tiempo de saturación, como resultado de la formación de la unión heterogénea de las interfases de titanía-grafeno [11]. El grafeno de unas cuantas capas fue preparado mediante exfoliación mecánica de grafito expandido con la ayuda de un equipo de ultrasonido. El compósito se sintetizó hidrotermalmente en una autoclave, en donde se produjo el crecimiento de los cristales de TNT en la presencia de grafeno como soporte. La imagen de la Figura 2.19 muestra los TNTs distribuidos aleatoriamente y conectados en una red de láminas de grafeno. Los TNTs tienen un ancho de 8-10 nm y largo de 100 a 300 nm, mientras que las láminas de grafeno tienen una longitud en sus lados de 200 a 500 nm. La descomposición del azul de metileno fue mayor en el compósito con 5% de grafeno, con una eficiencia de 99.3% después de 1 hora de absorción, como se puede notar en la Figura 2.19e.

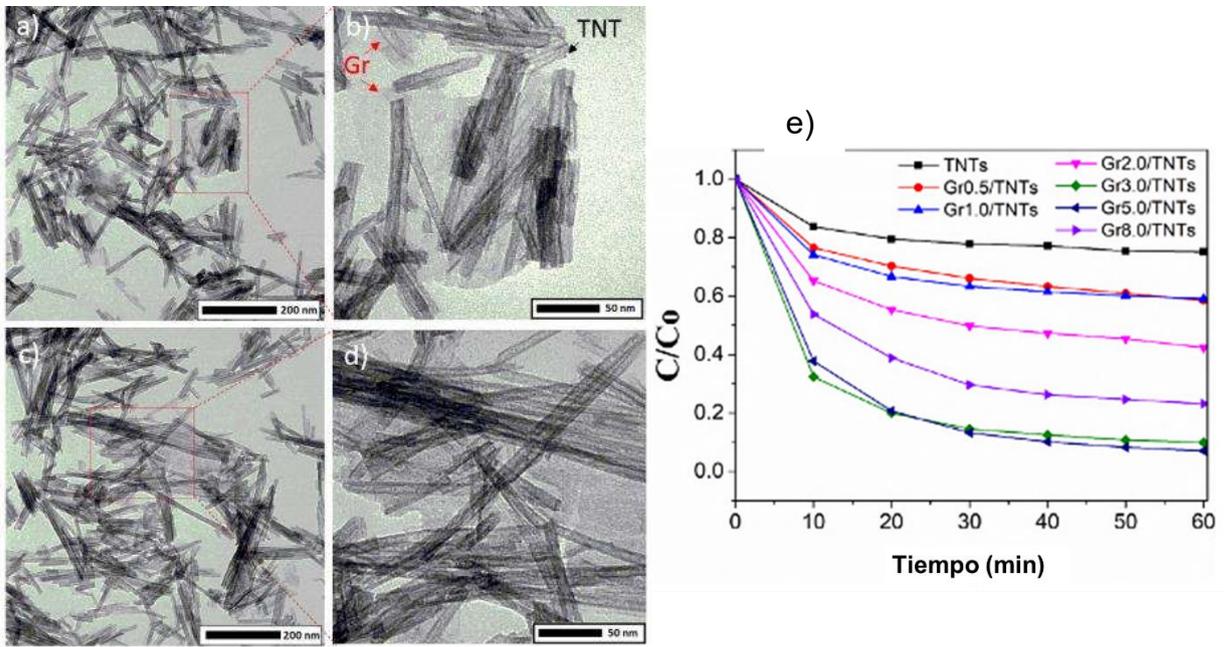


Figura 2.19 Imágenes del MET del compuesto Gr/TNT y adsorción física de la solución de azul de metileno de los TNT y el compuesto Gr/TNT [11].

En otra investigación se sintetizaron híbridos de titania/grafeno mediante auto-ensamblaje y reducción gaseosa en un sistema hidrotérmico [12]. El método se basó en la atracción electrostática entre ácido glicólico de titanio cargado positivamente y óxido de grafeno cargado negativamente en un medio acuoso. Las capas de grafeno ultradelgadas y flexibles se distribuyeron alrededor de la superficie de nanoesferas de titania, resultando en una nueva interfase entre la titania y el grafeno, como se puede observar en la Figura 2.20, el compuesto resultante demostró un desempeño fotoelectroquímico y fotocatalítico excelente, debido a la dispersión homogénea de las nanoesferas y a su estructura porosa interconectada en 3 dimensiones.

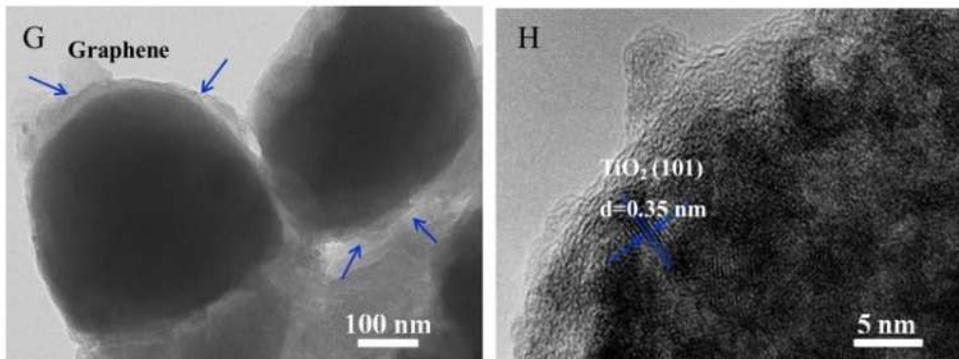


Figura 2.20 Imágenes de MET de compuesto TiO₂/Gr-55% [12].

En otro trabajo de investigación se preparó óxido de grafeno (GO) mediante un método de Hummers mejorado. Las partículas de titanio fueron sintetizadas mediante la hidrólisis de isopropóxido de titanio con el método solvotermal. El GO fue añadido previo al tratamiento solvotermal, y se sonicó junto con el isopropóxido durante 30 minutos para dispersar la mezcla [9]. En los patrones de difracción de las Figura 2.21f y Figura 2.21g se observa que se redujo correctamente el GO y que la titanio muestra los picos característicos de la anatasa, en los compósitos, los picos de la anatasa y el óxido de grafeno reducido coinciden, por lo que no es visible el pico de rGO (25.3°). En las imágenes de MEB de la Figura 2.21b se puede observar que las partículas de titanio están dispersas sobre las láminas de rGO, según los autores esto se debe a la síntesis solvotermal de la titanio junto con el óxido de grafeno. Sin embargo, se observan también algunas láminas de rGO apiladas una sobre otra, las cuales son responsables de la disminución en el desempeño fotocatalítico.

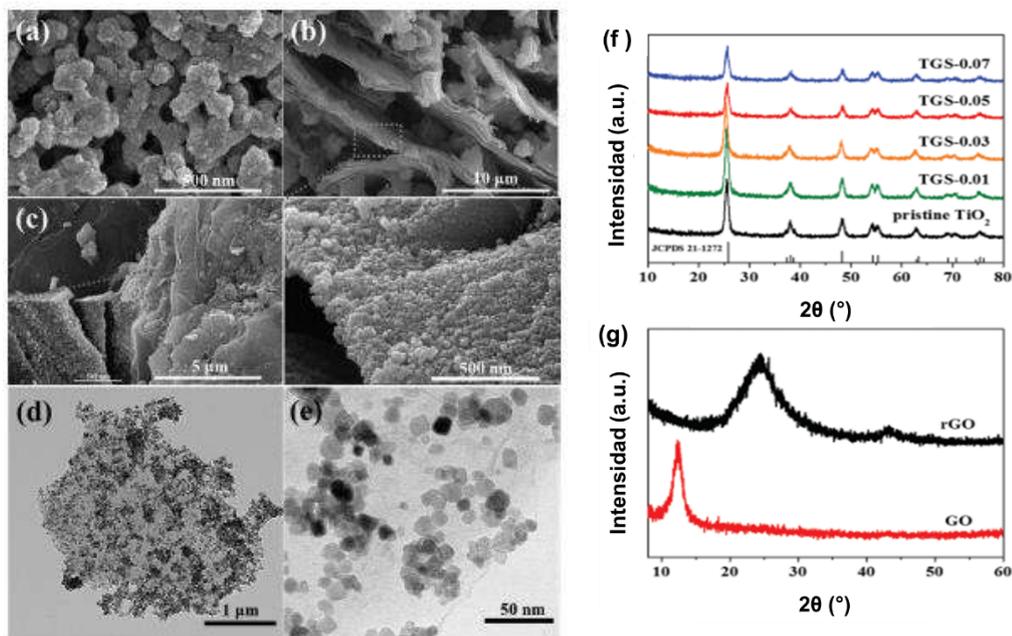


Figura 2.21 Imágenes de MEB y MET de (a) titanio, compósitos de grafeno/anatasa (b), (c), (d), (e). Patrones de difracción de (f) titanio y compósitos grafeno/titanio y (g) GO y rGo [9].

Otros autores sintetizaron un compósito de titanio-óxido de grafeno reducido mediante la reducción fotocatalítica de óxido de grafeno exfoliado por titanio comercial (P25) bajo irradiación de luz ultravioleta en la presencia de metanol como receptor de huecos. El compósito fue comparado con el P25 en su capacidad de desinfección de agua contaminada con esporas de *E.coli* y *F.solani* bajo luz solar. Se observó una mejora en el grado de

inactivación en el *E.coli* con el compuesto, mientras que con las esporas de *F.solani* no se observó una mejora. Cuando se utilizó una pantalla de metacrilato para eliminar las longitudes de onda incidentes mayores a 380 nm, se presentó un incremento en el tiempo requerido para la inactivación del *E.coli* con P25, mientras que el tiempo de inactivación no se vio afectado con el compuesto [87]. En las imágenes del compuesto GO/TiO₂ de la Figura 2.22 se puede observar que el GO tiene un nivel de agregación elevado con la titania. Después de la reducción fotocatalítica bajo luz ultravioleta, el compuesto rGO/TiO₂ se muestra menos agregado.

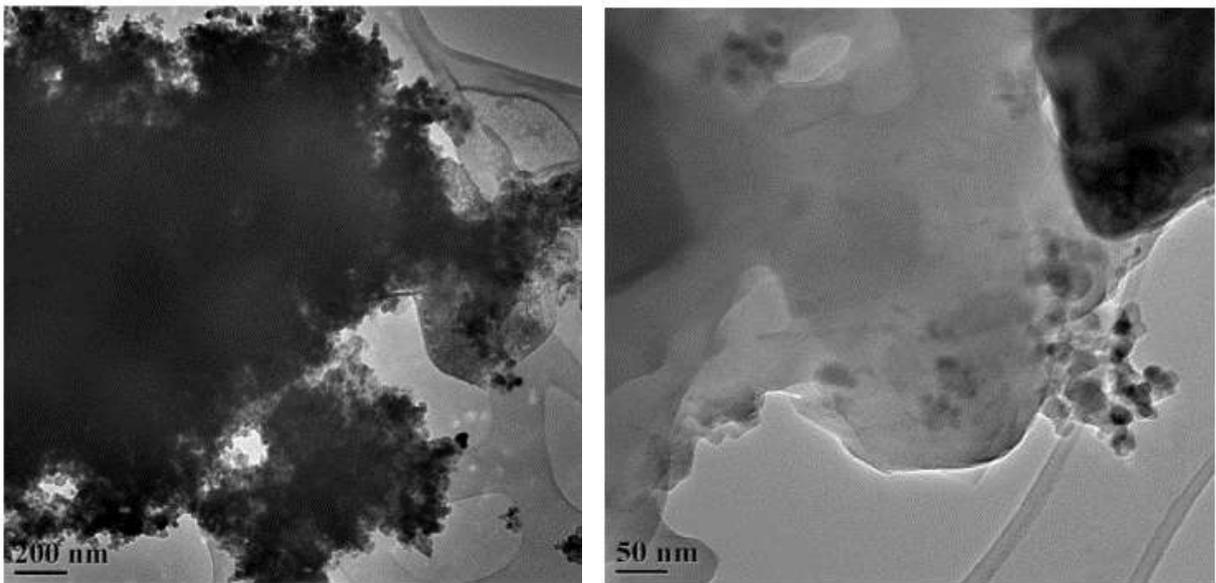


Figura 2.22 Imágenes del MET del nanocompuesto titania/grafeno antes (izquierda) y después de la reducción fotocatalítica (derecha) [87].

2.4.2 Nano-interacción entre las fases grafeno-TiO₂

Un aspecto de gran importancia en los nanocompuestos grafeno/TiO₂ es la interacción entre ambas fases. Al respecto se han realizado estudios teóricos, simulaciones y modelos para entender cómo es que el grafeno y la titania interactúan a nivel nanométrico. Algunas de las investigaciones en las que se aborda este tema en particular, se mencionan a continuación.

En un estudio teórico sobre las propiedades fotocatalíticas en los nanocompuestos titania/grafeno, se investigó el mecanismo que produce un incremento en la actividad

fotocatalítica en estos compósitos empleando cálculos con teoría de densidad funcional [8].

Bajo luz visible, los electrones del orbital O-2p en las bandas de valencia son excitados y transportados con facilidad hacia las láminas de grafeno, donde las bandas de conducción de los orbitales C-2p se encuentran. Este proceso provoca la distribución de electrones y de huecos sobre la titania y las láminas de grafeno respectivamente y por lo tanto la recombinación de pares electrón-hueco se reduce significativamente, generando un incremento en la eficiencia fotoeléctrica. Además, en el nanocompósito se genera una disminución en la energía de excitación en la región de luz visible con respecto a la titania pura para el mínimo de banda de valencia.

Los resultados de este trabajo muestran que la configuración de átomos de Ti conectados a la lámina de grafeno es la más favorable. En el compósito, la fotocatalisis es generada por la excitación del electrón desde el orbital O-2p en la banda de valencia hacia el orbital C-2p en el mínimo de la banda de conducción.

Según los autores, la estructura interfacial de los compósitos grafeno/TiO₂ juega un papel muy importante en la fotocatalisis y en consecuencia, cuando se incrementa el contacto interfacial entre el grafeno y la titania, se produce un aumento en la actividad fotocatalítica en el compósito.

En otro trabajo similar, se modelaron superficies de TiO₂ /grafeno empleando la teoría de densidad funcional, considerando diferentes tipos de defectos en el grafeno (vacancia, grupo epoxi e hidroxilo) y aglomerados de titania de diferentes tamaños [88]. Los autores concluyen que la adsorción sobre la superficie del grafeno sin defectos se realiza por los enlaces van der Waals entre la titania y el grafeno y en consecuencia presenta menores energías de adsorción con respecto a la titania sobre el grafeno con vacancias o grupos epóxidos que generan una unión fuerte.

En algunas investigaciones sobre compósitos grafeno/TiO₂, se han llegado a desarrollar modelos gráficos que permiten explicar la interacción que tiene lugar entre el grafeno y el

TiO₂ en el nanocompósito. En estos modelos generalmente se muestra la estructura del nanocompósito, los enlaces existentes entre sus componentes, la banda de conducción y de valencia, entre otros elementos. A continuación se presentan diferentes ejemplos de modelos de compósitos grafeno/titania presentes en la literatura:

En la Figura 2.23 se presentan dos modelos que comparan estructuras 2D y 3D de compósitos de grafeno/titania. Puede destacarse en el diagrama del compósito 2D, que la estructura es desordenada, mientras que la estructura del compósito 3D es continua. Según los autores, la estructura 3D continua del compósito grafeno-titania facilita el rápido transporte de electrones.

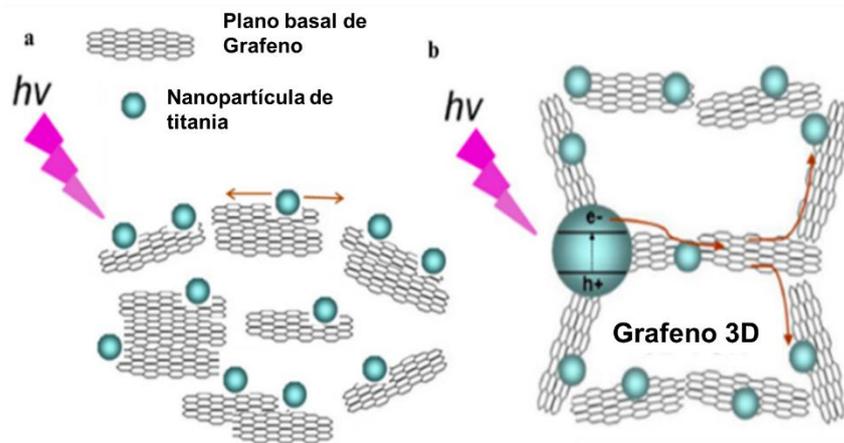


Figura 2.23 Diagrama esquemático del transporte de electrones en (a) compósito 2D grafeno-titania y (b) compósito grafeno-titania 3D [89].

Un modelo esquemático de la interfaz entre el grafeno y el TiO₂ se muestra en la Figura 2.24. En este modelo se destacan los grupos funcionales del óxido de grafeno reducido y las estructuras cristalinas tanto del dióxido de titanio como del óxido de grafeno reducido. Además se hace énfasis en la disminución del ancho de la barrera de Schottky para mejorar la tunelización de electrones en la interfaz. Esto permite que el nanomaterial absorba no únicamente en la región ultravioleta, sino también en la región visible.

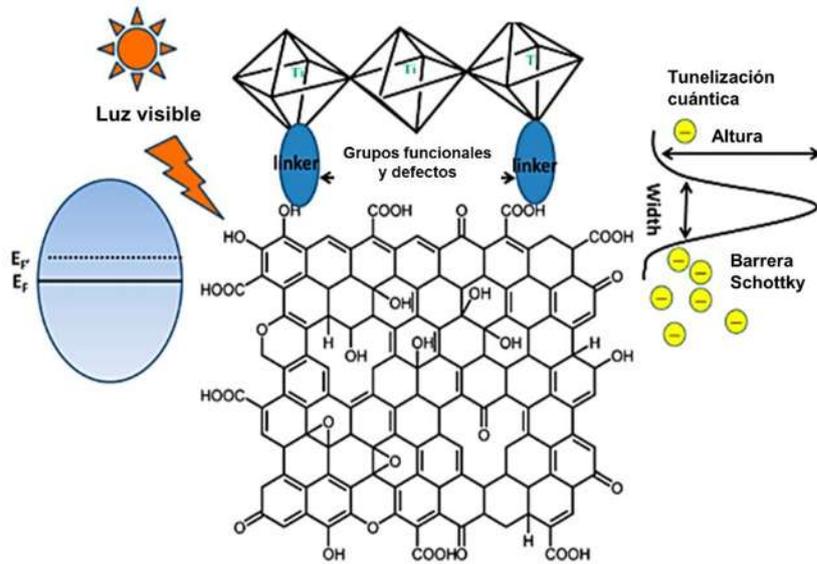


Figura 2.24 Modelo del transporte de electrones entre el grafeno y el TiO₂ y su interfaz [90].

En la Figura 2.25 se muestra una representación esquemática de la interacción entre las partículas de titania y las hojuelas de óxido de grafeno [91]. Los electrones π no apareados en el óxido de grafeno pueden enlazarse con los átomos de Ti superficiales del TiO₂ para formar enlaces Ti-O-C. Este enlace disminuye la banda prohibida y extiende el rango de la absorción de luz de la titania según los autores. La banda prohibida está representada en la Figura 2.25 como la distancia entre el máximo de banda de valencia (VBM) y el mínimo de banda de conducción (CBM). Los orbitales π del óxido de grafeno reducen esta distancia y hacen posible la absorción de la luz en la región visible en el compuesto.

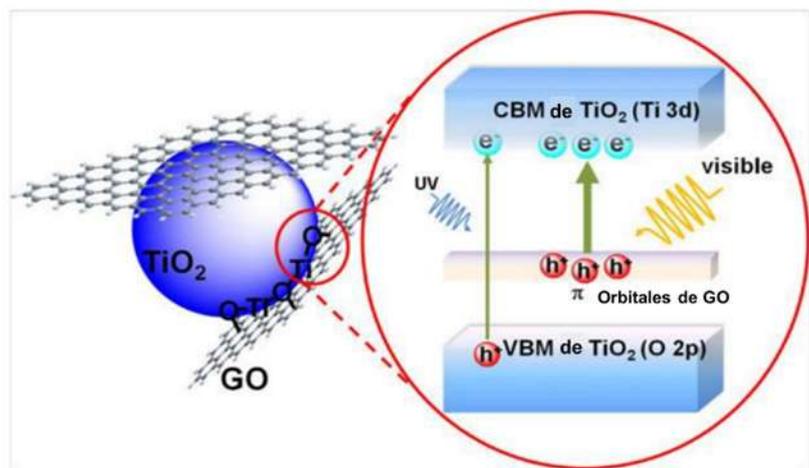


Figura 2.25 Modelo del enlace Ti-O-C formado por la interacción entre los electrones no apareados π sobre el óxido de grafeno con átomos de Ti en la superficie del TiO₂ [91].

Un modelo de un compuesto de grafeno y titania comercial (P25) y los procesos de fotodegradación de azul de metileno se presenta en la Figura 2.26. Las nanopartículas de la titania comercial P25 se encuentran dispersas sobre una matriz de grafeno y la plataforma de carbono tiene un rol muy importante en la fotodegradación del azul de metileno debido a tres razones: la primera es que se incrementa la adsorción de catalizador debido a que las moléculas del azul de metileno se transfieren a la superficie del catalizador y son adsorbidas por las regiones aromáticas del grafeno. La segunda razón es que la absorción de la luz se incrementa por la presencia de enlaces químicos Ti-O-C, además de la buena transparencia del grafeno. Por último, el grafeno puede actuar como aceptador de electrones fotogenerados por el P25 y asegura el rápido transporte de cargas debido a su alta conductividad eléctrica, en consecuencia, evitando la recombinación de los pares electrón-hueco [92].

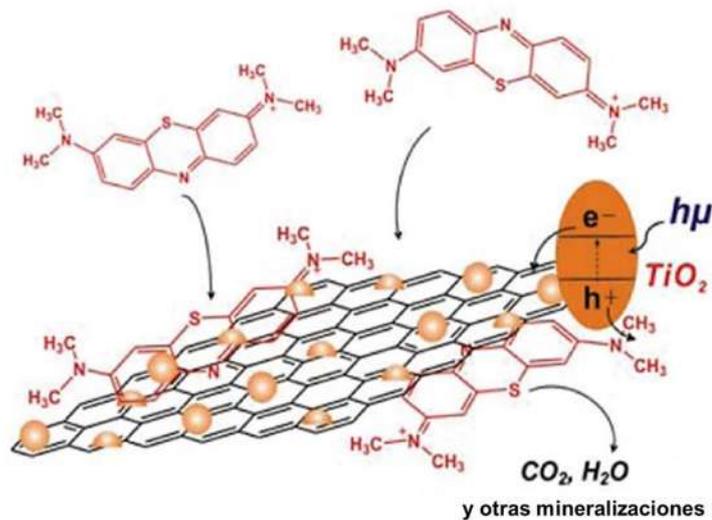


Figura 2.26 Modelo esquemático del P25-grafeno y los tentativos procesos de fotodegradación de azul de metileno [92].

2.5 Técnicas de caracterización de nanoestructuras

2.5.1 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 [93].

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 [94].

La técnica de Difracción de Rayos X convencional emplea la geometría de reflexión $\theta - 2\theta$ (Bragg-Brentano), en la cual el ángulo de incidencia equivale al ángulo del haz difractado con respecto a la superficie de la muestra analizada [95]. Esta configuración convencional se muestra esquematizada en la Figura 2.27a. Los rayos X con ángulos de incidencia grandes pasan a través de varios cientos de micrómetros dentro del material analizado y por lo tanto, cuando la muestra es una película delgada, la profundidad de penetración del haz llega a ser mucho más grande que el espesor de la misma película. En consecuencia, la Difracción de Rayos X en su configuración convencional no es adecuada para el estudio detallado de películas delgadas con espesores sub-micrométricos.

En respuesta a esta problemática, se desarrolló la configuración de incidencia rasante en Difracción de Rayos X, que permite realizar una medición más sensible de la región cercana a la superficie de una muestra y minimiza la contribución del sustrato en difracción de respuesta. En la difracción de rayos X de ángulo rasante, la geometría $\theta - 2\theta$ (Bragg-Brentano) es modificada para dar un resultado de difracción “asimétrico”, lo que permite obtener resultados en profundidades pequeñas en la muestra, al variar el ángulo de incidencia. Como se puede observar en la Figura 2.27, un haz de rayos X monocromático incide en la superficie de la muestra a un ángulo rasante fijo, el cual debe ser menor a 10° . En esta configuración, el perfil de difracción es grabado por el detector y la muestra no rota. Por lo tanto, mediante el uso de la técnica de ángulo rasante, es posible la caracterización con difracción de rayos X de superficies y películas delgadas, además de que puede obtenerse información sobre el espesor [96], [97] y la fase cristalina de la muestra, la variación de su composición con la profundidad y su microestructura [98].

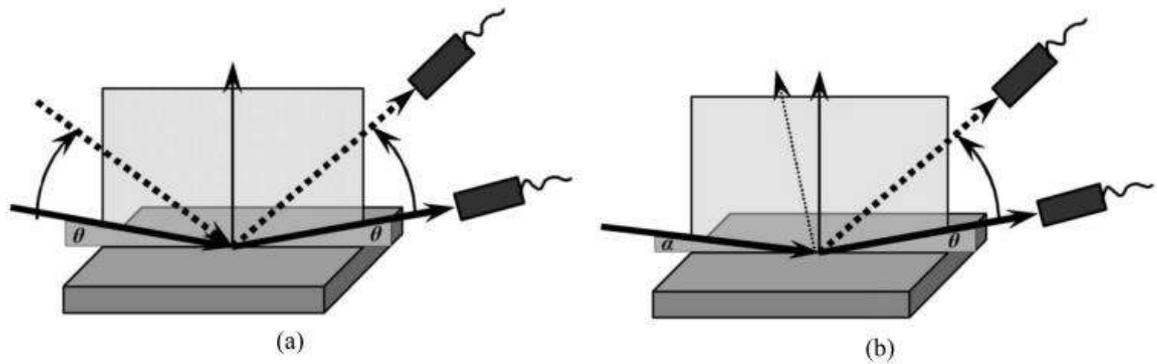


Figura 2.27 Diagramas esquemáticos de las configuraciones del DRX: (a) geometría simétrica $\theta - 2\theta$ (Bragg-Brentano) (b) geometría asimétrica de ángulo rasante [95].

Como ejemplo de la aplicación de la Difracción de Rayos X se encuentra un trabajo de investigación en donde se empleó esta técnica de caracterización para determinar la orientación preferencial de muestras de grafeno con unas cuantas capas, así como para proveer evidencia del mecanismo de crecimiento de las mismas [99]. Los estudios de difracción de rayos X de ángulo rasante fueron realizados con un sistema de DRX Bruker D8 Advance con radiación de $\text{Cu K}\alpha$ (0.154 nm) y con un incremento de 0.06° en 2θ cada 15 segundos. Las muestras se obtuvieron mediante el crecimiento vertical de hojuelas de grafeno de unas cuantas capas sobre sustratos de silicio empleando deposición química de vapor asistida por plasma.

En la Figura 2.28 se presentan los espectros de DRX obtenidos con la técnica de ángulo rasante de las muestras de hojuelas de grafeno con diferentes tiempos de crecimiento (15 segundos a 10 minutos). El pico a alrededor de 42.7° corresponde a la combinación de grafito turbostrático (desordenado) y grafito cristalino. Este pico también parece incrementar su intensidad a medida que los tiempos de crecimiento aumentan y no puede ser observado en tiempos de crecimiento bajos (15–20 s). A medida que se incrementa el tiempo de crecimiento, se observa un aumento en la intensidad relativa del pico en $2\theta = 26.4^\circ$, que es el pico característico del grafito, lo cual indica mayor cristalinidad. En el recuadro de la Figura 2.28 se presenta la gráfica que relaciona el espaciamiento d_{002} con el tiempo de crecimiento. Puede notarse que hay una reducción significativa del espaciamiento d_{002} cuando se incrementa el tiempo de crecimiento. Según el autor, esta reducción se debe al incremento en

el número de capas de grafeno que se añaden a las hojuelas, lo que aumenta las fuerzas interatómicas de atracción, provocando una disminución del espacio entre capas.

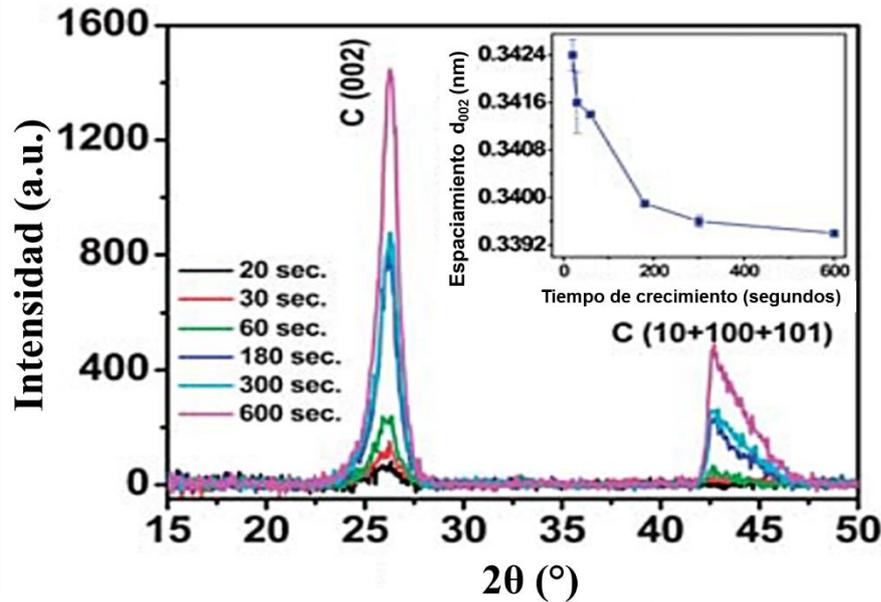


Figura 2.28 Gráficas de Difracción de rayos X con ángulo rasante de muestras de grafeno de unas cuantas capas. El recuadro muestra el cambio en el espaciamiento d₀₀₂ con el incremento en el tiempo de crecimiento [99].

Otro antecedente de la aplicación de esta técnica, se muestra en un artículo científico en donde se produjeron películas de óxido de titanio por anodización de electrodos metálicos de titanio a varios voltajes en un baño de ácido sulfúrico al 1 M. Estas películas fueron caracterizadas mediante Difracción de Rayos X de ángulo rasante. Para utilizar esta técnica, el difractómetro se configuró en modo paso-escaneo con incrementos de 2θ de 0.02°, y las cuentas se acumularon por 1 segundo en cada paso. El ángulo de incidencia fue establecido en valores diferentes (02° - 10°) para variar la longitud de la interacción en cada región de profundidad escaneando el ángulo de salida.

En el patrón de difracción obtenido con la configuración tradicional de DRX de la Figura 2.29, no se detectan óxidos debido a que la fuerte contribución del sustrato metálico de Ti cubre la respuesta de la capa de óxido. En cambio, gracias a la técnica de ángulo rasante fue posible la identificación de las capas superficiales de óxido, permitiendo detectar sub-óxidos de titanio como Ti₂O y Ti₂O₃.

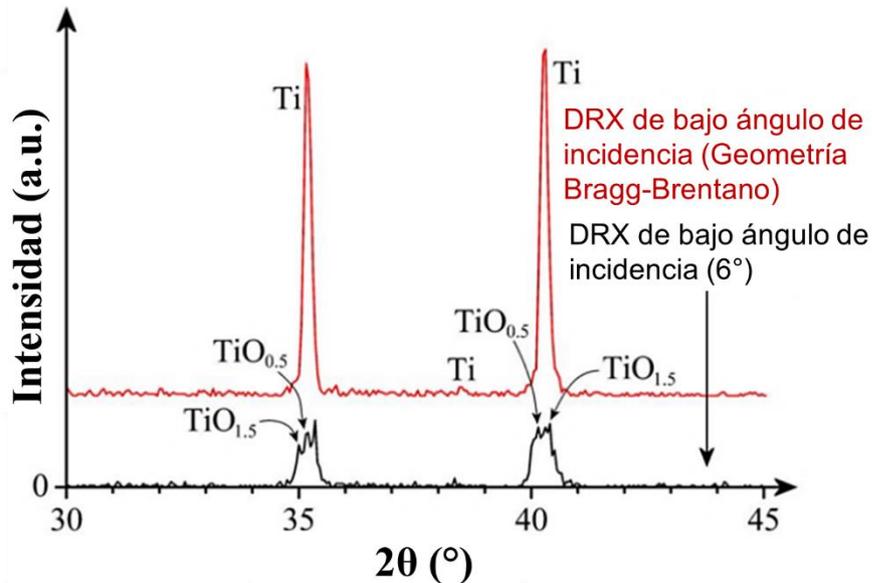


Figura 2.29 Patrones de difracción de Ti anodizado utilizando dos configuraciones diferentes: Convencional (rojo) y ángulo rasante (negro) [95].

A partir del espectro de Difracción de Rayos X es posible además calcular el tamaño de cristalito correspondiente a un determinado pico de difracción mediante la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

En donde K es el factor de forma y es una constante adimensional cercana a la unidad, λ es la longitud de onda de los rayos X, β es la anchura a media altura o FWHM, del inglés Full Width at Half Maximum del pico de difracción y θ es el ángulo de difracción [100].

El tamaño del cristal se determina midiendo la anchura de un pico de difracción en particular que está asociado con un plano cristalino específico de una celda cristalina unitaria. A medida que se incrementa la anchura a media altura (FWHM), el tamaño de cristal disminuye y viceversa. Además, la periodicidad de los dominios individuales cristalinos refuerza la difracción de los rayos X, lo que genera un pico alto y angosto. Para el caso de los nanomateriales, los picos en el espectro de difracción son anchos, lo cual es provocado por un arreglo aleatorio de los cristales y un bajo grado de periodicidad [100].

En la Figura 2.30 se presentan patrones de difracción de rayos X para nanopartículas de titania de diferentes tamaños [101]. Las muestras fueron obtenidas a partir de la reacción de alcohol de bencilo y TiCl_4 y el posterior tratamiento del producto de la reacción a diferentes temperaturas. En las muestras en las que el tamaño de partícula es mayor, los picos son más angostos y corresponden a las muestras que se trataron a mayor temperatura. Los autores calcularon el tamaño de partícula del plano cristalino (101) de las muestras mediante la ecuación de Scherrer y obtuvieron que la muestra tratada a $40\text{ }^\circ\text{C}$ tuvo un tamaño de 4.97 nm , la que se calentó a $100\text{ }^\circ\text{C}$, un tamaño de 6.1 nm y la que se calcinó a $450\text{ }^\circ\text{C}$ presentó un tamaño de partícula de 13.4 nm .

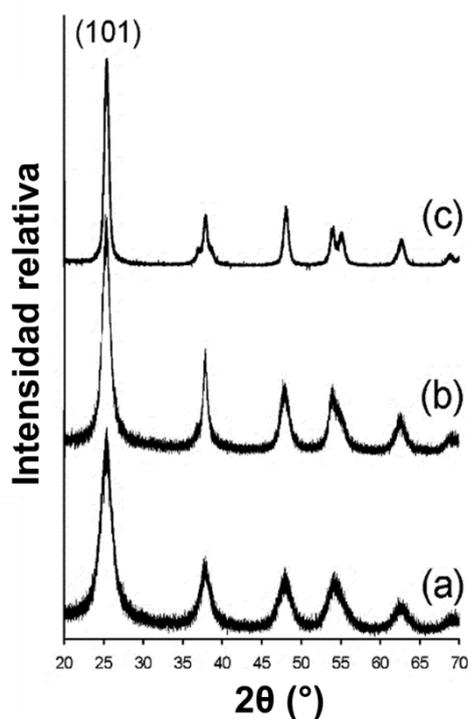


Figura 2.30 Patrones de Difracción de rayos X de muestras de anatasa nanocristalina preparadas con una relación de 20 de alcohol de bencilo a TiCl_4 y a temperaturas de (a) $40\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $100\text{ }^\circ\text{C}$ y (c) calcinado a $450\text{ }^\circ\text{C}$ [101].

En otro trabajo, se sintetizó un nanocompósito de óxido grafeno reducido (rGO)/ TiO_2 mediante la sonicación y agitación de láminas de óxido de grafeno reducido obtenidas con el método Hummers y nanopartículas de anatasa comerciales, además del posterior tratamiento térmico de la mezcla a $200\text{ }^\circ\text{C}$ para remover el solvente [102]. Los tamaños de partícula tanto de la titania comercial como del nanocompósito rGO / TiO_2 fueron calculados mediante la

ecuación de Scherrer basándose en el pico de difracción del plano cristalino (101) de la anatasa y se obtuvo para la muestra de la titania comercial un tamaño de partícula de 13.5 nm y para el nanocompósito, el tamaño de partícula calculado fue de 14.3 nm (Figura 2.31).

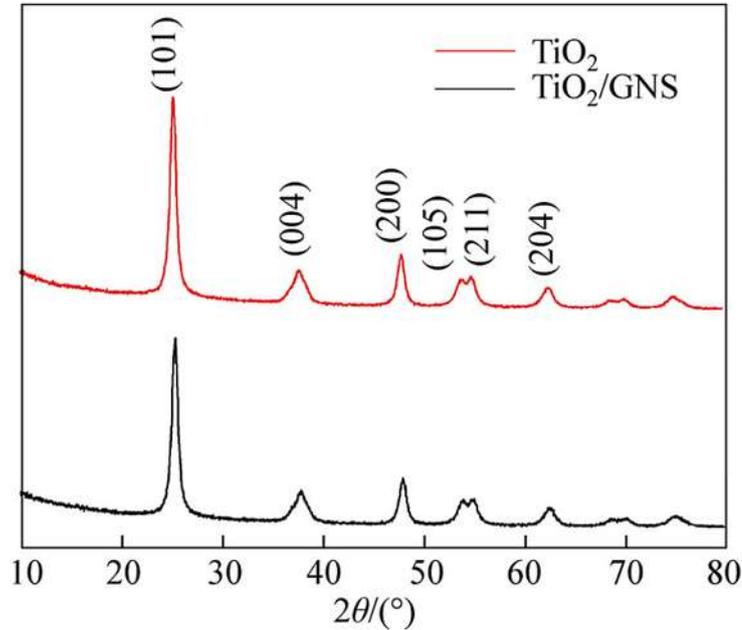


Figura 2.31 Patrones de Difracción de rayos X de TiO_2 y nanocompósito grafeno/ TiO_2 [102].

2.5.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica de caracterización ampliamente utilizada para analizar grafeno. Con esta técnica se puede distinguir entre grafeno y grafito, es posible analizar la calidad de la muestra de grafeno obtenida y se puede distinguir si la muestra de grafeno es monocapa o de unas cuantas capas.

El espectro Raman del grafeno tiene 3 bandas particulares, las cuales son las bandas G (1580 cm^{-1}), D (1300 cm^{-1}) y 2D o D' (2700 cm^{-1}). Estas bandas características se muestran en la Figura 2.32. La banda G es la característica espectral principal del grafeno y se genera por el movimiento de los átomos de carbono en el mismo plano. Esta banda aparece aproximadamente a 1580 cm^{-1} y es muy sensible a los efectos de la tensión y dopaje. Otra

característica importante de la banda G es que es un buen indicador del número de capas de grafeno de la muestra ya que a medida que el número de capas aumenta, la posición de la banda G cambia a frecuencias más bajas [103].

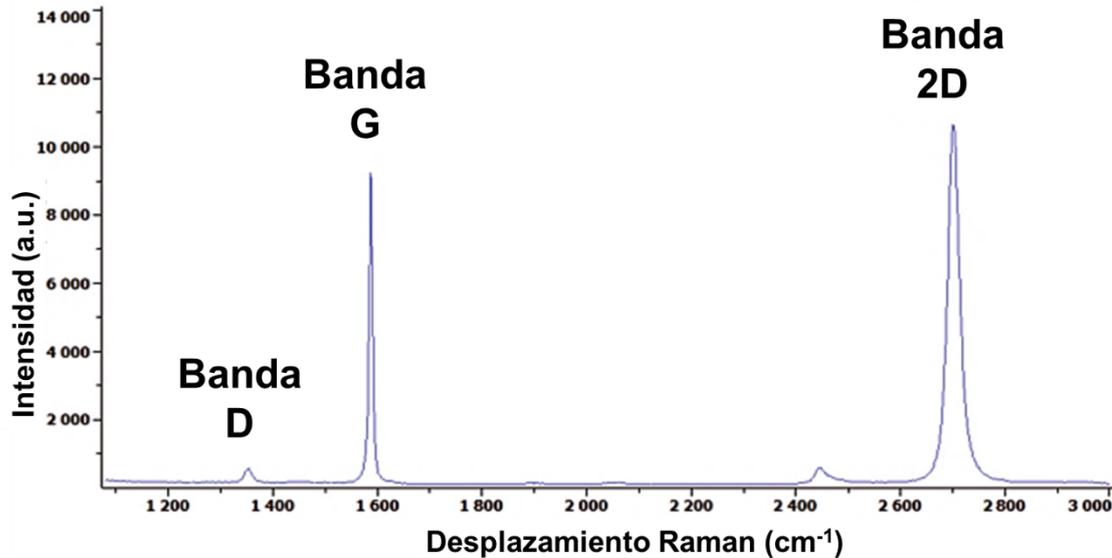


Figura 2.32 Picos o bandas características del grafeno en el espectro Raman [104].

La banda D es conocida como la banda de desorden. Esta banda indica la presencia de defectos o bordes en las muestras de grafeno y se encuentra presente entre 1270 y 1450 cm^{-1} .

La banda 2D o D' aparece a alrededor de 2700 cm^{-1} cuando la excitación del láser es de 514 nm y también puede ser utilizada para la determinación del número de capas de grafeno, sin embargo su comportamiento es más complejo que el de la banda G.

En la Figura 2.33 se muestra la dependencia de las bandas G y 2D con el número de capas de grafeno. Como se mencionó anteriormente, la posición de la banda G cambia a frecuencias más bajas a medida que se incrementa el número de capas de grafeno. Con una sola capa de grafeno, la banda G que se observa en la Figura 2.33 tiene una frecuencia de 1587 cm^{-1} , la cual se reduce a 1584 cm^{-1} cuando la muestra es una bicapa de grafeno y llega a reducirse hasta una frecuencia de 1582 cm^{-1} en la muestra de grafito. En cuanto a la banda 2D, se puede observar que cuando se trata de una sola capa de grafeno, sólo se presenta un pico en el espectro Raman, mientras que cuando se trata de una bicapa de grafeno, la banda 2D se divide

en 4 “sub-picos” o componentes, los cuales están relacionados con los posibles procesos de dispersión de doble resonancia. Por último, cuando el número de capas de grafeno se incrementa, la banda 2D se divide en 2 sub-picos, los cuales son característicos del espectro Raman del grafito.

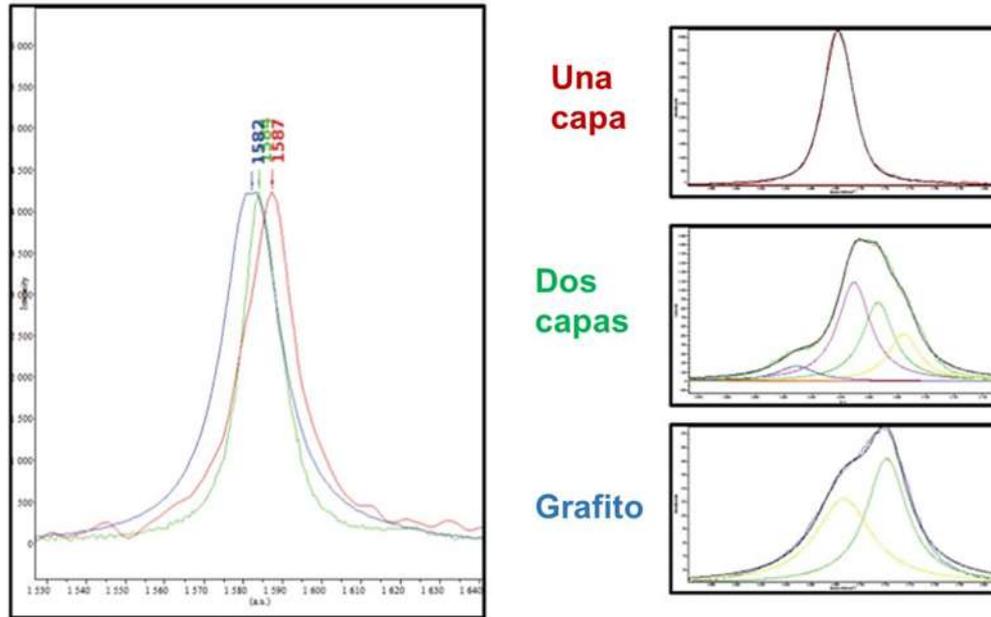


Figura 2.33 Relación entre el número de capas y las bandas G y 2D del espectro Raman [104].

En la Figura 2.34 se muestran los espectros Raman obtenidos en un trabajo de investigación en donde se obtuvieron muestras de grafeno con diferentes números de capas [103]. Las muestras de grafeno se produjeron mediante clivaje micromecánico y se analizaron muestras del grafito precursor y de grafeno de 1, 2, 5 y 10 capas.

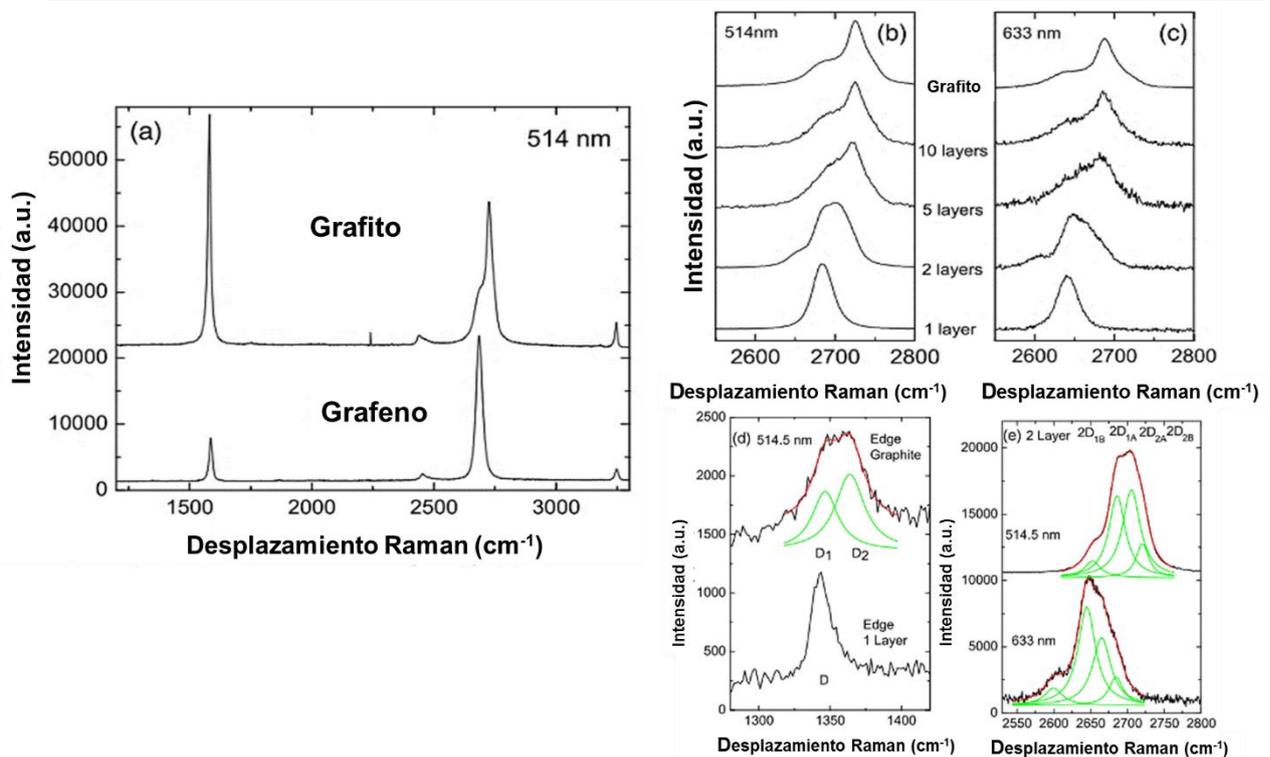


Figura 2.34 Espectros Raman de grafito y grafeno con diferentes números de capas [103].

La Figura 2.34a sirve para comparar los espectros Raman tomados con una longitud de onda del láser de excitación de 514 nm. Los dos picos más prominentes tanto en el espectro del grafito como en el del grafeno son el pico G a 1580 cm^{-1} y la banda D' (2D) a 2700 cm^{-1} . Como se puede observar en los espectros del grafeno y del grafito, existe una variación significativa en la intensidad tanto de la banda G como de la 2D, además de que la banda 2D también presenta un cambio en su forma. La banda D, que como se mencionó anteriormente es la banda relacionada con el desorden, no se observa en el espectro del grafeno, lo que prueba que no existe una cantidad significativa de defectos en la muestra.

Las Figura 2.34b y 2.34c presentan la evolución de la banda 2D como función del número de capas con excitaciones del láser de 514.5 nm y 633 nm. Se puede notar con claridad que la bicapa de grafeno posee una banda más gruesa y en una frecuencia mayor que el grafeno con una sola capa. Cabe destacar que cuando se trata de grafeno con 5 capas o más, el espectro Raman se asemeja bastante al del grafito, por lo que se concluye que con esta técnica se puede distinguir grafeno de una sola capa, bicapa, y de unas cuantas capas (menos de 5). La banda

2D del grafeno en bicapa posee 4 componentes o sub-picos que como se mencionó previamente, están relacionados con los cuatro posibles procesos de dispersión de doble resonancia. Estos 4 componentes pueden observarse con mayor claridad en la Figura 2.34e. Dichos componentes se presentan como curvas trazadas en verde, en las dos diferentes excitaciones de láser que se utilizaron para analizar la muestra. El cambio en la banda 2D se confirma también en la banda D, esto puede verse en la Figura 2.34d, en donde se compara el pico D de los bordes de grafito y grafeno, que es donde se presentan defectos en ambos materiales. El pico D del grafeno es un solo pico único, mientras que en el grafito es una banda consistente de dos picos (D_1 y D_2).

2.5.3 Microscopía Electrónica de Barrido

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) 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 [105]. 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 [106]. La interacción entre los electrones primarios y la superficie del material emite electrones secundarios y retrodispersados, rayos X y electrones transmitidos. Las imágenes en el MEB se obtienen a partir de los electrones secundarios y retrodispersados [107].

Los rayos X emitidos por la interacción del haz de electrones incidente acelerado sobre la muestra son fotones de alta energía. Estos rayos X son las señales analíticas usadas para el análisis químico en el MEB. El espectro de rayos X que emite la muestra provee de información cualitativa y cuantitativa, permitiendo identificar los elementos que se encuentran presentes en la muestra y la proporción aproximada de cada elemento. Esta técnica recibe el nombre de Espectroscopía de Energía Dispersa de rayos X [108].

En la Figura 2.35 se muestran algunas imágenes que se obtuvieron con el Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo en un trabajo en donde se fabricó una estructura tipo sándwich de láminas de anatasa mesoporosa y óxido de grafeno reducido para aplicarse

como electrodos en baterías de ion-litio [109]. Estos nanocompuestos fueron sintetizados fácilmente mediante la hidrólisis asistida por ácido de titanato de tetrabutilo y un proceso subsecuente de reducción térmica. Las imágenes de MEB muestran los productos finales, los cuales presentan forma de láminas que están uniformemente distribuidas en el sustrato. El tamaño de las láminas es micrométrico y sub-micrométrico. La existencia de láminas flexibles de grafeno insertadas (señaladas con flechas blancas) demuestra la naturaleza estructural tipo sándwich de los nanocompuestos. Además observaron que la superficie de las nanoláminas se hace gruesa y porosa, y que las nanoláminas de titania están compuestas de nanopartículas. Cuando se usaron como materiales anódicos en baterías de ion-litio, los nanocompuestos entregaron una capacidad razonable y una buena estabilidad cíclica.

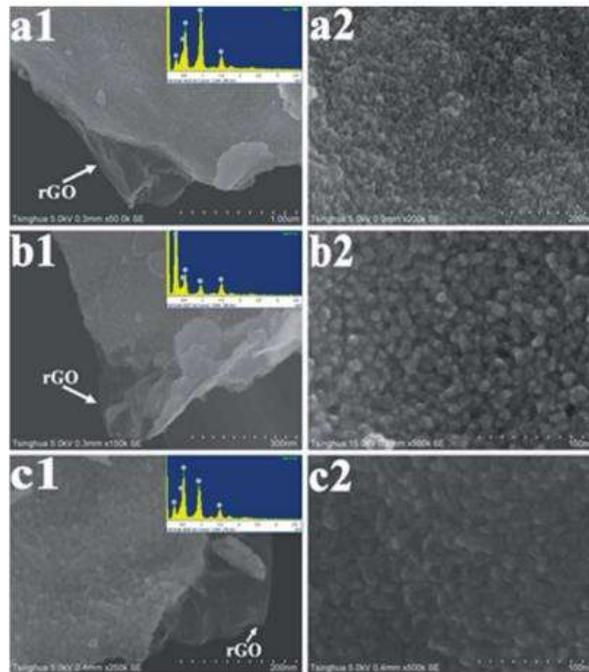


Figura 2.35 Imágenes obtenidas con el MEB de emisión de campo de los nanocompuestos anatasa-rGO con estructura tipo sandwich [109]

Los autores concluyeron que el área superficial específica, la naturaleza porosa y el contenido de rGO en los nanocompuestos tipo sándwich tienen importantes influencias en su desempeño electroquímico, además de su estructura tipo sándwich.

2.5.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

En un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET), 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 del área analizada [110]. El MET es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de nanomateriales, debido a que puede resolver objetos que están separados por menos de 0.2 nm [107].

El mecanismo de contraste en las imágenes del MET está determinado por la geometría de la iluminación del electrón, la dispersión de electrones dentro de la muestra y la ruta de los electrones transmitidos a través de las lentes post-muestra, las aperturas y el sistema de detección [111]. Existen además diferentes modos de imágenes de MET para obtener la mayor cantidad de información de la muestra, algunos se mencionan a continuación:

Modo de campo claro: La imagen se forma a partir de los electrones no dispersados y en una imagen de este tipo, las áreas de la muestra que están dispersando activamente tienen menos electrones y en consecuencia tienen un contraste más oscuro. Las regiones con mayor espesor y masa, los bordes de grano y las dislocaciones aparecen también oscuras.

Modo de difracción electrónica: este modo aprovecha el fenómeno de difracción electrónica generado el haz de electrones pasando a través de la muestra. Este modo puede ser utilizado para determinar la estructura cristalina de los materiales en base al espaciamiento interplanar y la simetría de los patrones de difracción [112].

Modo de alta resolución: las muestras ultradelgadas (100 nm de espesor) producen predominantemente dispersión elástica. Las ondas de electrones que interactúan con la red cristalina difractan para formar patrones de difracción que son visibles con aumentos a partir de 400 000. Estos patrones de difracción corresponden a posiciones atómicas.

Campo oscuro anular de alto ángulo: La imagen se obtiene recolectando los electrones

dispersados incoherentemente a través de altos ángulos. Este modo permite obtener imágenes de alto contraste debido a cambios locales en el número atómico de la muestra (contraste Z) y pueden utilizarse para analizar la química de la muestra a escala atómica.

La caracterización con MET del grafeno es muy importante por la habilidad de observar el grafeno a nivel atómico [113]. Como ejemplo de caracterización mediante MET, en la literatura se presenta una investigación en donde se reporta la síntesis controlable de películas de grafeno con capas entre 1 y 7 sobre la superficie policristalina de cobre mediante el método de deposición química de vapor. El número de capas de grafeno se controló mediante la regulación del flujo de CH_4 , de H_2 , de la presión de la reacción, la temperatura y el tiempo de reacción. En la Figura 2.36b se puede identificar una monocapa de grafeno y el recuadro con el diagrama de difracción de electrones del área seleccionada muestra el patrón hexagonal cristalino propio del grafeno monocapa.

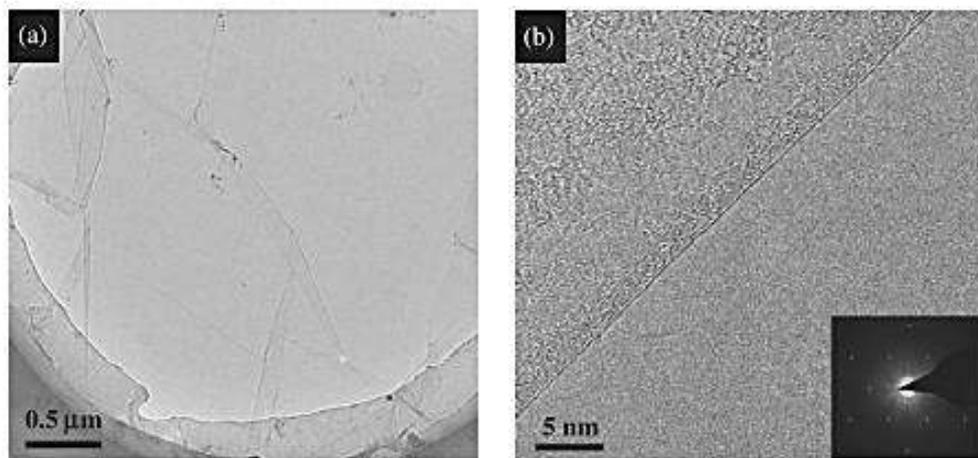


Figura 2.36 Baja (a) y altas (b) magnificaciones de imágenes de alta resolución obtenidas con el MET de grafeno monocapa, se muestra también el diagrama de difracción de electrones del área seleccionada en el recuadro [114].

Las imágenes de MET de la Figura 2.37a-f muestran las películas de grafeno de unas cuantas capas (2-7) en donde el número de capas puede determinarse claramente. Los patrones de difracción de área seleccionada de grafeno bicapa, tricapa y de 5 capas se muestran en las imágenes de la Figura 2.37g-i. El autor menciona además, que para el caso de un mayor número de capas, los patrones son irregulares y no se pueden contar las capas a partir de los patrones.

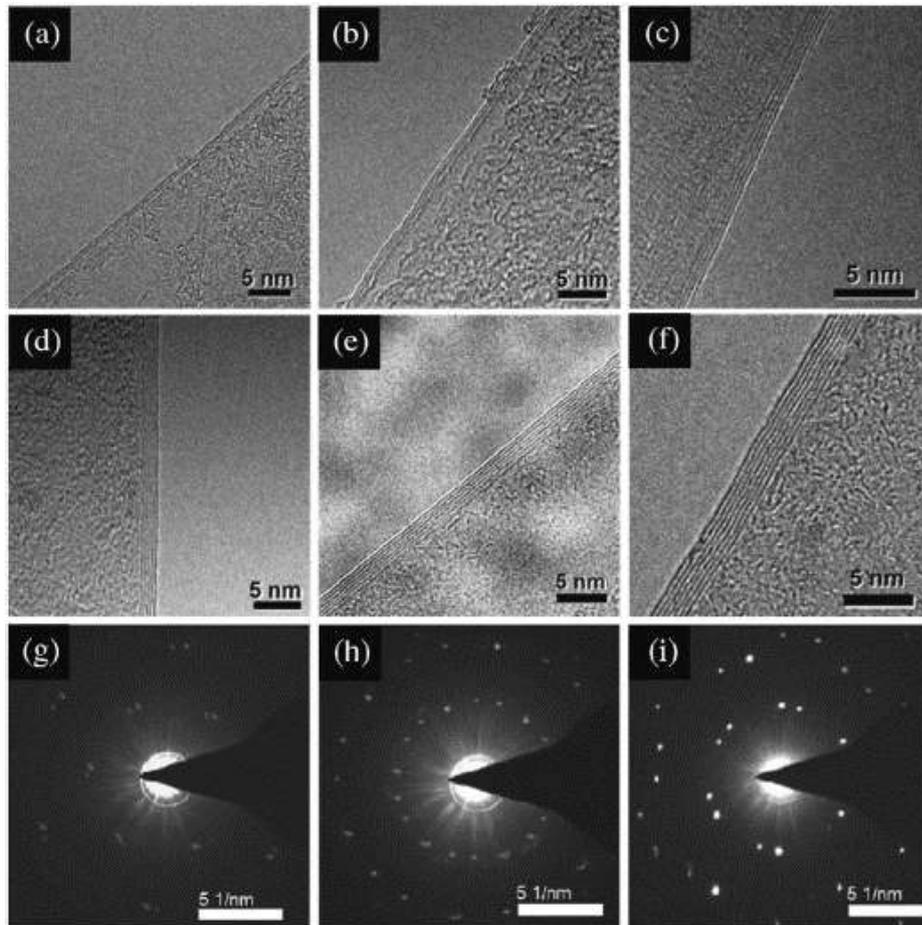


Figura 2.37 Imágenes de alta resolución obtenidas con el MET de los bordes representativos del grafeno con diferentes números de capas: bicapa (a), tricapa (b), cuatro capas (c), cinco capas (d), seis capas (e) y siete capas (f). Las imágenes típicas de difracción de área seleccionada del grafeno bicapa, tricapa y de cinco capas del centro de los dominios se presentan en (g)–(i) respectivamente [114].

2.5.5 Espectroscopía UV-vis

La luz es un tipo de energía que viaja en el espacio a gran velocidad como una onda electromagnética. La energía de la luz, al ser una onda, oscila periódicamente entre un máximo y un mínimo como función del tiempo. La distancia entre dos máximos o dos mínimos de una onda electromagnética es llamada longitud de onda y se utilizan nanómetros (nm) como unidad de medida para representar las longitudes de onda. En la Figura 2.38 se presenta un diagrama del espectro electromagnético, que es la suma de todas las longitudes de onda y representa la distribución de la energía radiante. Es importante destacar que la luz visible tiene un rango de longitud de onda de entre 390 nm y 780 nm aproximadamente.

Además, como se puede observar, la energía de las ondas electromagnéticas es inversamente proporcional a su longitud, es decir, mientras más corta sea la longitud de onda, más alta será su energía.

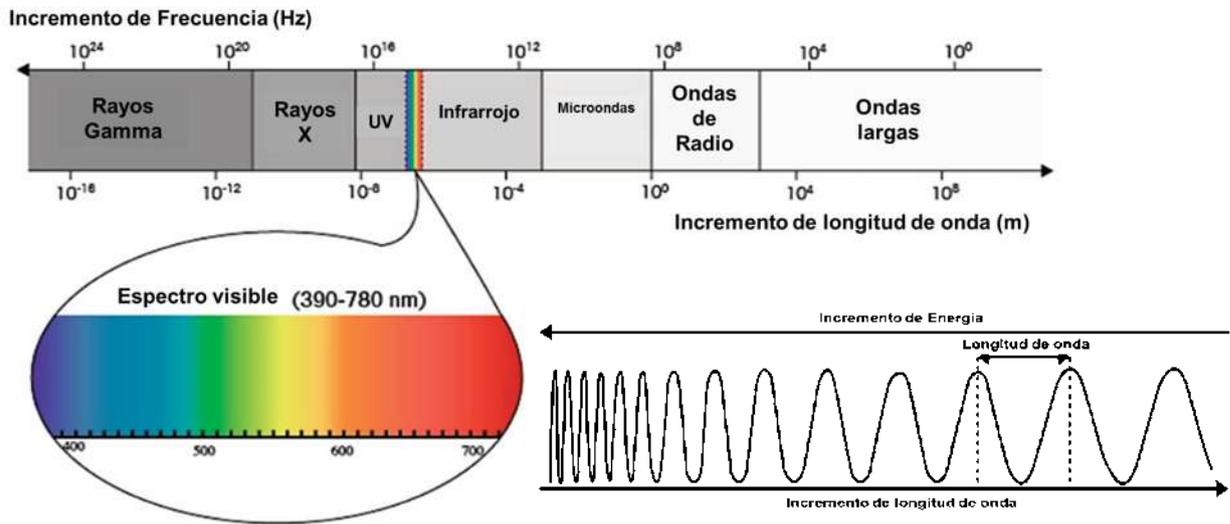


Figura 2.38 Diagrama del espectro electromagnético [115].

La Espectroscopía de UV-vis es una técnica de caracterización que aprovecha que cada sustancia absorbe luz de una manera diferente y que existe una relación única entre la sustancia y su espectro de UV-vis. En la Figura 2.39 se presenta un diagrama del principio de funcionamiento de un equipo de espectroscopía UV-vis, este tipo de equipos mide la intensidad de la luz que pasa a través de una muestra en solución dentro de una celda y realiza una comparación con la intensidad de la luz antes de que pase a través de la muestra. Los componentes principales de un Espectroscopio de UV-vis son una fuente de luz, un portamuestras o celda, un dispositivo que separe las diferentes longitudes de onda de la luz (monocromador) y un detector.



Figura 2.39 Principio de funcionamiento del equipo de espectroscopía UV-vis [115].

El detector de un espectroscopio de UV-vis mide la intensidad de la luz que pasa a través de la muestra en solución. En la Figura 2.40 se presenta un esquema en donde es evidente que la intensidad inicial de la luz proveniente de la fuente “ I_0 ” es atenuada o absorbida parcialmente por la muestra en solución que se encuentra dentro de la celda y en consecuencia se obtiene una intensidad de luz transmitida “ I ” que es recolectada por el detector.

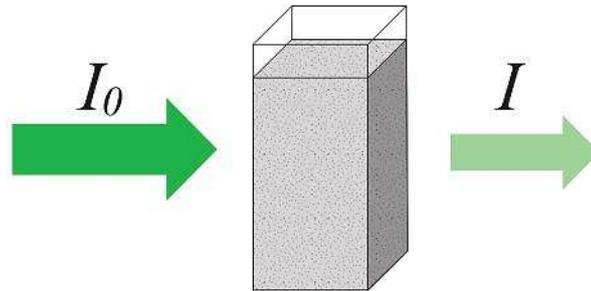


Figura 2.40 Esquema de la absorción de la luz de la muestra en solución [115].

La relación entre la intensidad inicial originada en la fuente de luz y la intensidad final transmitida después de que la luz pasa a través de la muestra, se define como Transmitancia y está dada en porcentaje: $T = \frac{I}{I_0}$. En cambio, la absorbancia “ A ” es un valor adimensional que se define como el logaritmo negativo de la transmitancia: $A = -\log(T)$.

Los espectros de absorción de UV-vis permiten obtener información valiosa de una muestra, como por ejemplo:

- Permiten conocer los componentes presentes en una muestra en solución a partir de la posición de los picos de absorción.
- Se puede calcular la cantidad de una sustancia, también a partir de los picos de absorción.
- Se pueden identificar grupos funcionales de una estructura molecular, ya que estos grupos absorben luz a longitudes de onda específicas.
- Pueden detectarse impurezas en las muestras.
- Se puede calcular el valor de la banda prohibida de las muestras.

Un ejemplo de utilización de la espectroscopía de UV-vis se puede observar en la Figura 2.41, en donde se evaluó la capacidad de absorbancia de luz de nanocompuestos TiO_2 /grafeno

[116]. Estos nanocompuestos fueron obtenidos a partir de óxido de grafeno sintetizado con el método Hummers y reducido con borohidruro de sodio. En cuanto a la titania, ésta fue obtenida mediante el método sol-gel con titanato de tetrabutilo y el óxido de grafeno reducido, formando un sol que fue posteriormente calcinado a 450 °C por 2 horas en atmósfera de aire. De esta manera se obtuvieron nanocompuestos con diferentes relaciones de peso entre sus precursores: TiO₂/1% grafeno, TiO₂/5% grafeno y TiO₂/10% grafeno. Haciendo una comparación de los espectros de UV-vis de los nanocompuestos y de la titania comercial P25, se observa una amplia absorción en la región visible del espectro en los nanocompuestos TiO₂/grafeno que según los autores se debe a la presencia de carbono. Además, el borde de absorción del compuesto TiO₂/1% grafeno, así como del TiO₂/5% grafeno se desplazan al rango de luz visible en comparación con P25. Cabe destacar además, que el nanocompuesto TiO₂/10% grafeno muestra una absorbancia más débil que los otros nanocompuestos en la región visible.

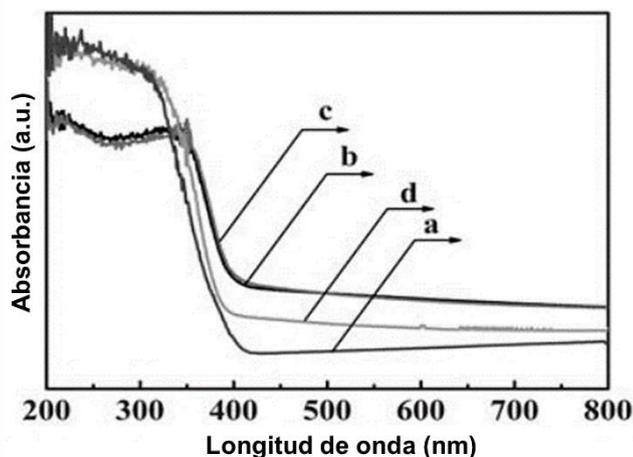


Figura 2.41 Espectro de reflectancia difusa de UV-vis del P25 (a) y nanocompuestos: TiO₂/1% grafeno (b), TiO₂/5% grafeno (c) y TiO₂/10% grafeno (d) [116].

2.6 Autoensamblaje y recubrimiento por flujo

2.6.1 Definición de Auto-Ensamblaje

La palabra ensamblaje significa juntar o construir y la palabra auto implica que esta acción se realiza por sí misma o sin ayuda externa. Por lo tanto la palabra autoensamblaje se refiere a la formación de estructuras o patrones, ya sea grandes o pequeños, que se obtienen a partir de

“bloques de construcción” básicos en forma paralela [117].

El auto-ensamblaje proporciona una estrategia útil y general para la organización de nanoestructuras simples: de moléculas o partículas coloidales a estructuras más ordenadas. Este método permite diseñar materiales con orden jerárquico y con una complejidad que se asemeja a la que se presenta en sistemas biológicos [118]. Además, el autoensamblaje de materiales nanoestructurados promete ser una técnica de bajo costo y de alta eficiencia con un amplio rango de aplicaciones científicas y tecnológicas.

Se pueden mencionar dos tipos de autoensamblaje como base: el estático y el dinámico. En el primero se forman estructuras estáticas en equilibrio y es impulsado por una minimización de la energía. En cambio, un sistema auto-ensamblado dinámicamente puede prevalecer cuando se ajusta al ambiente que lo rodea, permaneciendo en un estado mínimo de energía el cual lo consigue tomando energía del sistema que lo rodea. Cuando el flujo de energía hacia el sistema auto-ensamblado se detiene, el estado mínimo de energía desaparece y el sistema se desensambla.

En la Figura 2.42 se presenta un diagrama con los diferentes tipos de auto-ensamblaje que existen, y que pueden ser estáticos o dinámicos. El co-ensamblaje representa los casos en los que el auto-ensamblaje simultáneo de diferentes bloques de construcción dentro del mismo sistema lleva a una arquitectura sinérgica, la cual no podría haberse creado por el auto-ensamblaje individual de cualquiera de los bloques de construcción.

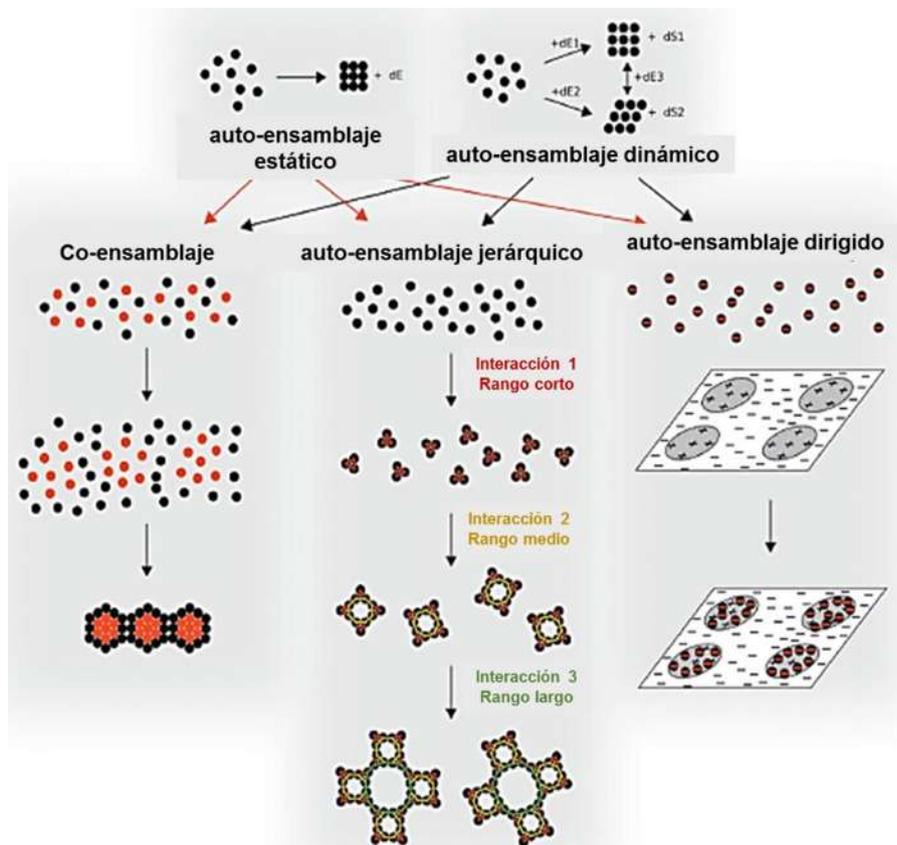


Figura 2.42 Diagrama con clasificación de sistemas autoensamblados [117].

El ensamblaje jerárquico se caracteriza por la organización de un único bloque de construcción sobre múltiples escalas de longitud. Los bloques de construcción individuales se organizan en un ensamblaje de primer orden, el cual a su vez se convierte en el bloque de construcción de un ensamblaje de segundo orden. Este proceso puede llevar a varios órdenes de ensamblaje y es el que se presenta en algunos sistemas biológicos.

Por último, el ensamblaje dirigido es un caso en donde el auto-ensamblaje es generado por fuerzas externas que se colocan por diseño. Por ejemplo se encuentra el uso de patrones litográficos para dirigir el auto-ensamblaje de coloides a partir de una solución sobre un sustrato. El recubrimiento por flujo también es un ejemplo de este tipo de auto-ensamblaje.

Como antecedentes de autoensamblaje de nanocompuestos de titanio se pueden mencionar:

En una investigación se obtuvieron películas ultradelgadas multicapa de dióxido de titanio y poliestireno sobre sustratos de silicón, cuarzo y vidrio por medio de un proceso de auto-ensamblaje [119].

La fabricación de las películas multicapa de TiO_2 /polímero fue llevada a cabo como se muestra en la Figura 2.43.

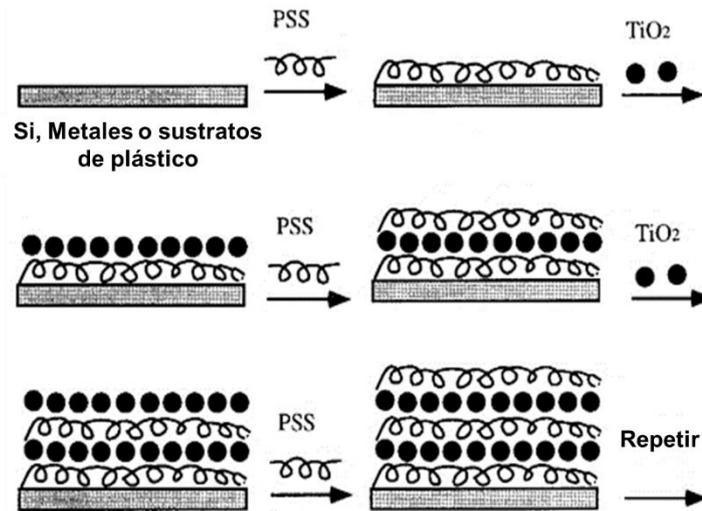


Figura 2.43 Esquema del procedimiento de fabricación de películas ultradelgadas multicapa de TiO_2 /polímero [119].

En este trabajo, un sustrato modificado de aminopropiltrimetoxisilano (APS) con un área superficial de 7 cm^2 fue sumergido en la solución aniónica de Clorhidrato de poli-alilamina (PSS) por 10 minutos, para después ser enjuagado con agua y secado con gas de nitrógeno. Posteriormente, la lámina fue sumergida dentro de la solución catiónica de titania por 15 minutos seguido de un lavado con agua y secado con gas de nitrógeno.

Este procedimiento simple de dos pasos se repitió de forma cíclica, dando como producto películas multicapa formadas por capas consecutivas de nanopartículas de titania y de polímero por medio del autoensamblaje de capa por capa. Según los autores, este método podría ser una buena estrategia para producir películas de titania/polímero de bajo costo, con aplicaciones en dispositivos mecánicos, químicos, electrónicos, entre otros [119].

También se han fabricado compósitos titania/grafeno por medio del autoensamblaje, por ejemplo, en una investigación, se reporta una síntesis simple por medio de autoensamblaje, de nanoesferas de anatasa mesoporosas uniformes sobre láminas de grafeno para aplicaciones en baterías y en fotocatalisis [120].

En la Figura 2.44 se observan las imágenes obtenidas con el Microscopio Electrónico de Barrido de las nanoesferas de anatasa sobre las láminas de grafeno. En dichas imágenes se puede notar que las nanoesferas son uniformes, de alrededor de 100 nm de diámetro y que se encuentran bien dispersadas sobre las láminas de grafeno. Algo sobresaliente, de acuerdo al autor, es que las nanoesferas sobre las láminas de grafeno actúan como pilares y separan las láminas de grafeno una de otra.

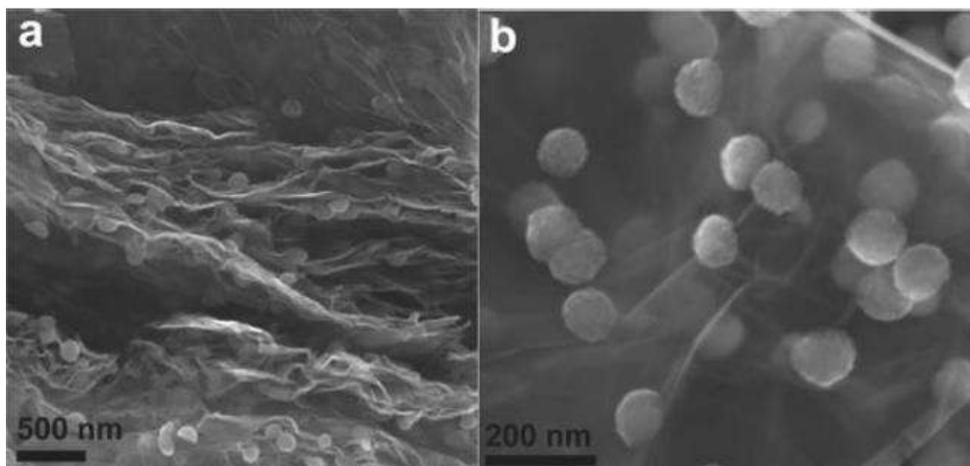


Figura 2.44 Imágenes tomadas con MEB de nanoesferas mesoporosas de titania sobre láminas de grafeno, a) vista lateral y b) vista superior [120].

La nucleación progresiva de la titania sobre las láminas de grafeno se presenta en la Figura 2.45. Las láminas de grafeno se trataron en una solución de ácido sulfúrico conteniendo sulfato de titanio a 100° C.

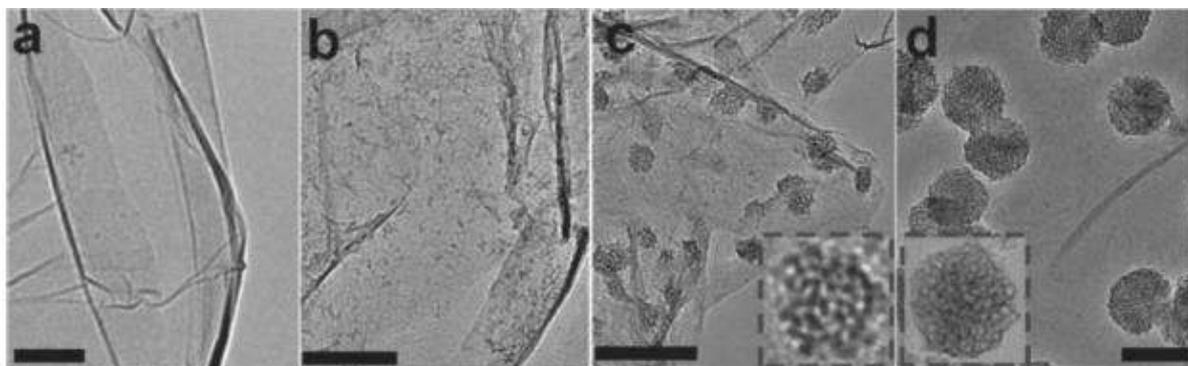


Figura 2.45 Imágenes del MET de: a) láminas de grafeno, b) láminas después de 1 h de tratamiento, c) después de 4h, d) después de 6h.

Como resultados se obtuvo que el compuesto presenta una mejora considerable en la capacidad específica del litio por lo que podría emplearse como ánodo en baterías de ion-litio de muy alta calidad. Además de que podría ser usado como fotocatalizador para descomponer contaminantes orgánicos.

2.6.2 Definición de “Oriented Attachment”

En 1998, Penn y colaboradores propusieron un importante mecanismo de crecimiento de grano llamado “oriented attachment” (OA) [121], el cual puede ser traducido como acoplamiento orientado y también ha sido llamado agregación orientada o ensamblaje epitaxial.

En este mecanismo de crecimiento de cristales mediado por partículas, primeramente los nanocristales colisionan y forman agregados con límites indefinidos compuestos de nanocristales orientados aleatoriamente [122]. Estos nanocristales primarios pueden reordenarse y formar acoplamientos irreversibles en orientaciones cristalográficas preferenciales, llevando frecuentemente a la formación de alambres, barras, y cristales secundarios ramificados. En la Figura 2.46 se observa un esquema del crecimiento de nanocristales por el mecanismo de oriented attachment, así como un ejemplo de dicho mecanismo con cristales de anatasa.

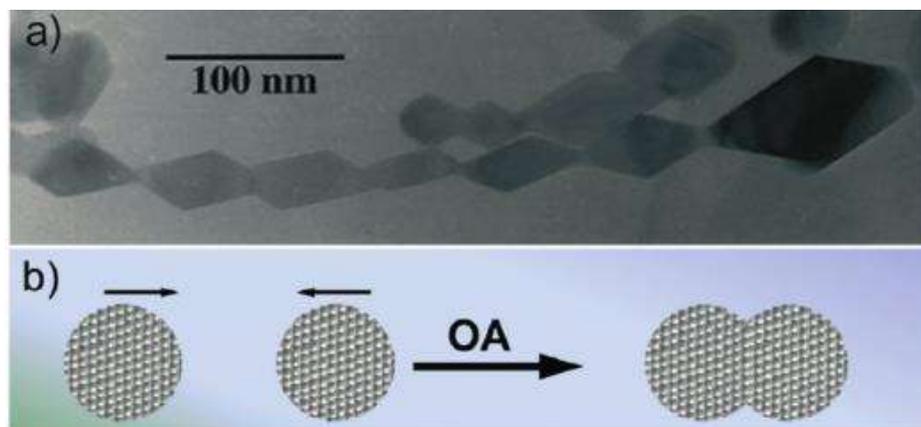


Figura 2.46 (a) Cristal de anatasa que se asemeja a una cadena obtenido mediante OA, (b) esquema del crecimiento de nanocristales controlado por el mecanismo de OA [122].

Después del proceso de OA, en muchos casos, las características micro estructurales originales de las unidades primarias pueden ser mantenidas, y los defectos interfaciales pueden ser preservados, dando pistas que permiten entender el mecanismo de OA a detalle. A pesar de que el proceso de ensamblaje detallado y las fuerzas que dirigen el OA de las partículas primarias hacia ciertas direcciones no es claro todavía, la reducción de la energía superficial al eliminar facetas de alta energía es una posible explicación.

2.6.3 Generalidades del Recubrimiento por Flujo

En el método de recubrimiento por flujo, una gota de una suspensión coloidal se confina en un pequeño resquicio que se forma entre el sustrato y una cuchilla que se encuentra a cierto ángulo con respecto del sustrato. La película se forma al desplazar el sustrato que es la base, lo que provoca que la gota de la suspensión coloidal se quede en el sustrato [14].

En la Figura 2.47 se muestra un diagrama del proceso de recubrimiento por flujo, donde α es el ángulo de la cuchilla, G es la altura de la cuchilla respecto al sustrato, H es el espesor de la película húmeda y h es el espesor de la película seca [123].

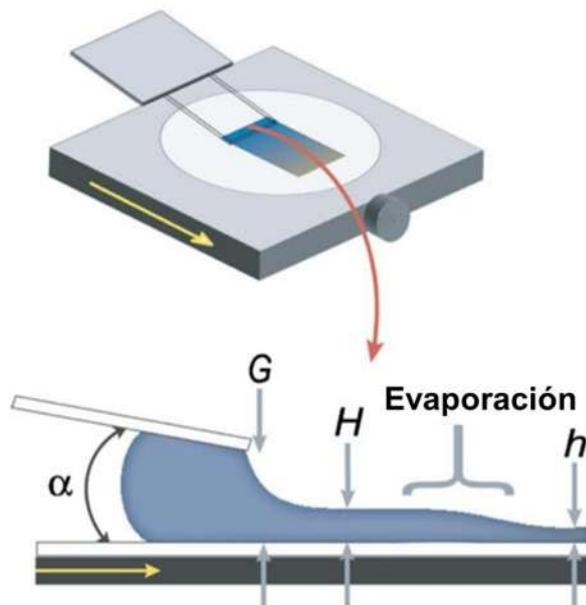


Figura 2.47 Esquema del procedimiento de recubrimiento por flujo [123].

La morfología de las películas de nanopartículas obtenidas está en función de la velocidad en la que se desplaza el sustrato, la fracción volumétrica y el ángulo de la cuchilla. Además, con este método es posible controlar la estructura de la película, la orientación de las partículas y el espesor del recubrimiento.

Dos tipos de fuerzas intervienen en la formación de la película: la capilar que retiene la suspensión entre la cuchilla y el sustrato, y la fuerza de fricción o rozamiento que se genera sobre la suspensión al desplazar el sustrato en cierta dirección.

Como antecedentes se puede mencionar un trabajo en el que se obtuvieron películas delgadas nanoestructuradas a partir del autoensamblaje de partículas anisotrópicas de dióxido de titanio de una suspensión coloidal. Estas películas se obtuvieron empleando el método de recubrimiento por flujo [14]. En la Figura 2.48 se presenta el esquema del procedimiento de recubrimiento por flujo empleado por los autores. Las variables controlables o independientes son la distancia entre el sustrato y la cuchilla “ d ”, el ángulo entre la cuchilla y el sustrato “ α ”, la fracción volumétrica de la solución “ ϕ ” y la velocidad de desplazamiento del sustrato “ v ”.

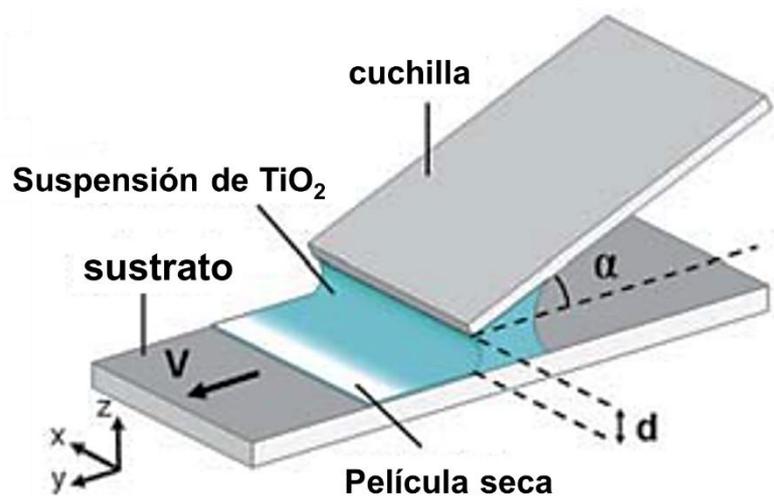


Figura 2.48 Esquema del procedimiento de recubrimiento por flujo en la fabricación de películas de dióxido de titanio [14].

En las imágenes obtenidas mediante Microscopía Electrónica de Barrido de algunas películas delgadas que se prepararon empleando recubrimiento por flujo se observa la importancia de la fracción volumétrica y la velocidad del sustrato en la estructura de las películas de anatasa. Las películas con una baja fracción volumétrica ($\phi = 0.25$) se muestran en la Figura 2.49a y la Figura 2.49c. En la primera se tiene además una baja velocidad de desplazamiento del sustrato ($v = 100 \mu\text{m/s}$) y se presenta una orientación aleatoria, también llamada isotrópica. Esto significa que la dirección del desplazamiento del sustrato no tuvo influencia en la orientación de las partículas y éstas se orientaron de manera automática o aleatoria. En la Figura 2.49c ya es posible observar la influencia de la dirección del flujo, ya que se formó una estructura ondulada en esa dirección y en consecuencia se tiene la presencia de dominios pequeños o zonas en las que las partículas tienen una orientación determinada. En la Figura 2.49b. ($v = 1500 \mu\text{m/s}$ y $\phi = 0.25$) se presentan dominios de mayor tamaño y con una orientación más definida, evidenciando que la velocidad del sustrato es un parámetro muy importante en la estructura de las películas delgadas. Los símbolos + y - denotan los defectos de inclinación. Por último, en la Figura 2.49d ($v = 100 \mu\text{m/s}$ y $\phi = 0.52$) se presenta una orientación completa de las partículas de anatasa a la dirección del flujo. En consecuencia se puede concluir que una fracción volumétrica elevada y una velocidad del sustrato alta favorecen la orientación de las partículas hacia la dirección del flujo. Otro aspecto a destacar en esta imagen es la orientación de las partículas en las capas más profundas. Esto quiere decir, que la alineación de las partículas no solamente afecta a las capas más superficiales, que tienen contacto directamente con la cuchilla, sino que también las capas menos superficiales se alinean hacia la dirección del flujo.

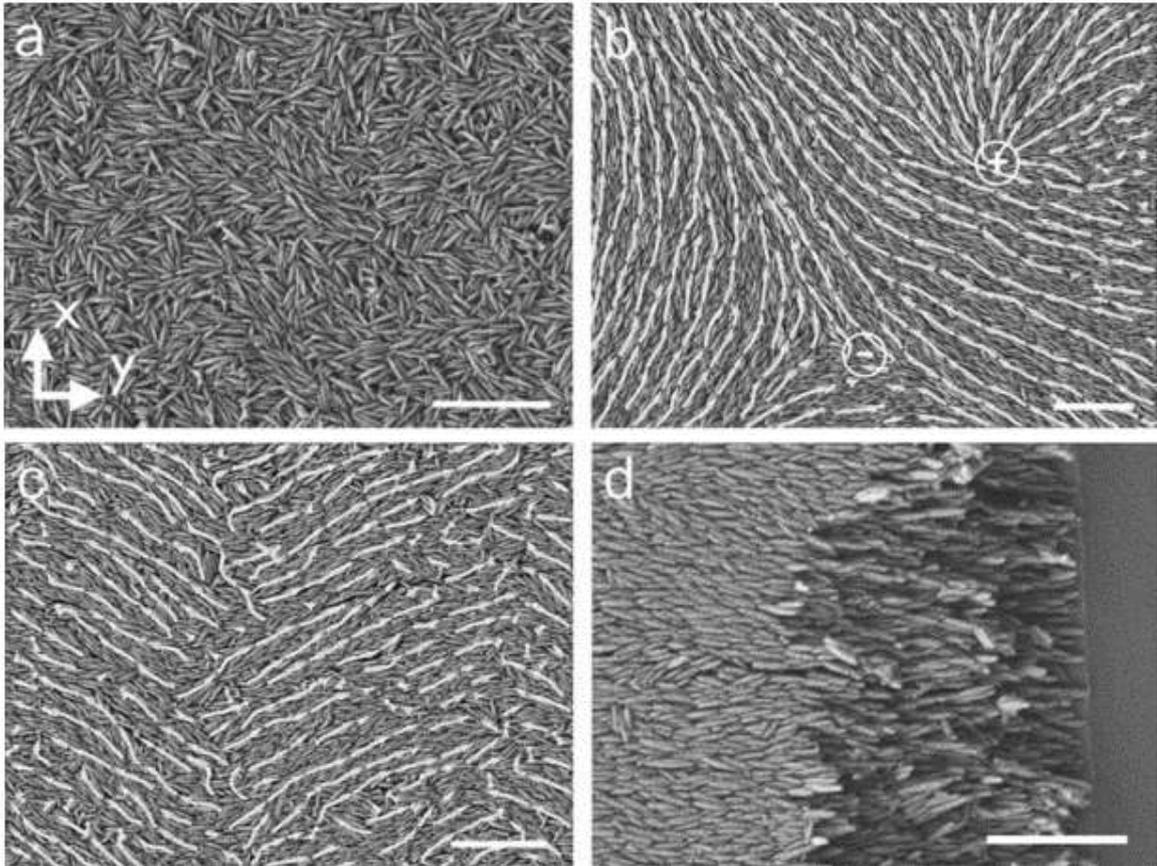


Figura 2.49 Imágenes de películas delgadas de TiO_2 obtenidas mediante recubrimiento por flujo: (a) la película delgada fue depositada a una velocidad de $v = 100 \mu\text{m/s}$ y con una fracción de volumen de $\phi = 0.25$, (b) la película se depositó a $v = 1500 \mu\text{m/s}$ y $\phi = 0.25$, (c) la película depositada a $v = 100 \mu\text{m/s}$ y $\phi = 0.52$, y (d), la película fue depositada a $v = 100 \mu\text{m/s}$ y $\phi = 0.52$ [14].

A partir de las observaciones realizadas con el MEB, los autores elaboraron gráficas para relacionar los distintos parámetros con la calidad de las películas delgadas. En la Figura 2.50 se presenta la relación de la fracción volumétrica de la solución de anatasa con la velocidad de desplazamiento del sustrato y su influencia en la calidad de las películas delgadas. La calidad de las películas delgadas se representó utilizando símbolos. El símbolo ϕ^* representa la fracción volumétrica de transición entre una estructura isotrópica (aleatoria) y una estructura nemática (ordenada), esta línea es llamada transición I-N. La fracción volumétrica crítica es de aproximadamente 0.40. Debajo de la línea de transición I-N, Los círculos azules oscuros representan una orientación isotrópica de las películas delgadas y los círculos verdes indican la presencia de dominios grandes ($D = \text{domains}$). Por encima de la línea de transición I-N, las

partículas se alinean con la dirección del proceso de recubrimiento. Los cuadrados negros indican una alineación completa de las partículas ($F = \text{fully aligned particles}$), mientras que los triángulos blancos representan las películas delgadas con una estructura ondulada ($W = \text{wavy structure}$). Por último, los círculos grises indican una estructura isotrópica de las películas ($I = \text{isotropic structure}$). También es importante mencionar que el ángulo de la cuchilla con respecto al sustrato en estas películas depositadas fue de $\alpha = 25^\circ$ y la distancia entre el sustrato y la cuchilla fue de $d = 200 \mu\text{m}$.

La gráfica de la Figura 2.50 permite comprender que tanto la fracción volumétrica, como la velocidad de desplazamiento del sustrato, son variables críticas para la estructura de las películas delgadas, en cuanto a la alineación de las partículas se refiere. Velocidades del sustrato bajas generan una estructura isotrópica en las películas y velocidades altas producen la formación de dominios cuando se tienen fracciones volumétricas por debajo de la línea de transición I-N ($\phi^* \approx 0.40$) y películas completamente orientadas hacia la dirección del flujo cuando la fracción volumétrica se encuentra por encima de la transición I-N.

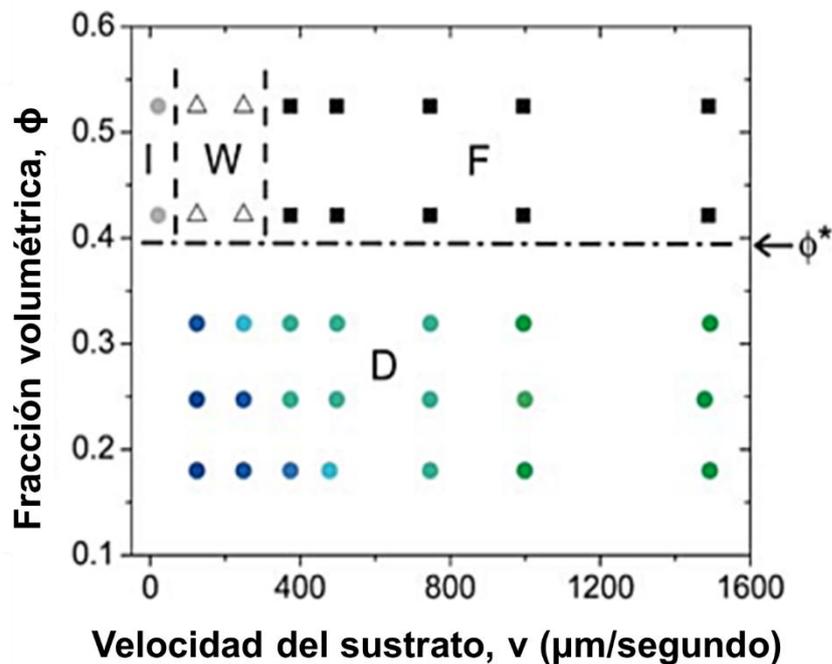


Figura 2.50 Relación entre la fracción volumétrica y la velocidad del sustrato con los dominios de las películas [14].

En la Figura 2.51 se muestra la relación entre la fracción volumétrica y la velocidad de desplazamiento del sustrato, con el tamaño de los dominios presentes en las películas delgadas. El ángulo de la cuchilla con respecto al sustrato en estas películas de igual manera fue de $\alpha = 25^\circ$ y la distancia entre el sustrato y la cuchilla fue de $d = 200 \mu\text{m}$. Para la gráfica se tomaron tres valores de fracción volumétrica distintos, todos por debajo de la línea de transición I-N ya que es la zona en la que se presentan los dominios. La fracción volumétrica que es más afectada por la velocidad del sustrato, en cuanto al tamaño de dominios resultante es la película con $\phi = 0.25$, ya que presenta una mayor variación entre el tamaño máximo y mínimo del tamaño de sus dominios. El caso contrario se observa en las películas con fracción volumétrica $\phi = 0.32$ que tienen una variación mucho menor y que comienzan con tamaños de dominios más elevados. Por otra parte, esta gráfica reafirma la noción de que la velocidad del sustrato tiene una relación directa con el tamaño de los dominios, es decir, cuando se tiene una velocidad de sustrato mayor, se generan en consecuencia dominios más grandes y a velocidades bajas los dominios resultan más pequeños. Según los autores, existen dos fuerzas principales resultantes del contacto y movimiento entre la cuchilla: una fuerza cortante y otra fuerza extensional. La fuerza extensional tiene la tendencia de alinear las partículas en la dirección del flujo y se incrementa a medida que aumenta el ángulo entre la cuchilla y el sustrato. La fuerza cortante también favorece la alineación de las partículas en la dirección del flujo y aumenta a medida que la velocidad de desplazamiento del sustrato también aumenta.

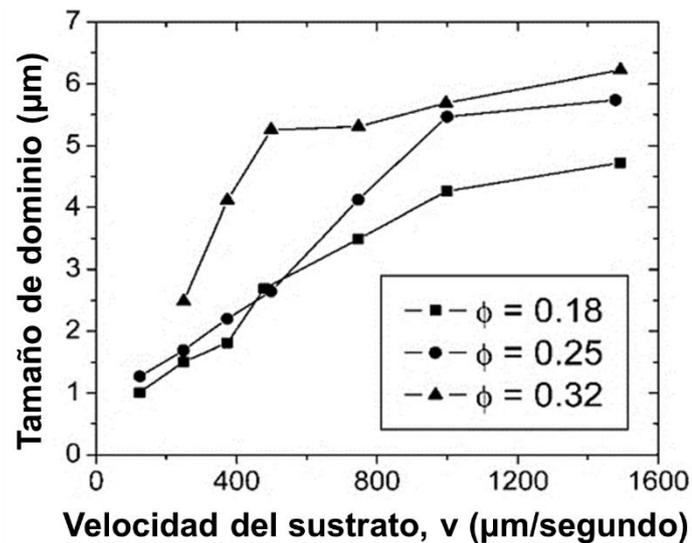


Figura 2.51 Relación entre la fracción volumétrica y la velocidad del sustrato con el tamaño de los dominios de las películas [14].

Las gráficas que relacionan el ángulo de la cuchilla con respecto al sustrato y la velocidad del sustrato se muestran en la Figura 2.52. La diferencia entre esas gráficas es la fracción volumétrica. En la Figura 2.52a la fracción volumétrica de la solución es de $\phi = 0.10$, lo cual corresponde a la zona que se encuentra debajo de la línea de transición I-N. En dicha zona se pueden distinguir de manera general, dos tipos de estructura, la isotrópica o aleatoria, que se presenta a bajas velocidades y la estructura con dominios, que se obtiene con velocidades de sustrato más elevadas. La influencia del ángulo de la cuchilla es evidente, con un ángulo de $\alpha = 40^\circ$, que es considerado un ángulo elevado, se obtienen dominios con menores velocidades de sustrato comparando con las películas obtenidas con un ángulo de $\alpha = 6^\circ$. La misma influencia del ángulo de la cuchilla se presenta en la Figura 2.52b, en la que la solución tiene una fracción volumétrica de $\phi = 0.52$. La diferencia con la gráfica de la fracción volumétrica menor radica en la estructura de las películas. A bajas velocidades se obtienen estructuras onduladas y en velocidades más altas las partículas se alinean completamente en la dirección del flujo.

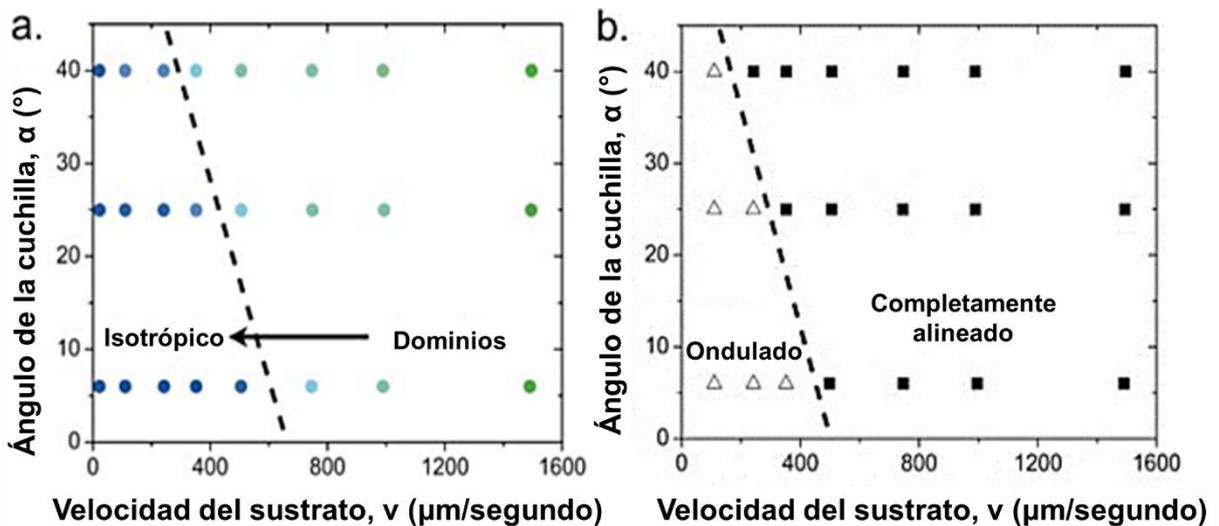


Figura 2.52 Relación entre el ángulo de la cuchilla y la velocidad del sustrato con los dominios de las películas [14].

La última variable independiente analizada por los autores fue el espesor de la película delgada, la relación de este variable con la velocidad del sustrato y la fracción volumétrica se puede observar en la Figura 2.53, en donde, de la misma forma, las películas obtenidas se realizaron con un ángulo de la cuchilla de $\alpha = 25^\circ$ y la distancia entre el sustrato y la cuchilla de $d = 200 \mu\text{m}$. A partir de la gráfica puede notarse que el espesor se incrementa a medida que la fracción volumétrica de la solución también se incrementa. Además, un incremento en la velocidad del sustrato por encima de $250 \mu\text{m/s}$ también genera películas con espesor más grueso. Esto se debe según los autores a que a velocidades altas, una mayor cantidad de líquido es jalado desde debajo de la cuchilla, lo que disminuye a velocidades bajas.

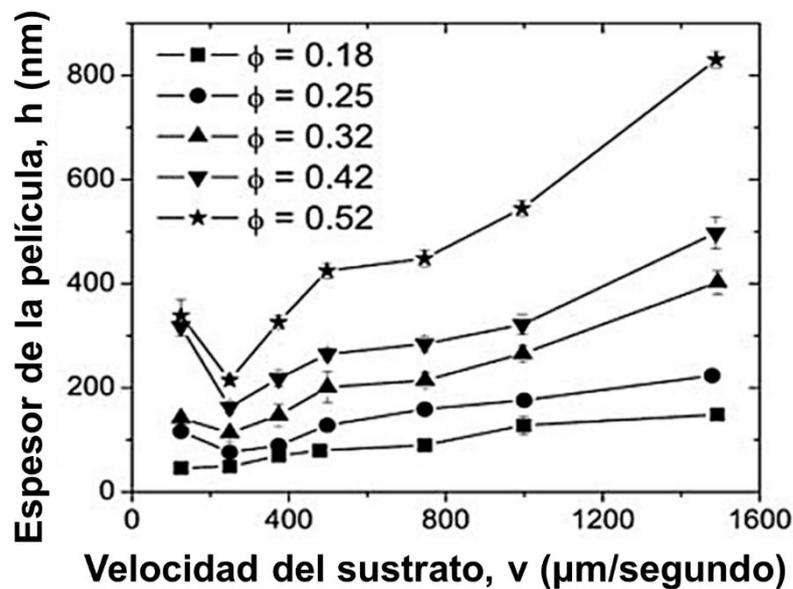


Figura 2.53 Relación del espesor de las películas delgadas con la velocidad del sustrato [14].

En dicho trabajo se analizó el efecto de variar parámetros como el contenido de sólido en la suspensión, la velocidad de desplazamiento del sustrato y el ángulo de la cuchilla con respecto al sustrato, en la morfología de las películas formadas.

Como conclusiones obtuvieron que la morfología de la película obtenida a partir del recubrimiento por flujo se controla principalmente variando la cantidad de sólidos presentes en la solución coloidal. En otras palabras, cuando la suspensión coloidal contenía una alta fracción volumétrica, las partículas se orientaron en la dirección del flujo, mientras que un bajo contenido de sólidos en la solución promueve la formación de dominios de nanopartículas con orientación uniforme.

Por otra parte, descubrieron que con altas velocidades en el desplazamiento del sustrato y con un ángulo de la cuchilla con respecto del sustrato de alrededor de 40° se provoca la alineación de las partículas en la dirección del flujo.

En otra investigación, se desarrolló un método de recubrimiento por flujo simple y de bajo costo para la preparación de electrodos de red metálica transparentes y flexibles usando nanopartículas de plata [124]. El procedimiento consta únicamente de dos pasos, primero se realizó un patrón y el sinterizado de las líneas horizontales de nanopartículas de plata, y el segundo fue la realización del patrón y el sinterizado de las líneas longitudinales de las mismas nanopartículas.

El ancho de la red se controló fácilmente al variar la concentración de la solución de nanopartículas de plata y el espaciamiento de la red se controló variando la distancia movida entre paradas intermitentes.

En la Figura 2.54 se muestra el equipo de recubrimiento por flujo que desarrollaron en este trabajo, que consiste de una cuchilla polimérica, una solución de nanopartículas de plata y un sustrato de naftalato de polietileno (PEN). Con el movimiento del sustrato se obtienen las líneas de nanopartículas de plata mediante el proceso de recubrimiento por flujo. En este trabajo, el espaciamiento entre las líneas de nanopartículas generadas se controló mediante la variación de la concentración del sustrato y de la distancia movida entre paradas intermitentes.

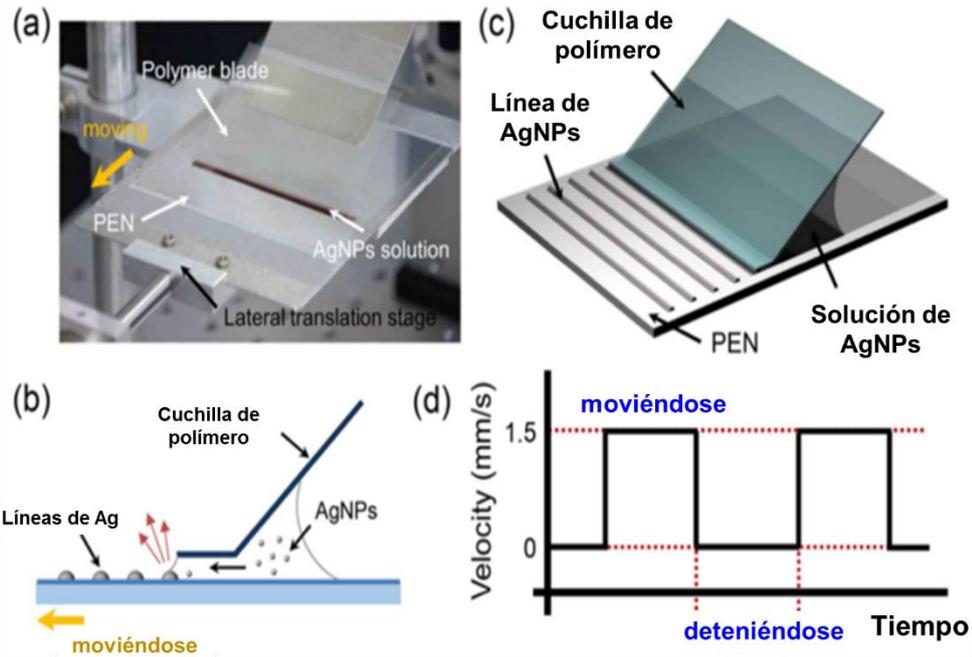


Figura 2.54 (a) Equipo de recubrimiento por flujo desarrollado, (b) esquema de la formación de líneas de nanopartículas de plata, (c) diagrama del proceso de recubrimiento por flujo, (d) Velocidad de la traslación lineal como función del tiempo [124].

Los electrodos de red de plata resultantes fueron empleados exitosamente para preparar un nano generador piezoeléctrico flexible y dicho dispositivo mostró buen desempeño.

En otro trabajo de investigación se reportó la formación de patrones de líneas de nanopartículas de CdSe (puntos cuánticos) sobre un sustrato, donde se destaca la habilidad de controlar los ensamblajes de las nanopartículas, con alturas nanométricas, anchos sub-micrométricos a micrométricos y longitudes de centímetros [125].

El equipo de recubrimiento por flujo utilizado para obtener los patrones antes mencionados se presenta en la Figura 2.55a. De manera similar a otros equipos que utilizan este tipo de técnica, cuenta con una cuchilla unida a un soporte vertical, la cual se encuentra posicionada sobre un sustrato plano a una distancia fija. La solución se sitúa entre la cuchilla y el sustrato. Una plataforma motorizada permite el control del movimiento lineal del sustrato.

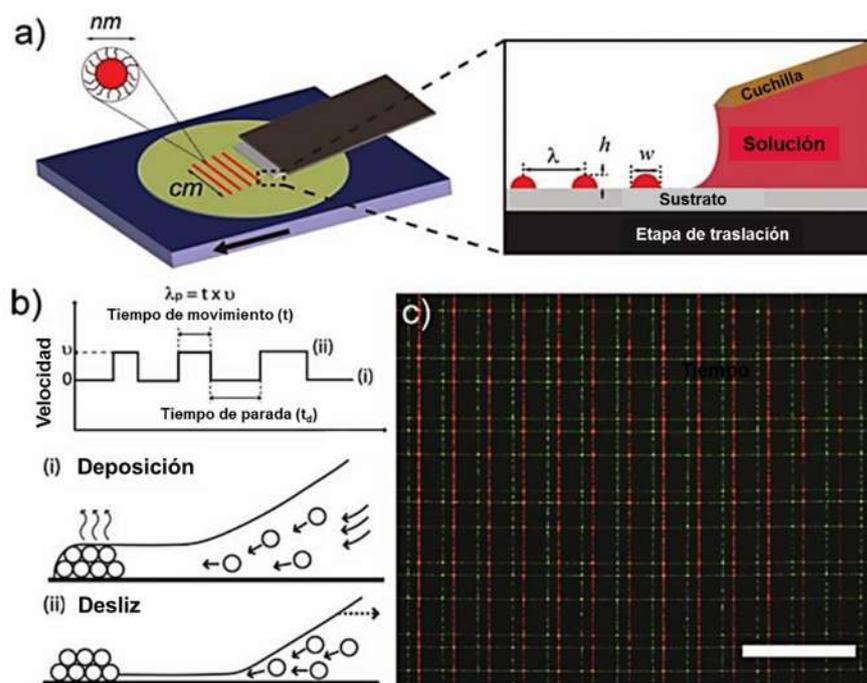


Figura 2.55 (a) Diagrama esquemático del equipo de recubrimiento por flujo para generar patrones de CdSe, (b) Perfil de velocidades del soporte del sustrato, (c) Imagen de microscopía fluorescente de los patrones en red [125].

El patrón de líneas o rayas fue conseguido programando tiempos de detenimiento (t_p) y distancias (λ_p) a una velocidad fija (v). Cuando la solución de nanopartículas es atrapada entre la cuchilla y el sustrato por fuerzas capilares, se presenta una migración y deposición de las nanopartículas sobre la línea de contacto, las cuales permanecen en el sustrato después de la evaporación del solvente, esto se muestra esquematizado en la Figura 2.55b-i. Posteriormente se realiza la etapa de desplazamiento de la plataforma con el sustrato, en la que el ángulo de contacto es disminuido a tal grado que las fuerzas de capilaridad exceden la fuerza de fijación, esta etapa se observa en la Figura 2.55b-ii. La realización de las dos etapas (detenimiento y movimiento de la plataforma del sustrato) con parámetros establecidos, es lo que permite la obtención de un espaciamiento controlable entre líneas de nanopartículas.

En la Figura 2.55c se presenta un patrón más complejo obtenido mediante dos procesos de recubrimiento por flujo, uno con puntos cuánticos verdes de 3 nm de diámetro y otro después de rotar la plataforma 90 grados y con puntos cuánticos rojos de 6 nm de diámetro, obteniéndose así patrones en red. El autor menciona que este tipo de patrones podría ser útil para el entendimiento de los efectos electromagnéticos de los efectos de acoplamiento entre

estructuras de puntos cuánticos.

Para el análisis de la morfología de las líneas de puntos cuánticos, los autores observaron las muestras empleando un Microscopio de Fuerza Atómica, obteniendo imágenes como las mostradas en la Figura 2.56. La primera imagen muestra la manera en que se superpusieron las líneas de puntos cuánticos obtenidas mediante dos procedimientos de recubrimiento por flujo para obtener líneas cruzadas. Cabe destacar que las líneas no se deforman ni se rompen, lo que confirma la adaptabilidad de este método de deposición para obtener productos con más de una capa. Por otra parte, en la imagen de la derecha se puede distinguir el espaciamiento entre líneas de material, el cual es obtenido mediante la programación del movimiento de la plataforma con el sustrato.

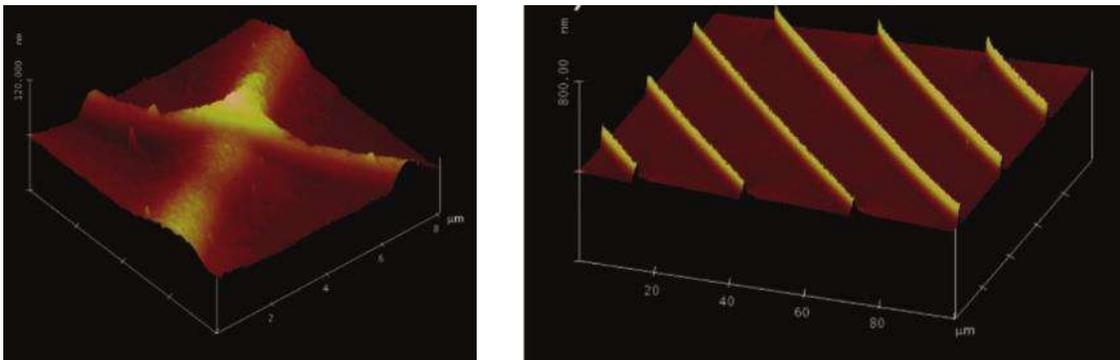


Figura 2.56 Imágenes obtenidas con el Microscopio de Fuerza Atómica: líneas de puntos cuánticos de CdSe superpuestas (izquierda), espaciamiento entre las líneas de nanopartículas (derecha) [125].

En el mismo trabajo de investigación, se fabricaron además estructuras de puntos cuánticos robustas en formas de listón y de cuerdas, las cuales resultaron ser excepcionalmente largas y flexibles. Para obtenerlas, se depositaron líneas sobre un sustrato de silicón que contenía una capa de óxido de sacrificio (250 nm de espesor) mediante recubrimiento por flujo. Posteriormente a la deposición de las líneas o rayas, se realizó una inmersión del sustrato en ácido fluorhídrico, lo que liberó las líneas de material, dejando así líneas de puntos cuánticos flotando libremente en la solución.

En la Figura 2.57 se pueden observar cuatro imágenes de las líneas de puntos cuánticos en formas de listón obtenidas con microscopía de fluorescencia. La Figura 2.57a muestra las líneas flotantes al borde de una gota de solución de ácido fluorhídrico, lo que según los

autores refleja la flexibilidad y la fuerza mecánica de las líneas de puntos cuánticos. En la Figura 2.57b se puede apreciar la longitud de una sola línea de puntos cuánticos y en la Figura 2.57c se encuentran las líneas de puntos cuánticos en grupo, cabe destacar que estas líneas tienen un espaciamiento entre ellas. Por otra parte, en la Figura 2.57d se puede notar un arreglo diferente, en donde se agrupan los puntos cuánticos de poliestireno para formar una estructura de cuerdas y se pueden destacar las curvas y dobleces pronunciados, lo que es un indicio de las notables propiedades mecánicas de las estructuras flotantes.

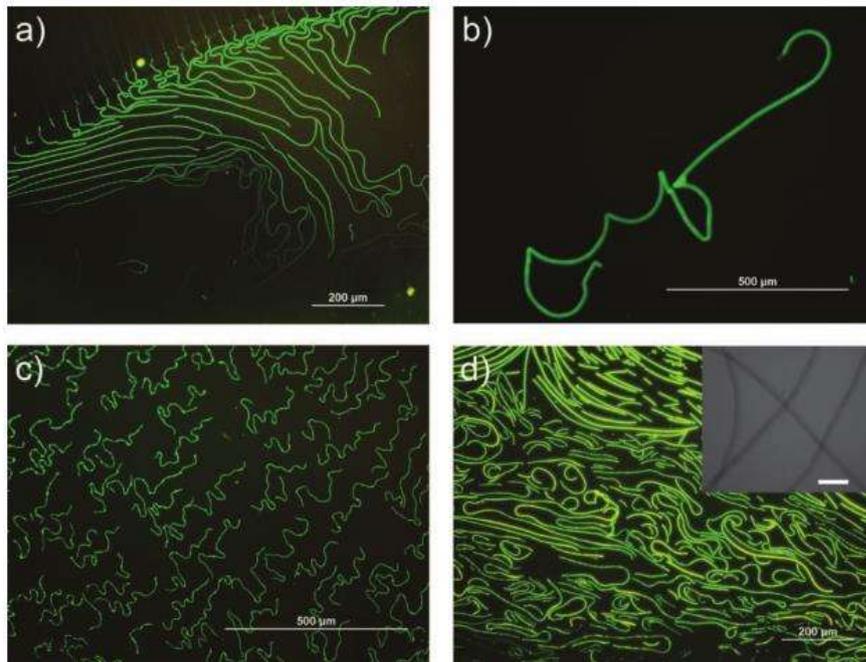


Figura 2.57 Imágenes del microscopio de fluorescencia de líneas de puntos cuánticos de CdSe: (a) líneas flotantes al borde una gota de solución de ácido fluorhídrico, (b) línea individual, (c) líneas de puntos cuánticos de poliestireno (d) estructura de cuerdas de puntos cuánticos de poliestireno [125].

2.7 Evaluación de las Propiedades de los Nanocompuestos grafeno/TiO₂

2.7.1 Definición y fundamentos de la Banda prohibida

Se le llama banda prohibida o band gap de un material a la diferencia de energía entre el límite superior de la banda de valencia y el límite inferior de la banda de conducción (Figura 2.58). Esta energía es la que requieren los electrones para poder pasar de la banda de valencia a la de conducción [126]. Para los materiales aislantes, el valor de banda prohibida es mayor a

5 eV, mientras que para los semiconductores, la banda prohibida es menor que 5 eV y los materiales conductores no tienen banda prohibida. Las propiedades de un material semiconductor sólido dependen en gran medida de su valor de banda prohibida.

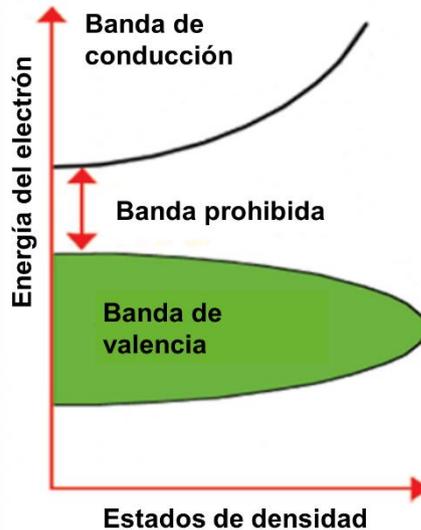


Figura 2.58 Diagrama esquemático de las bandas de conducción, prohibida y de valencia [126].

Los electrones en un sólido semiconductor ocupan bandas de energías “permitidas” separadas por bandas de energía “prohibidas” (Figura 2.59) y existen dos tipos de transiciones de banda a banda:

- Transiciones directas (permitidas), que ocurren cuando no es necesaria la participación de un fonón para conservar el momento. Además de transiciones directas (prohibidas) que toman en cuenta el momento de los fotones.
- Transiciones indirectas, que ocurren cuando por lo menos un fonón participa en la absorción o emisión de un fonón para conservar el momento [127].

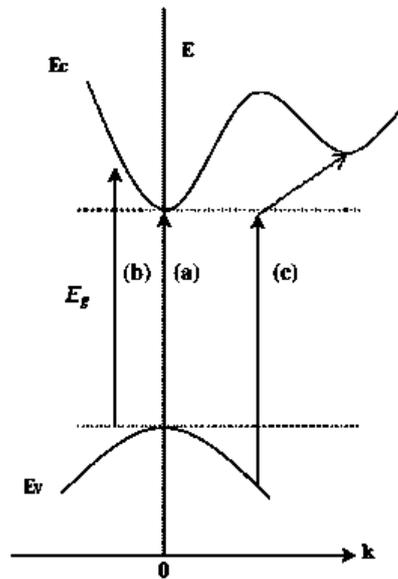


Figura 2.59 Esquema representativo de la transición de banda: transición permitida (a), banda prohibida directa (b) y banda prohibida indirecta (c) [127].

Los métodos ópticos son ampliamente utilizados para determinar el valor de energía de banda prohibida de los materiales semiconductores sólidos. Entre los métodos ópticos destaca la espectroscopía de reflectancia difusa, que proporciona información acerca de las transiciones electrónicas de los diferentes orbitales de un sólido a partir de los espectros de absorción. La excitación óptica de los electrones desde la banda de valencia hasta la banda de conducción se muestra como un incremento en la absorción a una determinada longitud de onda. Considerando además que los semiconductores tienen una caída exponencial simple en sus curvas de absorción, puede determinarse el valor de energía de banda prohibida tomando la sección lineal de un espectro de reflectancia difusa extrapolando esta porción lineal con el eje de la longitud de onda [127].

Para determinar el valor de energía de banda prohibida (E_g) se utilizan diferentes métodos, por ejemplo el método de Kubelka-Munk, que está basado en la siguiente ecuación:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (2.2)$$

Donde R es la reflectancia y $F(R)$ es proporcional al coeficiente de extinción (α). Una versión modificada de la ecuación de Kubelka-Munk puede ser obtenida multiplicando $F(R)$ por $h\nu$,

usando el coeficiente “ n ” correspondiente a la transición electrónica como se muestra a continuación:

$$(F(R) * hv)^n \quad (2.3)$$

Si se grafica esta ecuación como función de la energía en eV, puede obtenerse el valor de energía de banda prohibida para partículas de un material semiconductor.

Otro método complementario para calcular la banda prohibida de una muestra a partir de la ecuación de Kubelka-Munk, es el de graficar $F(R)$ contra hv , de tal manera que se obtenga una gráfica $(F(R) hv)^{1/2}$ contra hv . A esta manera de calcular la banda prohibida se le conoce como el método Tauc [128]. La ecuación para calcular hv , que es la energía del fotón, se presenta a continuación:

$$hv = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \text{ eV} \quad (2.4)$$

En esta ecuación, λ es la longitud de onda en nanómetros, h es la constante de Planck (6.626×10^{-34} J-s) y “ hc ” es la velocidad de la luz (3×10^8 m / s).

El valor de hv extrapolado a $\alpha = 0$, donde α es el coeficiente de absorción, proporciona una energía de absorción, que corresponde a un valor de energía de banda prohibida. La aplicación de la ecuación de Kubelka-Munk para la obtención de la banda prohibida puede observarse en la gráfica de Tauc de la Figura 2.60, en donde se obtuvieron espectros de reflectancia difusa de titania comercial (P25) y de nanocompuestos de óxido de grafeno reducido obtenidos mediante el método hidrotermal [86]. Los autores utilizaron diferentes proporciones de P25/rGO, específicamente: 1/0.3, 1/0.2, 1/0.1 y 1/0.05. Como puede observarse en los espectros de reflectancia difusa de las muestras, cuando se agrega rGO al P25 se incrementa la absorbancia de la muestra. Por otra parte, en lo que se refiere a la banda prohibida, a medida que se incrementa la cantidad de óxido de grafeno reducido en los nanocompuestos, disminuye el valor de banda prohibida, indicando que la interacción entre el rGO y la titania comercial aumenta cuando la relación de masa de P25/rGO cambia de 1/0.05 a 1/0.3.

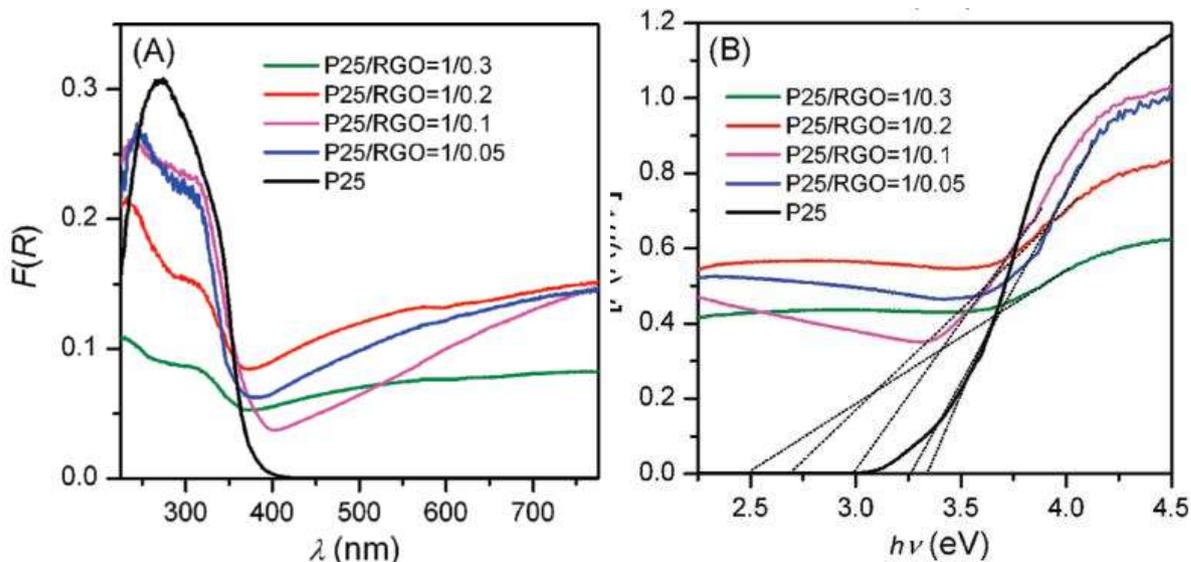


Figura 2.60 Espectros de UV de reflectancia difusa del P25 y nanocompuestos rGO/TiO₂ (a) y gráfica de la función Kubelka-Munk transformada contra la energía de la luz (b) [86].

2.7.2 Relación entre el tamaño de partícula y el valor de banda prohibida en el TiO₂.

Es un hecho conocido que la banda prohibida de los semiconductores es dependiente del tamaño de partícula. De manera general, la banda prohibida se incrementa cuando disminuye el tamaño de partícula debido a que se añaden una menor cantidad de orbitales a los posibles estados de energía de la partícula y por lo tanto, la absorción ocurrirá a energías mayores, por lo que se deberá observar un cambio hacia longitudes de onda más cortas [129]. Sin embargo esta relación entre ambas variables no siempre se cumple.

En la Figura 2.61 (izquierda) se presenta la gráfica de Tauc utilizada para el cálculo de la banda prohibida de varias muestras de titanio. Dichas muestras se sintetizaron con el método de deposición química de vapor metal-orgánica [130]. El tamaño de partícula de las muestras de titanio fue controlado mediante el control del flujo del precursor O₂ y la presión del sistema. El diámetro de las partículas varió entre 12 y 29 nm. Los valores de banda prohibida para las muestras A3.8, A4.9, A5.7, A17, A20, A23, y A29 fueron 3.289, 3.251, 3.275, 3.173, 3.179, 3.224, y 3.239 eV respectivamente. Es importante mencionar que el número que acompaña a la letra A, corresponde al tamaño de partícula medido según la simbología

utilizada por los autores. En la Figura 2.61 (derecha), en donde se muestra la relación que existe entre la banda prohibida y el tamaño de partícula de las diferentes muestras de titanía, se observa que el valor de banda prohibida disminuyó a un valor mínimo con la disminución del tamaño de partícula a partir de 29 nm, este tamaño crítico es de alrededor de 5 nm y cuando las partículas presentaron un tamaño menor a 5 nm, la banda prohibida se incrementó. Según los autores, este fenómeno se debe a que los defectos de las partículas de mayor tamaño inducen la deslocalización de los orbitales moleculares en el borde de la banda de conducción y crean trampas superficiales y profundas en la energía electrónica, causando con esto el corrimiento al rojo de los espectros de absorción. En cambio, cuando el tamaño de cristalito disminuyó por debajo del tamaño correspondiente a la banda prohibida mínima, las trampas superficiales cambian a un nivel energético más alto, lo que resulta en un incremento en la banda prohibida.

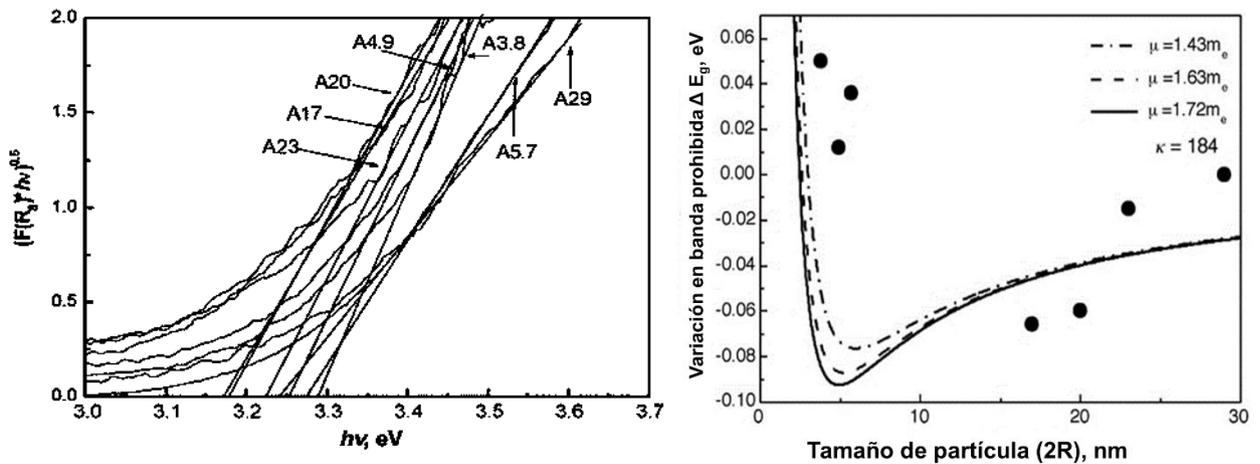


Figura 2.61 Gráfica Tauc de las muestras de TiO₂ (izquierda) y banda prohibida contra tamaño de partícula de TiO₂ (derecha) [130].

Otro ejemplo de cómo la banda prohibida no disminuye proporcionalmente con el aumento en el tamaño de partícula se presenta en un trabajo en donde se determinaron los valores de banda prohibida de muestras de titanía con diferentes tamaños de partícula mediante el método de Kubelka-Munk y la gráfica de Tauc [131]. Las muestras se sintetizaron usando un método alcalino-hidrotermal modificado, mezclando titanía-anatasa de Sigma Aldrich, agua desionizada e hidróxido de sodio (NaOH) en una autoclave y calentando a 180 °C por diferentes tiempos (0 - 48 h) para controlar el tamaño de partícula. Las muestras se nombraron según el tiempo de tratamiento hidrotermal como TiO₂, TiO₂ - 3, TiO₂ - 12, TiO₂ -24 y TiO₂ -

48, además el tamaño de partícula de las diferentes muestras fue calculado mediante la ecuación de Scherrer, resultando: 12.96, 7.92, 3.94, 3.44, y 3.04 nm, respectivamente. El espectro de reflectancia difusa de las muestras de titania se muestra en la Figura 2.62 (izquierda), y puede notarse que la titania sin tratamiento absorbe en la región ultravioleta y el borde de absorción se encuentra en 400 nm. La titania con tratamiento hidrotérmal exhibe una aumentada absorción en la región entre 200 y 800 nm. Las bandas prohibidas calculadas de las muestras se muestran en la Figura 2.62 (derecha) y son 3.27, 3.26, 3.16, 3.42 y 3.09 eV, siguiendo el orden previamente mencionado. El incremento en la absorción de luz visible puede atribuirse según los autores a las vacancias superficiales de oxígeno y Ti^{3+} , que a su vez provocan la reducción en la banda prohibida. Entre las diferentes muestras, el TiO_2 - 48 presentó el menor valor de banda prohibida y el tamaño de partícula más pequeño, mientras que la muestra con mayor tamaño de partícula (12.96 nm), que es la de TiO_2 sin tratamiento hidrotérmal, tuvo una banda prohibida de 3.27, y el mayor valor de banda prohibida lo presentó la muestra TiO_2 - 24 con un tamaño de partícula de 3.44 nm.

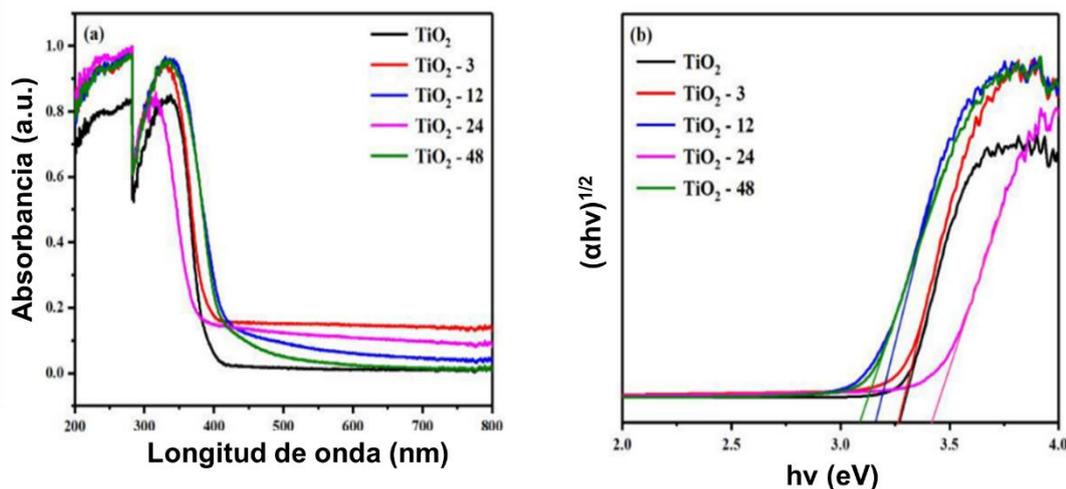


Figura 2.62 Espectros de UV de reflectancia difusa (a) y gráfica de Tauc (b) de las muestras de TiO_2 [131].

2.7.3 Degradación de compuestos por fotocatalisis

La fotocatalisis es una ciencia que estudia catalizadores que se utilizan para acelerar las reacciones químicas que requieren o involucran luz. Un fotocatalizador se define como un material capaz de absorber luz, produciendo pares electrón-hueco que permiten transformaciones químicas de los participantes de la reacción y regeneran su composición

química después de cada ciclo de dichas interacciones [132]. Los factores importantes de un fotocatalizador en un sistema fotocatalítico son la banda prohibida, la morfología, alta área de superficie, estabilidad y capacidad de reutilización.

La degradación de contaminantes por fotocatálisis se realiza generalmente en agua, convirtiendo dichos contaminantes en sustancias no tóxicas. Para la medición de la capacidad fotocatalizadora de un material se suele realizar la degradación de moléculas orgánicas como el azul de metileno o el naranja de metilo en una solución con dicho compuesto orgánico y la sustancia de la que se quiere determinar su capacidad fotocatalítica. Esto se realiza bajo luz ultravioleta, solar, o solar simulada durante determinado tiempo. Posteriormente se mide la absorción en diferentes longitudes de onda con un equipo de espectrofotometría de luz UV-vis de la solución antes de añadir la sustancia a analizar y después de realizada la irradiación durante cierto tiempo.

2.7.3.1 Degradación de compuestos por grafeno

Se ha demostrado que algunos de los factores que incrementan la eficiencia fotocatalítica en la degradación de contaminantes del agua y del aire son: el área superficial, tamaño y morfología de partícula, cristalinidad, estructuras de fase y facetas expuestas [133]. En consecuencia, se han buscado diferentes maneras de incrementar la eficiencia de los semiconductores en la descomposición de contaminantes.

El grafeno en particular, es considerado como un material prometedor para aplicaciones de fotocatálisis debido a sus propiedades electrónicas extraordinarias que provienen de su estructura cristalina bidimensional [133]. La matriz hexagonal del grafeno provee una plataforma versátil para acoplarse con varios semiconductores nano-estructurados para formar nanocompuestos con aplicaciones en fotocatálisis. El grafeno conductor inhibe la agregación y crecimiento de nano-estructuras semiconductoras, debido a que cumple las funciones de soporte y sitio de anclaje, provocando una mejora en el área de superficie y en consecuencia, en la actividad fotocatalítica.

Los nanocompuestos de semiconductores con grafeno poseen una alta capacidad de adsorción

de tintes, rango aumentado de absorción de luz, separación y transporte de cargas mejoradas [134]. Algunos ejemplos de la utilización de grafeno en la degradación de compuestos se mencionan a continuación:

En un trabajo se investigó el desempeño de nanocompuestos de Cu_2O -rGO para la fotodegradación de azul de metileno bajo luz visible. Estos nanocompuestos presentaron una fuerte absorción de luz visible y una alta activación para la degradación del azul de metileno [135].

El grafeno ha sido utilizado también en sistemas fotocatalíticos ternarios, cumpliendo la función de puente conductor para integrar los componentes fotocatalizadores, un ejemplo de esto se encuentre en una investigación en donde se degradó naranja de metilo utilizando sistemas fotocatalizadores ternarios con óxido de grafeno, los sistemas fueron $\text{CdS-Al}_2\text{O}_3\text{-GO}$ y CdS-ZnO-GO . Los electrones generados en el CdS fueron transferidos a la banda de conducción del ZnO y se acumularon en el grafeno. El grafeno en este caso evitó la migración de electrones de regreso al CdS y prolongó el tiempo de recombinación [136].

La combinación de grafeno con otro material bidimensional como el nitruro de carbono gráfitico ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) puede extender la absorción de luz y mejorar el transporte de cargas. Estos efectos positivos se producen debido a que la interface entre las dos nano-láminas bidimensionales proveen un espacio confinado para la separación de cargas [137]. Por otra parte, una amplia área interfacial es benéfica para un transporte de cargas eficiente. Un sistema bidimensional posee mayor superficie de contacto y en consecuencia, una menor distancia de difusión para los portadores de carga, así como efectos de acoplamiento electrónicos y físicos más fuertes [138].

En otra investigación, algunos autores reportaron el mecanismo de recombinación de anti-carga del nanocompuesto de óxido de grafeno (GO) y nanobarras de titania en la degradación de azul de metileno bajo luz ultravioleta [139]. Estos autores encontraron que los electrones en las láminas de óxido de grafeno reaccionan con el O_2 absorbido para formar radicales OH y en consecuencia, la eficiente transferencia de carga puede reducir la recombinación de

cargas e incrementar la actividad fotocatalítica de las nanobarras de TiO_2 . En la Figura 2.63 se presenta una ilustración que representa la actividad fotocatalítica de los nanocompuestos GO/TiO_2 en nanobarras. Estos nanocompuestos presentaron una mayor actividad fotocatalítica comparados con compósitos $\text{GO}/\text{P25}$, debido a que la morfología de las nanobarras de titanía permite un mejor contacto entre el grafeno y la titanía, y en consecuencia se produce una transferencia de cargas más eficiente entre las nanobarras de titanía y las láminas de óxido de grafeno. Estos resultados son un ejemplo de cómo la morfología de la titanía y su distribución en el nanocompuesto es un factor importante a considerar.

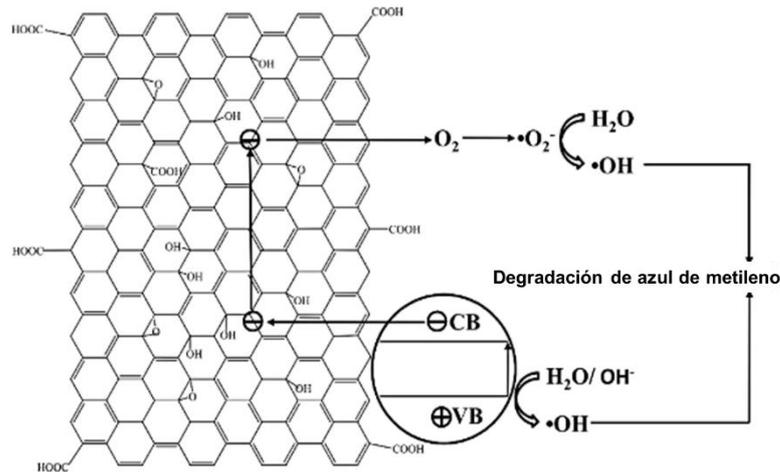


Figura 2.63 Ilustración de la alta actividad fotocatalítica de los nanocompuestos GO/TiO_2 (nanobarras) [139].

2.7.3.2 Degradación de compuestos por TiO_2

Las propiedades fotocatalíticas de la titanía provienen de la formación de portadores de carga foto-generados (pares electrón-hueco). El mecanismo de formación de pares electrón-hueco en una partícula de titanía se muestra en la Figura 2.64. Este fenómeno ocurre cuando la energía del fotón ($h\nu$) es mayor o igual que la energía de la banda prohibida (band gap), que en el caso de la titanía es de 3.2 eV para la fase de anatasa y 3 eV para la fase de rutilo [140]. La longitud de onda de luz que permite alcanzar esa energía del fotón es mayor que 400 nm. La excitación fotónica crea un par electrón-hueco. Los huecos foto-generados en la banda de valencia se difunden a la superficie de la titanía y reaccionan con las moléculas adsorbidas de agua formando radicales hidroxilo (OH^\bullet). Los huecos foto-generados y los radicales de hidroxilo oxidan moléculas orgánicas cercanas a la superficie de la titanía y al mismo tiempo,

electrones en la banda de conducción participan en procesos de reducción, reaccionando con moléculas de oxígeno en el aire para producir radicales (O_2^-).

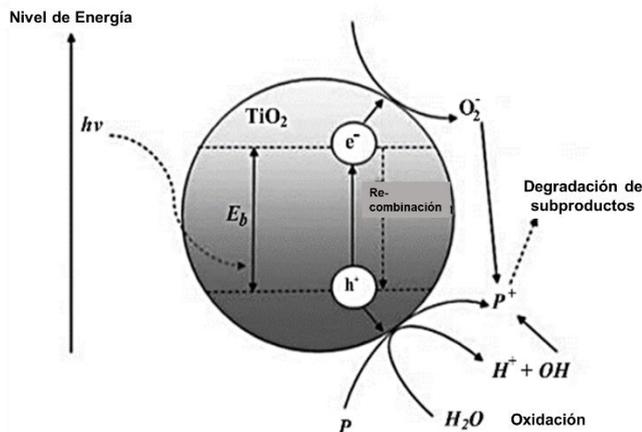


Figura 2.64 Mecanismo de formación de pares electrón-hueco en una partícula de TiO_2 en la presencia de un contaminante [140].

Entre los factores que afectan el desempeño fotocatalítico en la titania se encuentra el tamaño de partícula, el área superficial específica, el volumen y estructura de poro, la fase cristalina, las facetas superficiales expuestas y la morfología [141]. La nano-estructura de la titania en particular, ha sido un factor muy estudiado en las últimas décadas. En la Figura 2.65 se muestra un esquema con las diferentes nano-estructuras de la titania y sus propiedades.

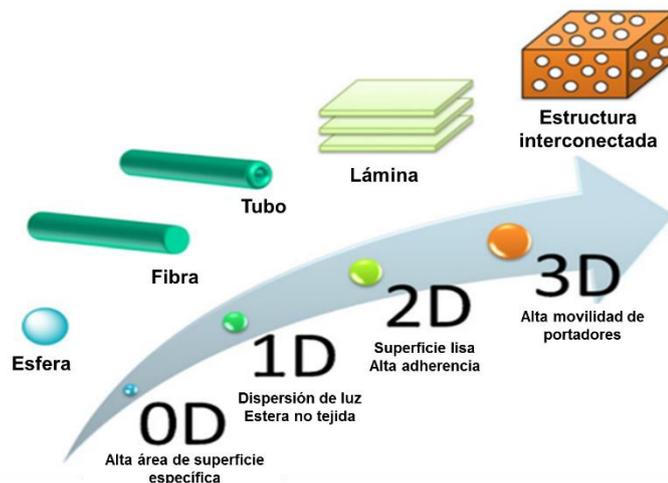


Figura 2.65 Esquema de nano-estructuras de titania y sus propiedades [141].

Las nanoesferas poseen una alta área de superficie, que genera una mayor velocidad en la descomposición fotocatalítica de contaminantes orgánicos. Además, estas estructuras tienen un alto volumen y tamaño de poro, lo que también contribuye a incrementar el área de

superficie accesible y la velocidad de transferencia de masa para la adsorción de dichos contaminantes. En consecuencia, estas propiedades mejoran el desempeño fotocatalítico. Estas esferas son preparadas típicamente a partir de un alcóxido de titanio, como tetraisopropóxido de titanio o tetrabutóxido de titanio, en presencia de un polímero para proveer una estructura porosa y generalmente con la adición de un ácido para acelerar la reacción [142]. Adicionalmente, las nanoesferas de titania pueden recibir un tratamiento hidrotermal para producir estructuras jerárquicas o porosas [141].

Se encuentran además los materiales de TiO_2 con estructura de una sola dimensión, como son los nanotubos y las nanofibras, que poseen una relación más alta de superficie-volumen y en consecuencia permite la reducción de la velocidad de recombinación de pares electrón-hueco e incrementa la transferencia de cargas interfacial, generando efectos positivos en las reacciones fotocatalíticas. Las nanofibras de titania se preparan generalmente mediante la técnica de electrospinning de una mezcla de un alcóxido de titanio y un polímero. El diámetro de estas fibras puede controlarse mediante la variación de parámetros como la relación volumétrica entre el polímero y el alcóxido de titanio o la fuerza del campo eléctrico. Por otra parte, en los nanotubos de titania, la morfología y la longitud de los nanotubos afectan su desempeño fotocatalítico [141]. Por ejemplo, en un trabajo se prepararon arreglos de nanotubos de titania (Figura 2.66) mediante anodización y una mezcla de fluoruro de amonio, formamida y agua cumpliendo la función de electrolito [143]. Se observó una mejora en el desempeño fotocatalítico en la descomposición de acetaldehído comparada con una película de P25 ocasionada por el alta área de superficie en los nanotubos de titania.

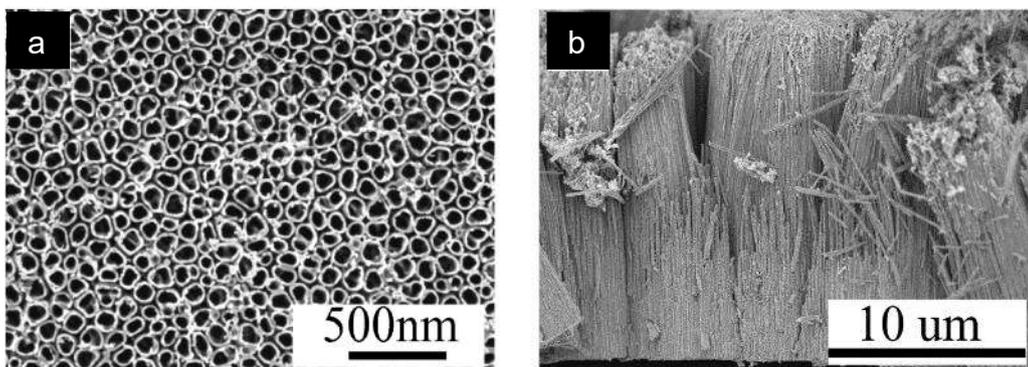


Figura 2.66 Arreglos de nanotubos de titania [143].

Las nanoláminas de titania son superficies sólidas con una alta relación de aspecto y con un espesor de entre 1 y 10 nm. Esta morfología conlleva una excelente adhesión a sustratos y super-hidrofilicidad, lo que mejora el desempeño fotocatalítico. Estas nanoláminas se producen generalmente mediante un proceso hidrotermal alcalino usando polvo de titania como precursor o a partir de hidratos de titanato protónico, seguido de un proceso de calcinación o de reacciones solvotermales o hidrotermales [141]. Las nanoláminas de titania han sido evaluadas en la descomposición de moléculas orgánicas, por ejemplo, en una investigación se fabricaron películas nano-estructuradas de titania a partir de nanoláminas de titania y se evaluó su capacidad fotocatalítica para la descomposición de azul de metileno y 2-propanol [144]. Se observó una lenta degradación del 2-propanol y de azul de metileno bajo luz ultravioleta, sin embargo, se presentó una propiedad foto-inducida de hidrofilicidad alta.

Las estructuras tridimensionales son estructuras interconectadas jerárquicas con poros que tienen potencialmente una relación de superficie-volumen elevada, lo que provee vías de difusión eficientes para los contaminantes orgánicos, provocando purificación, separación y almacenamiento eficientes. Como ejemplo de este tipo de estructuras de titania se encuentra un trabajo en donde se reportó titania macro/mesoporosa similar a una esponja, la cual fue preparada a partir de tetrabutoóxido de titanio, seguido de un tratamiento hidrotermal [145]. El tiempo de reacción hidrotermal permitió controlar parámetros estructurales como el tamaño y volumen de poro, área superficial específica y cristalinidad. La capacidad fotocatalítica de este material fue superior a la del P25 en la descomposición de acetona.

La titania también ha sido utilizada para degradar compuestos orgánicos en compósitos. Por ejemplo, en una investigación se modificó la superficie de nanopartículas de titania para incrementar el desempeño fotocatalítico. Los autores sintetizaron nanopartículas de hidróxido de metal/TiO₂ por medio de una simple ruta acuosa de precipitación a baja de temperatura y la habilidad de fotocatalítica de los nanocompósitos fue medida mediante la degradación de naranja de metilo. Los resultados mostraron que el desempeño fotocatalítico de la titania modificada es 5 veces mayor que la titania sin modificación [146].

2.7.3.3 Degradación de compuestos por nanocompuestos grafeno/TiO₂

La adición de grafeno a la titania en los compósitos grafeno/TiO₂ permite mejorar sus propiedades fotocatalíticas, lo que ha sido demostrado en diversas investigaciones en donde se aplican este tipo de nanocompuestos en la degradación de compuestos orgánicos. Como ejemplo se encuentran distintas investigaciones: en un trabajo, se sintetizó óxido de grafeno (GO) empleando el método Hummers y se obtuvieron compósitos de GO/ TiO₂ mediante el mezclado sencillo y posterior sonicación. Se utilizó titania comercial (P25) y diferentes cantidades de óxido de grafeno (1, 1.4, 2.9, 3.3 y 6% en peso) [147]. En la Figura 2.67 se muestran las propiedades ópticas de los compósitos de GO/TiO₂ obtenidas a partir de la caracterización con la técnica de Espectroscopía ultravioleta-visible por reflectancia difusa. Los diferentes compósitos presentaron una mayor absorción de luz que la titania comercial, en particular en la región visible del espectro (Figura 2.67a). También es importante destacar, que a medida que se incrementa el contenido de óxido de grafeno en los compósitos, la absorción de luz también aumenta. Las bandas prohibidas de las diferentes muestras fueron estimadas mediante la gráfica de la función Kubelka-Munk contra la energía de la luz (Figura 2.67b). La banda prohibida de la titania comercial resultó ser la más alta, con un valor de 3.14 eV, mientras que los valores de banda prohibida de los compósitos se encuentran entre 2.54 y 2.88 eV. De manera similar a la absorción de luz, la banda prohibida también se ve afectada por la cantidad de óxido de grafeno en los compósitos. Las muestras con mayor contenido de óxido de grafeno, tienen un valor de banda prohibida menor. La banda prohibida más baja (2.54 eV) corresponde al compósito con una cantidad relativa de grafeno de 6% en peso. Los autores atribuyen esta disminución en la banda prohibida de los compósitos a los enlaces Ti-O-C. A medida que se incrementa el contenido de óxido de grafeno en los compósitos, una mayor cantidad de grupos oxigenados en la superficie están disponibles y se pueden asociar a las partículas de la titania comercial.

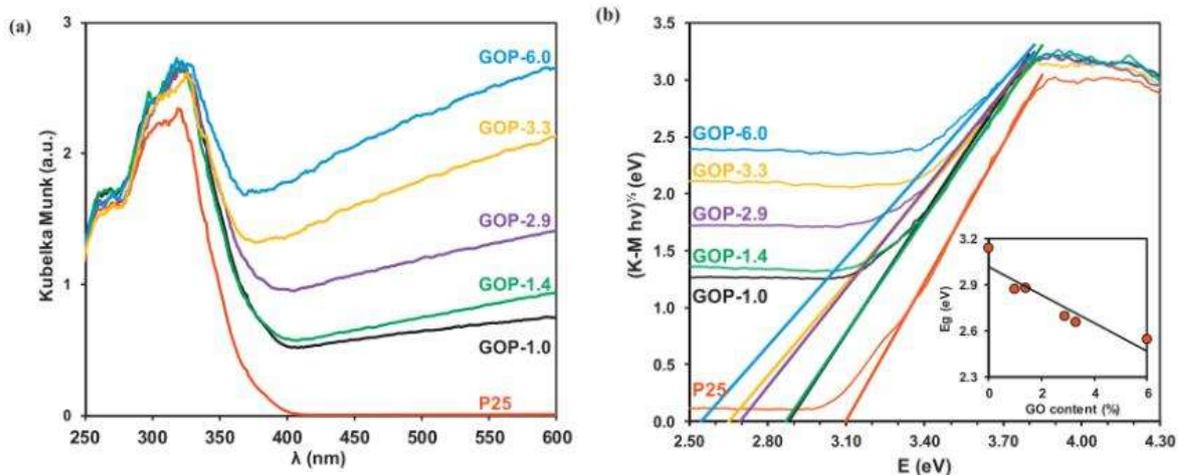


Figura 2.67 Espectros de UV-vis de reflectancia difusa del P25 y nanocompuestos GO/TiO₂ (a) y gráfica de Kubelka-Munk transformado en función de la energía de la luz (b) [147].

Los nanocompuestos de GO/TiO₂ también fueron evaluados en su capacidad de degradar un compuesto orgánico (naranja de metilo). En la Figura 2.68 se presenta la gráfica resultante de la evaluación de la degradación del naranja de metilo utilizando las diferentes muestras como catalizadores. La eficiencia fotocatalítica de las muestras presentó el siguiente orden: GOP-1.4 > GOP-1.0 > GOP-2.9 > GOP-3.3 > GOP-6.0 > titania comercial P25. Resulta evidente en la gráfica que todos los compósitos GO/TiO₂ presentaron una mejora en la actividad fotocatalítica con respecto a la titania comercial. Además, el compósito con contenido de óxido de grafeno de 1.4% presentó la mayor eficiencia fotocatalítica, y el compósito con 6% de GO, que posee el valor de banda prohibida más bajo (2.54 eV), presentó la eficiencia más baja.

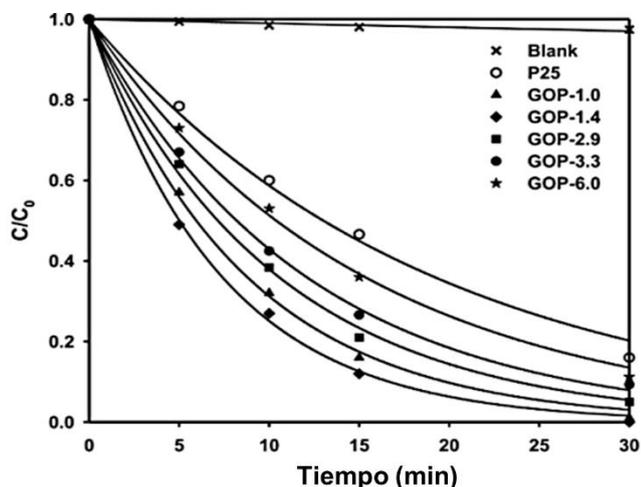


Figura 2.68 Degradación fotocatalítica de naranja de metilo bajo luz ultravioleta-visible empleando P25 y nanocompuestos GO/TiO₂ como catalizadores [147].

En otro trabajo se realizó una síntesis de un compuesto grafeno-TiO₂ por medio de una reacción solvotermal, empleando óxido de grafito obtenido a partir del Método Hummers modificado y titanato de tetrabutilo como precursores. La morfología de los compósitos que obtuvieron se muestra en la Figura 2.69. Como puede verse en la Figura 2.69a, las láminas de grafeno están cubiertas en gran medida por una capa de TiO₂, sin embargo, puede distinguirse con claridad el perfil de una partícula individual de titania. En la Figura 2.69c puede observarse claramente la presencia de grafeno debajo de la capa de titania. Por otra parte en la Figura 2.69d se muestra la bien definida cristalinidad de la titania, con un espaciamiento entre celdas de 0.352 nm, que corresponde a los planos (101) de anatasa.

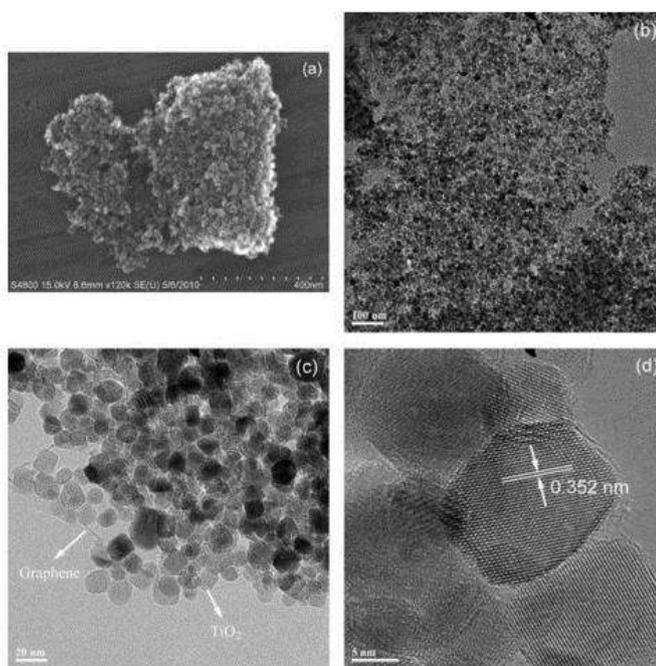


Figura 2.69 Imágenes de compósitos grafeno/TiO₂:(a) MEB, (b y c) MET y (d) MET de alta resolución.

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 [10]. La Figura 2.70 muestra la variación de la concentración del azul de metileno con el tiempo, cuando se agregan diferentes muestras a la solución bajo irradiación de luz solar simulada. Como se puede observar, la titania pura es la que presenta mayor concentración de azul de metileno, mientras que el P25 y el compuesto grafeno-titanio tratado 4 horas en una

reacción solvotermal presentan una concentración similar. Por último, el compuesto grafeno-titania obtenido de una reacción solvotermal de 8 horas de duración presenta la mayor disminución de la concentración del azul de metileno con respecto al tiempo. En conclusión, el compuesto obtenido después de 8 horas de tratamiento solvotermal presenta una mejora considerable en su capacidad de fotocatalisis bajo luz solar simulada, con respecto al P25 y al compuesto que se trató durante 4 horas.

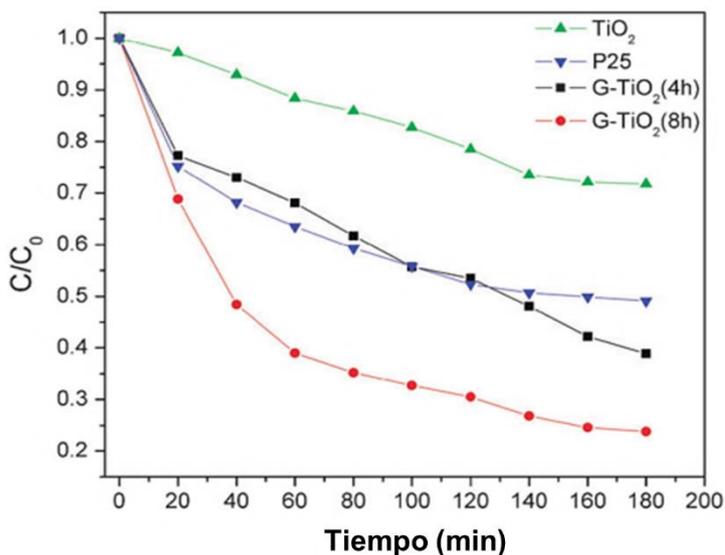


Figura 2.70 Fotodegradación del azul de metileno por TiO₂ puro, P25 y los compósitos grafeno-titania con tiempos de reacción de 4 y 8 horas bajo irradiación de luz solar simulada.

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 [86].

De los métodos empleados, el compuesto 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 compuesto de P25-rGO es más efectivo para la evolución del H₂ que el P25 de forma individual e incluso más efectivo que el compuesto de P25-nanotubos de carbono.

2.7.3.4 Cantidad óptima de grafeno en compósitos grafeno/TiO₂ grafeno para aplicaciones en fotocatalisis

Un factor muy importante a considerar en los nanocompósitos de grafeno/TiO₂ es la relación de cantidades entre las fases de grafeno y titania, ya que de esta proporción dependen las propiedades del nanocompósito, a continuación se presentan algunos antecedentes en la literatura en donde se investigaron las proporciones que permiten mejorar las propiedades fotocatalíticas en los compósitos grafeno/titania:

En un trabajo en donde se sintetizó un compósito óxido de grafeno reducido (rGO)/titania, se encontró que las condiciones óptimas para la degradación de ácido tereftálico (TPA) fueron un contenido de óxido de grafeno de 0.48 % en peso, una relación de EtOH/agua de 51.49 % en volumen, 19 horas de reacción [148]. Los factores que más contribuyeron a la mejora en las propiedades fotocatalíticas fueron la reducción del GO, el enlace entre la titania y el grafeno y la distribución homogénea de las partículas de titania en las hojuelas de grafeno. Además, la banda prohibida también se vio afectada, cambiando a 2.74 eV desde su valor inicial de 3.2 eV correspondiente a la anatasa.

En otro trabajo, se sintetizó un compósito óxido de grafeno/titania por el método hidrotermal y se evaluó su actividad fotocatalítica en la degradación de rodamina B y tintes de verde ácido 25. Se utilizaron diferentes contenidos de óxido de grafeno, siendo la más efectiva, la muestra con un contenido de GO de 10 %, para la degradación ambos compuestos [149].

En otra investigación, se obtuvieron compósitos de titania/grafeno mediante una mezcla sencilla bajo sonicación y agitación. Posteriormente se evaluó la capacidad fotocatalítica de los materiales obtenidos en la degradación de azul de metileno bajo luz ultravioleta y visible. Los autores concluyeron que el aumento gradual del contenido de óxido de grafeno en hasta un 10% en peso promovió una mejora en la eficiencia en la degradación del azul de metileno. Según los autores, el buen rendimiento fotocatalítico en los sistemas compuestos de TiO₂/óxido de grafeno, independientemente de las fuentes de luz, podría atribuirse a los efectos sinérgicos, incluido el aumento de la superficie específica con la cantidad de óxido de

grafeno, así como la formación de conjugaciones entre moléculas de tinte y anillos aromáticos e interacciones iónicas entre el azul de metileno y los grupos funcionales oxigenados en los bordes o en la superficie del óxido de grafeno, que actúa como adsorbente, aceptor de electrones y fotosensibilizador [150]. En la Figura 2.71 se puede observar que la degradación (disminución de la concentración con el tiempo) es mejor a medida que se incrementa la cantidad de GO en el compuesto, siendo el compuesto con 10% de GO el que mejor degradó el azul de metileno.

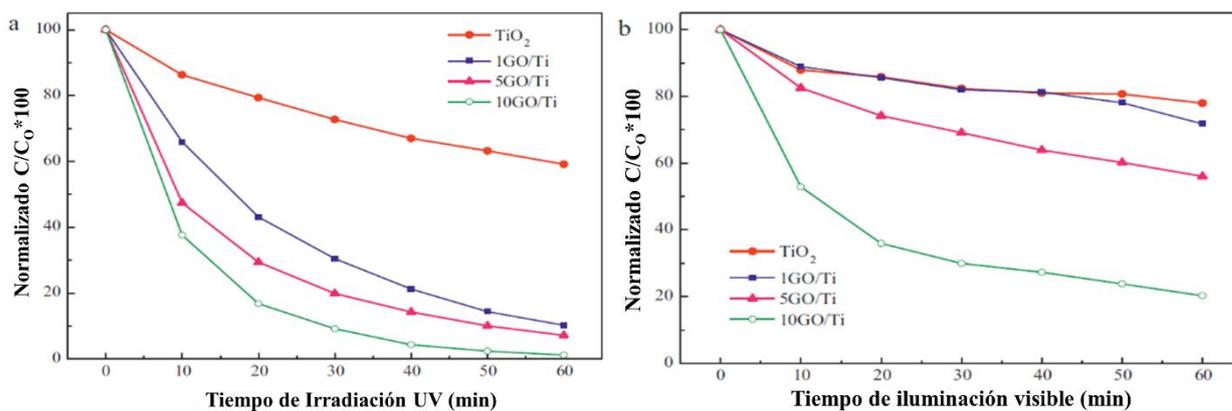


Figura 2.71 Cambios en la concentración de azul de metileno en TiO₂ y compósitos GO/TiO₂ bajo radiación UV (a) y visible (b) [150].

En un trabajo en donde se prepararon nanocompósitos de óxido de grafeno/titania mediante el método solvotermal y se evaluó su capacidad fotocatalítica en la degradación de benceno gaseoso bajo luz ultravioleta se demostró que añadir óxido de grafeno a la titania mejora su eficiencia de degradación. Con un contenido de GO de 0.25 %, el nanocompósito es 3 veces mejor que las partículas de titania solas en la actividad fotocatalítica bajo luz ultravioleta, debido, según los autores, a la separación efectiva de las cargas fotogeneradas [151].

El óxido de grafeno actúa como adsorbente adicional para moléculas contaminantes que después se difunden a la interface para ser descompuestas. Además, los grupos funcionales oxigenados: carboxilo, epoxi e hidroxilo provocan una interacción iónica más fuerte que provoca una mejor adsorción. El óxido de grafeno también actúa como receptor de electrones que acelera el proceso de transferencia de electrones interfacial a partir de la titania, lo que

disminuye la recombinación de portadores de carga. En la Figura 2.72 se presenta la disminución en la concentración del gas de benceno bajo luz ultravioleta y con la acción de degradación de distintos fotocatalizadores, puede dotarse que el nanocompuesto con contenido de óxido de grafeno de 0.25% fue el que degradó en menor tiempo al benceno.

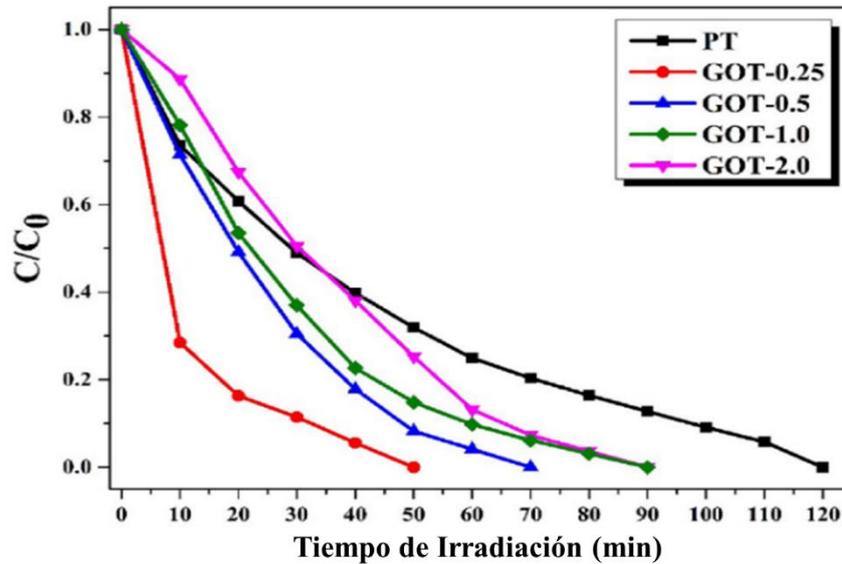


Figura 2.72 Fotodegradación del gas de benceno bajo luz ultravioleta [151].

2.7.4 Grafeno y titania en celdas solares.

El diseño básico de un dispositivo de celda solar sensibilizada con tintas incluye un electrodo conductor transparente, una capa semiconductor, un electrolito y un contraelectrodo. El principio básico de las celdas solares es que, cuando la luz incide sobre la celda, la tinta absorbe la luz, lo que genera una excitación que resulta en la transferencia de electrones hacia la banda de conducción del semiconductor y finalmente el movimiento de los electrones al colector de corriente. Por otra parte, el electrolito reduce a la tinta oxidada, transfiriendo la carga positiva al contraelectrodo [152]. En la Figura 2.73 se presentan los diferentes usos que podría tener el grafeno en este tipo de celdas solares. Se ha investigado su uso como electrodo transparente y conductor, como contraelectrodo, como aditivo en el electrolito y en combinación con otro material en la capa semiconductor.

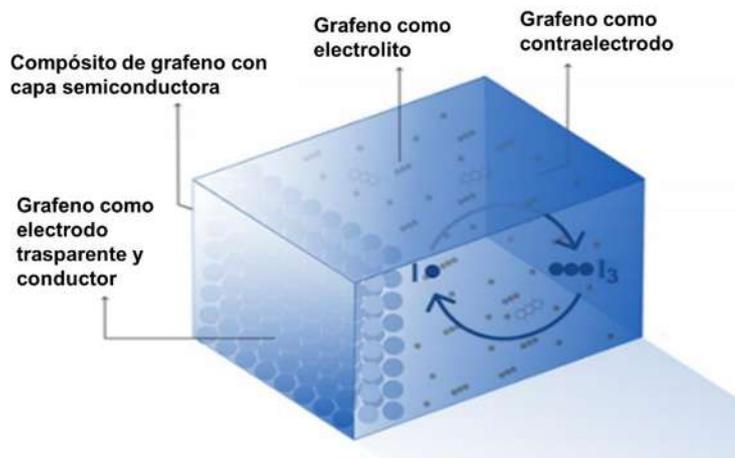


Figura 2.73 Materiales basados en grafeno y sus diferentes posibles aplicaciones en celdas solares sensibilizadas con tintas. [152].

La capa semiconductor se deposita sobre un óxido transparente y conductor o un sustrato de vidrio o plástico. Se ha reportado que compósitos de grafeno/ TiO_2 en la capa semiconductor, incrementan la eficiencia de estos dispositivos.

El electrolito líquido suele ser un par redox con aditivos disueltos en un solvente líquido. El electrolito se encarga de la regeneración del tinte y del transporte de cargas entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Los materiales de grafeno son considerados candidatos valiosos como aditivos en los electrolitos para incrementar la eficiencia de la celda solar.

Los electrodos transparentes conductores son el componente más esencial en las celdas solares. El óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y el óxido de estaño dopado con indio (ITO) son de los materiales conductores más utilizados para esta aplicación. Sin embargo, tienen ciertas desventajas como: una cantidad limitada de indio, que son sensibles a un aumento de la temperatura, son inestables en presencia de un ácido o base, tienen además transparencia limitada en la región cercana al infrarrojo, entre otras. Los materiales basados en grafeno son considerados buenos candidatos para sustituir a estos materiales tradicionales debido a su alta movilidad de electrones, transparencia y alta flexibilidad.

Otro de los elementos más importantes en las celdas solares es el fotosensibilizador, que se ancla a la superficie del material semiconductor. Un material sensibilizador adecuado deberá absorber luz sobre toda la región visible e incluso en parte del infrarrojo cercano. Algunos reportes han mencionado la posibilidad de usar materiales basados en grafeno como

fotosensibilizadores debido a la alta absorción (alrededor de 2.3% de la luz con cada monocapa de material) y propiedades de transmitancia altas [153].

Por otra parte, la titania ha sido utilizada ampliamente como semiconductor en celdas solares debido a que las propiedades físicas y químicas de los nanocristales no solo se ven afectadas por su estructura intrínseca, sino también por su tamaño de partícula, morfología, organización y propiedades superficiales; convirtiéndolo en un material versátil. En general se busca maximizar el área superficial de la titania para facilitar la reacción entre la interfase con el ambiente. Además es deseable una movilidad de electrones elevada para que estos puedan ser recolectados de manera eficiente [154].

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El diagrama general de la metodología experimental llevada a cabo para la síntesis y caracterización de los nanocompuestos grafeno/TiO₂ se presenta en la Figura 3.1.

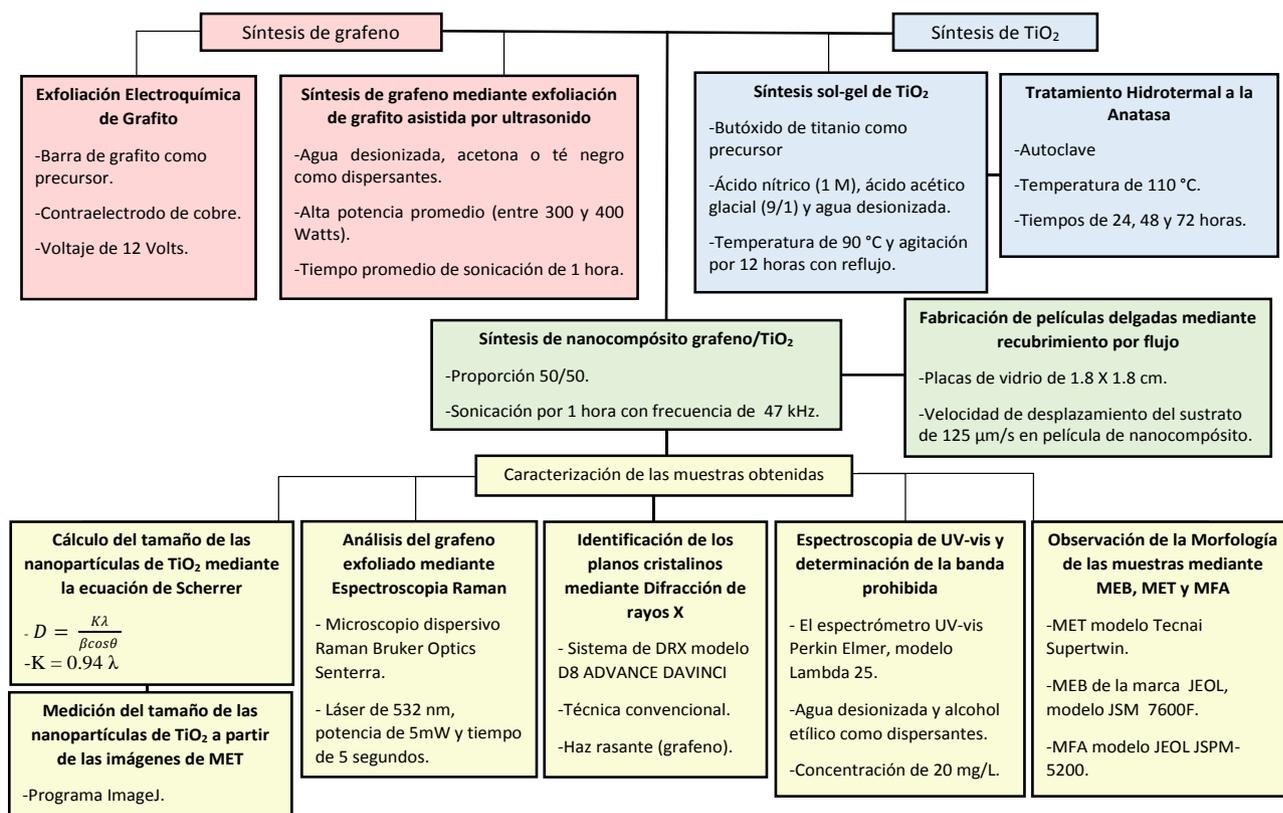


Figura 3.1 Diagrama general del procedimiento experimental para la síntesis y caracterización de nanocompuestos grafeno/TiO₂.

Los métodos utilizados para obtener el grafeno fueron la exfoliación electroquímica de grafito y la exfoliación de grafito asistida por ultrasonido. Ambos métodos permiten obtener grafeno de unas cuantas capas, con hojuelas de diferentes tamaños. Tienen la ventaja además de ser métodos relativamente sencillos y poco costosos. La cantidad de material que se obtiene con ambos procedimientos es suficiente para su análisis y el grafeno producido tiene poca cantidad de defectos por vacancias.

Por otra parte, la titania se obtuvo con el método sol-gel, con el cual es posible obtener un

coloide que fácilmente se puede manipular para producir películas delgadas con técnicas como recubrimiento por inmersión o por flujo. El coloide de titania-anatasa puede mezclarse directamente con el grafeno y las partículas de titania son de tamaño nanométrico y en consecuencia poseen una alta área de superficie específica. Estas nanopartículas de titania resultantes fueron tratadas hidrotérmicamente por diferentes tiempos de tratamiento a una temperatura de 110 °C con el objetivo de incrementar el tamaño de partícula y la cristalinidad.

La síntesis del nanocompuesto grafeno/TiO₂ se llevó a cabo mezclando ambos componentes con una proporción 50/50 y con la ayuda de un equipo de ultrasonido. Esta proporción exploratoria entre el grafeno y la titania en el compuesto tiene como finalidad comprender la interacción entre ambas fases y la sonicación permite una adecuada dispersión y mezcla de ambos componentes en el nanocompuesto.

Adicionalmente, se fabricaron películas delgadas del nanocompuesto grafeno/TiO₂ obtenido mediante el proceso de recubrimiento por flujo. Para realizar este procedimiento fue necesario utilizar un equipo de recubrimiento por flujo, con el cual es posible controlar parámetros como la velocidad de desplazamiento del sustrato de vidrio, además del ángulo y la distancia entre la cuchilla y el sustrato.

La caracterización de las muestras obtenidas fue realizada con diferentes técnicas. La Espectroscopía Raman permitió analizar el grafeno exfoliado. Los planos cristalinos de los diferentes materiales fueron identificados con la técnica de Difracción de Rayos X. La morfología de las muestras fue observada con tres diferentes equipos: un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB), un Microscopio Electrónico de Barrido (MET) y un Microscopio de Fuerza Atómica (MFA). El tamaño de las nanopartículas de titania fue calculado mediante la ecuación de Scherrer y también fue medido a partir de las imágenes de MET con la finalidad de comparar y confirmar los resultados. Además, la determinación de la banda prohibida fue llevada a cabo utilizando un equipo de espectroscopía de Ultravioleta-visible.

3.1 Síntesis de Grafeno

3.1.1 Exfoliación Electroquímica de Grafito

Se sintetizó grafeno mediante el método de exfoliación electroquímica de grafito. El procedimiento utilizado fue el siguiente: primero se preparó una solución de ácido sulfúrico al 1 M para posteriormente colocar en un vaso de precipitados los electrodos que constituyen el arreglo electroquímico. Se colocó una barra de grafito como electrodo de trabajo y un alambre de cobre como contra-electrodo. El voltaje de operación utilizado fue de 12 Volts.

Al momento de aplicar el voltaje de 12 Volts, la barra de grafito atrae iones cargados que entran entre las capas de grafito en un proceso conocido como “interpolación”, generando presión entre las mismas hasta que las capas finalmente se separan. Este procedimiento genera partículas negras que circulan en el electrolito, dichas partículas son el grafeno sintetizado. La muestra de grafito exfoliado obtenida se observa en la Figura 3.2.



Figura 3.2 Muestra de grafito exfoliado electroquímicamente.

A continuación se presenta el esquema general de la experimentación llevada a cabo para obtener hojuelas de grafito exfoliado electroquímicamente (Figura 3.3).

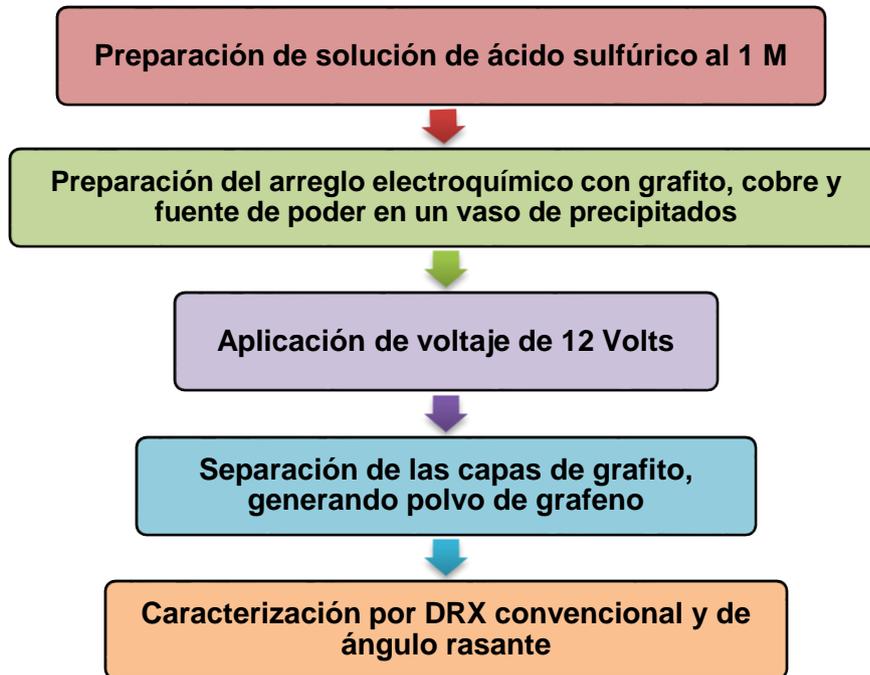


Figura 3.3 Esquema de la experimentación realizada con el grafito exfoliado electroquímicamente.

Adicionalmente, se realizaron 3 variaciones al método de exfoliación electroquímica de grafito, realizando diferentes experimentos en donde se modificaron factores como el voltaje de operación, el electrolito y el electrodo de trabajo.

En el primer experimento se preparó una electrolito de solución de hidróxido de potasio (KOH) al 1 M para posteriormente colocar en un vaso de precipitados los electrodos que constituyen el arreglo electroquímico.

Además se fabricó un electrodo de trabajo de grafito a partir de grafito en hojuelas de Sigma Aldrich utilizando una prensa hidráulica (Figura 3.4), un dado de media pulgada y aplicando 2 toneladas de fuerza. El resultado es un electrodo monolítico de grafito comprimido (barra de grafito) que no se deshace fácilmente.



Figura 3.4 Prensa hidráulica y dado utilizados para fabricar el electrodo de trabajo de grafito a partir de hojuelas de grafito.

Se utilizó un alambre de cobre grueso como contra-electrodo. El voltaje de operación utilizado fue de 12 Volts. Para realizar la conexión entre la fuente de poder y el electrodo de grafito se utilizaron delgados alambres de cobre que se ataron alrededor de la barra de grafito y que a su vez permiten sujetarlo. Adicionalmente, se utilizó papel filtro para envolver el contraelectrodo de cobre con la finalidad de evitar que tuviera contacto con el grafito exfoliado y generara un corto en la celda electroquímica. Este arreglo descrito puede observarse en la Figura 3.5.



Figura 3.5 Configuración empleada para la exfoliación electroquímica de grafito con electrodo de trabajo de barra de grafito comprimido y contraelectrodo de cobre.

Como resultado del primer experimento de exfoliación electroquímica de grafito, el electrodo de trabajo de grafito monolítico desprendió una cantidad relativamente baja de grafeno exfoliado después de los 30 minutos de la duración del experimento. Por otro lado, se observó un cambio de coloración en el electrolito (Figura 3.6), tornándose azul claro al poco tiempo de comenzar la aplicación de voltaje con la fuente de poder, esto se debe a que el cobre del contra electrodo reacciona y de manera similar se puede observar en el electrodo de trabajo de grafito una acumulación de cobre cubriendo al grafito proveniente de la conexión con la fuente de poder y del contraelectrodo.

Las partículas de grafito exfoliado que se desprenden de la barra de grafito monolítico también parecen mezclarse con el cobre desprendido por el contra electrodo, cambiando su coloración de negro a café oscuro.

El primer experimento de exfoliación electroquímica de grafito confirmó la posibilidad de obtener grafeno a partir de la utilización de grafito en polvo comprimido mediante una prensa hidráulica y permitió identificar dos aspectos relevantes: la necesidad de sustituir el cobre en el contraelectrodo debido a la fuerte reacción que provoca, y la importancia de la conexión del electrodo de trabajo con la fuente de poder, ya que este aspecto afecta la cantidad de grafeno exfoliado obtenido. En base a estos resultados se decidió cambiar el contraelectrodo de cobre por otro que reaccionara con menor intensidad y modificar la conexión del electrodo de trabajo con la fuente de poder para favorecer el flujo de electrones.



Figura 3.6 Resultado de la exfoliación de grafito con contraelectrodo de cobre.

En el segundo experimento se utilizó un electrodo de trabajo distinto. Con la finalidad de mejorar la conducción de electricidad que fluye de la fuente de poder al electrodo de trabajo de grafito, se optó por insertar un alambre de cobre dentro de la barra de grafito comprimido. Para fabricar este nuevo electrodo, se colocaron hojuelas de grafito en el dado junto con un alambre de cobre y se aplicaron 4 toneladas de fuerza, resultando en el electrodo monolítico mostrado en la Figura 3.7 que contiene en su interior el alambre de cobre hasta aproximadamente la mitad del electrodo.



Figura 3.7 Electrodo de grafito comprimido con alambre de cobre en el interior.

En este experimento además se utilizó un contraelectrodo de acero inoxidable. El procedimiento para preparar el electrolito fue el siguiente: en un vaso de precipitado se vertieron 250 ml de agua desionizada y se le agregaron 35.51 g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) para obtener una solución al 1 M. Posteriormente se añadieron 2.5 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4). En esta ocasión se colocó un papel filtro a la mitad del vaso de precipitados que sirvió como barrera para evitar un corto en la celda. El arreglo utilizado en la síntesis se presenta en la Figura 3.8. Para comenzar el experimento, se aplicó un voltaje de operación de 12 Volts y se realizaron 5 cambios de polaridad cada 3 minutos y después se dejó corriendo el experimento por 30 minutos. Los cambios de polaridad tienen el propósito de sacar los iones introducidos entre las capas de grafito y después volvernos a introducir, de manera que esta acción genere la exfoliación de las capas de grafeno. Por último, el grafeno exfoliado producto del proceso de exfoliación electroquímica fue sonicado en un baño ultrasónico por 30 minutos en alcohol etílico con la finalidad de exfoliar las hojuelas que no se separaron durante el proceso electroquímico.



Figura 3.8 Configuración empleada para la exfoliación electroquímica de grafito con electrodo de trabajo de barra de grafito comprimido y contraelectrodo de acero inoxidable.

Este segundo experimento produjo una mayor cantidad de grafeno exfoliado, como puede observarse en la Figura 3.9. El cambio de coloración provocada por la reacción del contraelectrodo de acero inoxidable fue menor que en el experimento anterior y el papel filtro colocado en la parte media del vaso de precipitados bloqueó el paso de las partículas de grafeno exfoliado hacia el contraelectrodo. Al pasar 30 minutos de la reacción, la barra de grafito monolítico presenta poco desprendimiento de partículas de grafeno exfoliado, ya que la mayor parte de la exfoliación se llevó a cabo al comienzo del experimento, cuando se realizaron los cambios de polaridad.



Figura 3.9 Grafeno exfoliado electroquímicamente con contraelectrodo de acero inoxidable y electrodo de trabajo de grafito comprimido con alambre de cobre en su interior.

El grafeno exfoliado electroquímicamente que además fue sonicado por 30 minutos en alcohol etílico se muestra en la Figura 3.10, como puede observarse, la sonicación permite una buena dispersión del grafeno en el líquido, indicando que se realizó correctamente la separación de las hojuelas del grafito exfoliado y por lo tanto se trata de grafeno de unas cuantas capas.



Figura 3.10 Grafeno exfoliado y sonicado suspendido en alcohol etílico.

El segundo experimento de exfoliación electroquímica permitió confirmar que el acero inoxidable es un mejor contraelectrodo que el cobre y que la presencia de un alambre de cobre en el interior del electrodo de trabajo de grafito monolítico mejora la conexión del mismo con la fuente de poder y en consecuencia la cantidad de grafeno obtenido, además se observó que al sonicar el grafeno exfoliado por 30 minutos se obtienen polvos muy finos de grafeno que se dispersan en alcohol etílico.

Para el tercer experimento, en lugar de fabricar un electrodo monolítico, se utilizaron las hojuelas de grafito suspendidas en el electrolito como electrodo de trabajo. Para este experimento también se empleó un electrolito de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4) al 1 M y con 2.5 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4). En este caso la barrera fue un vaso de precipitados con capacidad de 50 ml que rodeaba a las hojuelas de grafito. En la Figura 3.11 se presenta la configuración empleada en este experimento en particular. Se utilizó un voltaje de operación de 10 Volts. El contraelectrodo utilizado fue nuevamente una barra larga de acero inoxidable.

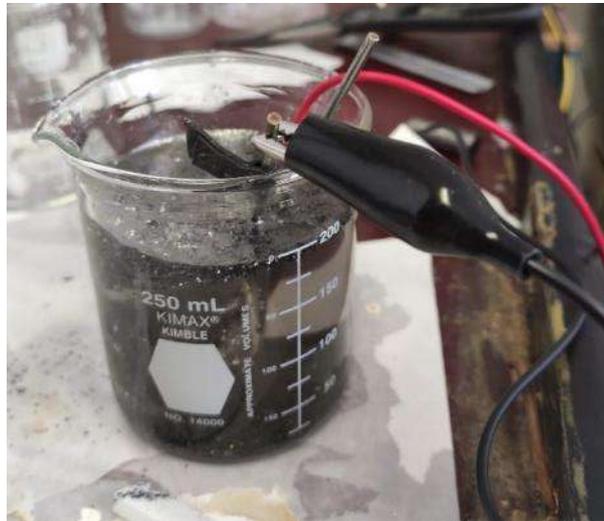


Figura 3.11 Configuración empleada para la exfoliación electroquímica de grafito con contraelectrodo de acero inoxidable y hojuelas de grafito como electrodo de trabajo.

Como resultado de este tercer experimento se observó que unas partículas suben hacia la superficie, mientras que otras bajan hasta el fondo del vaso de precipitados, esta diferencia en la densidad podría deberse a que el grafeno exfoliado es menos denso y por lo tanto se dirige hacia la superficie, mientras que el grafito no exfoliado, al ser más compacto y con mayor número de capas, es más denso y se dirige al fondo del vaso.

3.1.2 Síntesis de grafeno mediante exfoliación en fase líquida de grafito asistida por ultrasonido

Un método alternativo explorado para la síntesis de grafeno fue la exfoliación en fase líquida de grafito asistida por ultrasonido en una solución de té negro. El método de exfoliación en fase líquida de grafito se caracteriza por ser simple, de bajo costo y por producir grafeno de calidad moderada. Este método consiste en tres pasos: la dispersión del grafito en un solvente, la exfoliación del grafito por diferentes técnicas y la purificación del grafeno obtenido [44]. En cuanto a los solventes para dispersar el grafito, se han utilizado por ejemplo varios solventes orgánicos, soluciones de surfactante, líquidos iónicos, soluciones poliméricas, entre otros. La sonicación es una técnica ampliamente utilizada en la exfoliación en fase líquida y puede ser en baño ultrasónico o con punta ultrasónica.

El grafito precursor se suspende en una solución que permite la continua exposición del grafito a las ondas ultrasónicas y después de un periodo de tiempo, las ondas ultrasónicas vencen a las fuerzas de Van der Waals entre las capas de grafito, por lo que se produce la exfoliación del grafito, dando como resultado las hojuelas de grafeno [30].

El té negro funciona como un solvente de bajo costo, no tóxico ni dañino para el medio ambiente. Además, los compuestos alifáticos del té negro contribuyen a la exfoliación y a la estabilización de grafeno en agua; y reducen el riesgo de formación de defectos [34].

El procedimiento para la preparación de la solución de té negro se basó en un trabajo de investigación en donde se exfoliaron hojuelas de grafito para obtener grafeno en una solución de té negro usando una batidora [34].

Se preparó una solución de té negro para permitir la dispersión de la muestra y conseguir la exfoliación de las capas de grafito como se había realizado previamente con un baño ultrasónico de baja potencia. Este procedimiento es similar al de un trabajo de investigación en donde se exfoliaron hojuelas de grafito para obtener grafeno en una solución de té negro usando una batidora [34].

Para obtener la solución de té negro se vertieron 150 ml de agua destilada a un vaso de precipitados con capacidad de 500 ml. Posteriormente, se calentó el vaso a temperatura de ebullición. Ya que el agua destilada comenzó a hervir se colocaron 2 bolsas de té negro comercial, con 1.5 g de té cada uno, dando un total de 3 g de té negro en la solución. Se dejó calentando la solución por 30 minutos (tiempo de infusión) a 150 °C y posteriormente se retiraron las bolsas de té negro comercial. Adicionalmente, la solución se filtró para separar las partículas de té negro más grandes.

Se pesaron 2.5 g de hojuelas de grafito de alta pureza (Sigma Aldrich) y se colocaron en un vaso de precipitados, posteriormente se agregaron 150 ml de la solución de té negro previamente preparada.

El equipo utilizado para la exfoliación de grafito mediante ultrasonido de alta potencia fue un procesador ultrasónico de la marca hielscher, modelo UP400St (Figura 3.12), con potencia máxima de 400 W y frecuencia de 24 kHz. Este equipo cuenta con una caja de plástico aislante de ruido que disminuye en gran medida los decibeles que se generan en la sonicación. Esta caja además cuenta con un soporte para la lanza ultrasónica y una plataforma móvil para el recipiente a sonicar.

Se aplicó una sonicación de 340 W por 30 minutos, con pequeños intervalos de descanso o enfriamiento de 1 minuto cada 10 minutos aproximadamente, debido a que la solución se calienta y se evapora cuando el equipo está funcionando. Después de la sonicación de alta potencia, se realizó otra de 100 W por 30 minutos, también con tiempos de descanso de 1 minuto cada 10 minutos.



Figura 3.12 Arreglo experimental utilizado en la sonicación de la solución de té negro y grafito con el procesador ultrasónico de la marca hielscher, modelo UP400St (izquierda) e interfaz del equipo en donde se seleccionó una potencia de 340 W en la sonicación (derecha).

La solución de té negro y grafito obtenida después de la sonicación fue centrifugada para separar los sólidos más densos de los más ligeros (Figura 3.13), los más densos corresponden al grafito que no se exfolió correctamente y lo más ligeros son el grafeno que queda en el sobrenadante. El proceso de centrifugación se llevó a cabo a 5000 rpm por 20 minutos, lo que

separó la fase líquida y la fase sólida. Después se realizó otra centrifugación a 8000 rpm por 7 minutos con la finalidad de que se separaran aún más ambas fases.



Figura 3.13 Equipo utilizado para la centrifugación de las muestras (izquierda), tubo de ensayo de plástico de 50 ml después de la sonicación (en medio) y líquido sobrenadante extraído de los tubos de ensayo (derecha).

Una vez concluida la centrifugación, se utilizó un cuenta gotas para tomar la fase líquida del sobrenadante con grafeno y se colocó en un vaso de precipitados, después se inclinaron los tubos de ensayo sobre una caja de Petri de vidrio para extraer todo el líquido que quedó en el fondo de los tubos y por último se retiró el sólido en el fondo y se colocó en otra caja de Petri de vidrio. El vaso de precipitados con el sobrenadante y las cajas de Petri con el líquido sobrante y el sólido que quedó al fondo de los tubos se colocaron en una estufa a 70 °C durante 72 horas, secándose por completo. El resultado del proceso de secado se muestra en la Figura 3.14.



Figura 3.14 Vaso de precipitados con grafeno (izquierda), cajas de Petri con mezcla de grafeno y grafito (en medio) y el sólido más denso de grafito menos exfoliado (derecha).

En otro experimento, se dispersaron 0.18 g de hojuelas de grafito de alta pureza (Sigma Aldrich) en acetona y agua destilada con una relación (60/40) con la finalidad de probar otro dispersante y analizar la exfoliación resultante (Figura 3.15). La potencia suministrada con la lanza ultrasónica fue de 300 W por 16 minutos, retirando muestras a los 4, 8 y 16 minutos, posteriormente se aplicó una potencia de sonicación de 2 W, por 20 minutos, tomando muestras a los 10 minutos y al final del experimento.



Figura 3.15 Hojuelas de grafito dispersadas en acetona y agua con lanza ultrasónica.

La utilización del procesador ultrasónico permitió la sonicación de alta potencia (300 W) de las hojuelas de grafito. Utilizando té negro como dispersante se observó la exfoliación de las capas de grafito en las muestras más densas y en el sobrenadante se presenta una aglomeración de las capas más finas de grafeno después del proceso de secado. En las muestras de grafito sonicado en agua destilada y acetona como dispersantes también se observa una exfoliación de las capas de grafito. El efecto de una sonicación a baja potencia parece ser la aglomeración de las hojuelas más pequeñas. Las hojuelas tienen un espesor muy delgado y posiblemente se trate de grafeno de unas cuantas capas.

3.2 Síntesis de TiO₂

3.2.1 Síntesis sol-gel de TiO₂

El método de síntesis sol-gel permite obtener materiales con un tamaño de partícula nanométrico y una alta área de superficie, las cuales son características favorables en aplicaciones de fotocatalisis. Además, con este método es posible obtener películas delgadas, ya que el coloide que se obtiene puede ser manipulado mediante técnicas como el recubrimiento por flujo. En este caso, se utilizó un compuesto organometálico que es el butóxido de titanio Ti (OBu)₄ como precursor. Además, se adicionó ácido acético en la reacción para reducir el pH a 1 y producir la fase de anatasa.

El procedimiento que se siguió en la síntesis sol-gel de la titania-anatasa estuvo basado en otro trabajo de investigación [80] y se menciona a continuación:

Para comenzar se añadieron 20 ml de butóxido de titanio a 200 ml de agua desionizada en un vaso de precipitados. Esto generó un precipitado blanco que fue separado del líquido mediante decantación.

Posteriormente el precipitado fue redispersado en agua desionizada que contenía una solución al 0.1 M de ácido nítrico y ácido acético glacial en una relación molar 9/1 (ácido acético/butóxido de titanio). La mezcla fue calentada a 90 °C y agitada vigorosamente en condiciones de reflujo por 12 horas. La solución producida en la síntesis sol-gel fue filtrada para obtener el coloide de dióxido de titanio.

3.2.2 Síntesis sol-gel modificada de TiO₂

En otro experimento realizado posteriormente, se llevaron a cabo modificaciones al método sol-gel utilizado inicialmente. Estas modificaciones tuvieron por objetivo eliminar el hidróxido de butilo que se genera en la reacción de hidrólisis y que se presenta como un precipitado blanco. De esta manera se obtiene un coloide puro de titania.

Para comenzar se añadieron 40 ml de butóxido de titanio a 400 ml de agua desionizada en un vaso de precipitados. Esto generó un precipitado blanco que fue agitado mediante un agitador de vidrio hasta obtener un color blanco uniforme. Posteriormente el contenido del vaso se colocó en tubos de ensayo y estos tubos se centrifugaron a 5000 rpm por 10 minutos, después se hicieron dos lavados con agua desionizada con la misma configuración. El precipitado sólido fue redispersado en agua desionizada que contenía una solución al 0.1 M de ácido nítrico y ácido acético glacial en una relación molar 9/1 (ácido acético/butóxido de titanio). La mezcla fue calentada a 80 °C y agitada vigorosamente en condiciones de reflujo por 20 horas. La configuración utilizada en la síntesis sol-gel se muestra en la Figura 3.16.



Figura 3.16 Configuración utilizada para la síntesis de anatasa mediante el método sol-gel.

El resultado de la síntesis sol-gel de la titania-anatasa se muestra en la Figura 3.17. Debido a las modificaciones que se hicieron, se obtuvo un coloide azulado casi transparente, que contrasta con el coloide con un tono blanco y más denso que se había obtenido previamente. La diferencia en coloración puede observarse con claridad. Esta variación indica que se obtuvo únicamente TiO_2 , debido a que se eliminó correctamente el hidróxido de butilo de la reacción de hidrólisis:



La función del ácido nítrico y el ácido acético en la reacción es de disolver por completo el precipitado blanco que se genera en la hidrólisis del tetrabutóxido de titanio y en el coloide obtenido no se observa ningún sólido. Por otra parte, cabe mencionar que el coloide es muy estable, manteniendo su coloración sin formar precipitados con el paso del tiempo.

En resumen, las modificaciones realizadas a la síntesis de titania-anatasa por el método sol-gel permitieron remover adecuadamente el hidróxido de butilo producto de la hidrólisis del butóxido de titanio y en consecuencia se generó un coloide casi transparente, sin precipitados, azulado y muy estable que indica que se obtuvo TiO_2 de alta pureza.



Figura 3.17 Diferencia en la coloración de TiO_2 obtenido previamente (izquierda) y el obtenido con el método sol-gel modificado (derecha).

3.2.3 Tratamiento Hidrotermal al TiO_2

Los tratamientos hidrotermales a la titania-anatasa tienen por objetivo incrementar tanto el tamaño de partícula como la cristalinidad de las nanopartículas de la titania. En estos tratamientos es necesario utilizar equipos que permitan elevar la temperatura y que la presión de la solución sea mayor de 1 atm. En este caso, se realizaron tratamientos hidrotermales al coloide de anatasa obtenido de la síntesis sol gel. Para realizar dichos tratamientos se utilizó una autoclave y una parrilla de calentamiento, los cuales se muestran en la Figura 3.18.



Figura 3.18 Autoclave y parrilla utilizadas en el tratamiento hidrotérmico de la anatasa.

Los tratamientos hidrotérmicos se efectuaron a una temperatura de 110°C . Se prepararon tres muestras distintas, variando el tiempo de duración del tratamiento. Los tiempos para las diferentes muestras fueron de 24, 48 y 72 horas. Las muestras obtenidas después del tratamiento hidrotérmico presentan una coloración distinta al coloide original de anatasa y además se puede observar una diferencia en coloración entre las diferentes muestras. Los frascos con las muestras obtenidas se presentan en la Figura 3.19.

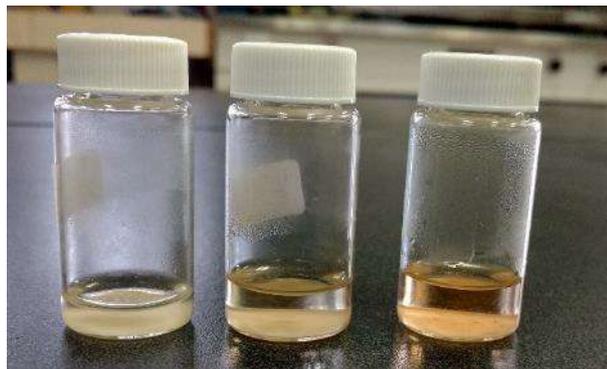


Figura 3.19 Muestras de anatasa después del tratamiento hidrotérmico (24, 48 y 72 horas).

A continuación se muestra el esquema general de la experimentación realizada para obtener las muestras de dióxido de titanio (anatasa) con tratamientos hidrotérmicos:

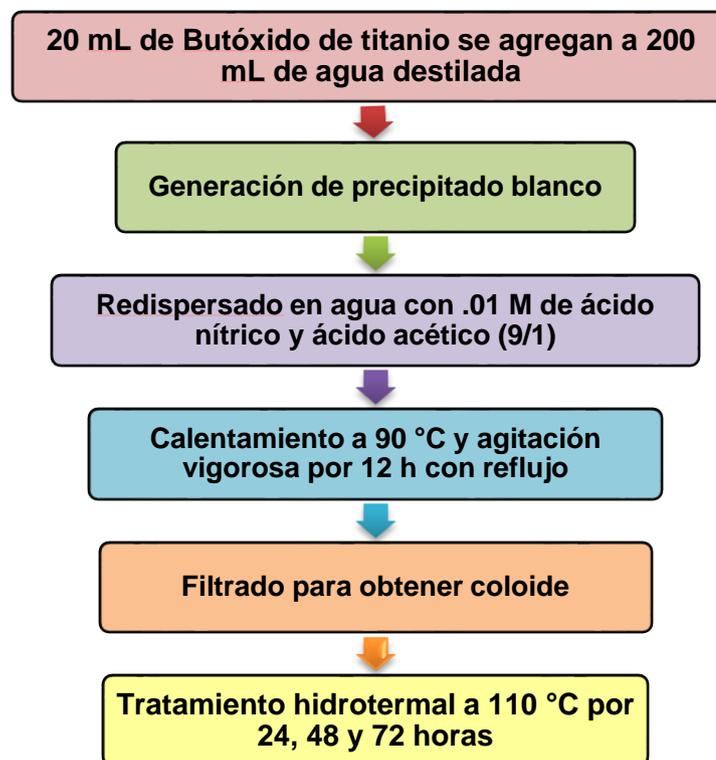


Figura 3.20 Esquema de la experimentación realizada con el dióxido de titanio (anatasa).

3.3 Síntesis de nanocompósito grafeno/TiO₂

El enfoque para sintetizar el nanocompósito grafeno/TiO₂ fue mezclar de manera sencilla ambos componentes, asegurando además la integración de los mismos en un nanocompósito. La proporción seleccionada tiene por objetivo comprender la interacción entre el grafeno y la titania.

La obtención de los compósitos de titania/grafeno se realizó mediante el mezclado de los precursores en una proporción 50% titania y 50% grafeno dentro de viales cilíndricos con la mitad de coloide de anatasa y la otra mitad con la solución de grafito exfoliado y sonicado con ácido sulfúrico. Después del mezclado se realizó una dispersión ultrasónica por una hora. El equipo de baño ultrasónico utilizado fue de la marca Branson, modelo 1510, con tina de acero inoxidable y con una frecuencia de 47 kHz. (Figura 3.21).



Figura 3.21 Equipo de ultrasonido Branson 1510 con tina de acero inoxidable.

3.4 Fabricación de las películas delgadas mediante recubrimiento por flujo

El proceso de recubrimiento por flujo para la fabricación de películas delgadas requiere de la utilización de un equipo que cuente con una cuchilla y un sustrato, además de la capacidad de controlar diferentes parámetros, como la velocidad de desplazamiento del sustrato, el ángulo de la cuchilla con respecto al sustrato y la distancia entre la cuchilla y el sustrato.

La gota de la suspensión coloidal de titania debe colocarse sobre el sustrato de vidrio y el ángulo entre la cuchilla y el sustrato provoca que la gota sea confinada entre ellos. La fuerza capilar retiene la suspensión coloidal entre la cuchilla y el sustrato. Por otra parte, el desplazamiento del sustrato genera una fuerza de fricción y la evaporación de la solución coloidal, como consecuencia, la película con partículas de titania es producida sobre la superficie del sustrato.

En otras investigaciones de la literatura se ha reportado el efecto de los parámetros de recubrimiento por flujo en la nano-estructura de las películas delgadas. Por ejemplo, se ha demostrado que cuando la suspensión coloidal contiene una alta fracción volumétrica, las partículas de titania se orientan en la dirección del flujo mientras que cuando el contenido de sólidos en la solución es bajo, se generan dominios de nanopartículas de titania orientadas en

una dirección en particular [14]. Además, se descubrió que las altas velocidades del desplazamiento del sustrato y un ángulo de la cuchilla con respecto al sustrato de alrededor de 40° provocan que las partículas se alineen en la dirección del flujo. Mientras que a velocidades bajas se producen dominios de partículas con diferentes orientaciones y en el caso particular de que el contenido de sólidos en la solución también es bajo, se produce una película con partículas orientadas de manera aleatoria.

El equipo de recubrimiento por flujo empleado para fabricar las películas delgadas se muestra en la Figura 3.22. Este equipo cuenta con una placa de vidrio que funciona como plataforma de soporte para el sustrato. La plataforma es móvil y puede desplazarse hacia adelante o hacia atrás, siguiendo dos rieles metálicos. La cuchilla es metálica, con borde de plástico y se encuentra fijada al equipo mediante un soporte. El soporte puede moverse hacia arriba o hacia abajo para variar la distancia entre la cuchilla y la plataforma de vidrio. El ajuste del ángulo de la cuchilla con respecto a la soporte del sustrato se realiza de manera manual, midiendo con un transportador el ángulo entre ambos componentes. Se cuenta además con indicadores de nivel que permiten comprobar que el borde de la cuchilla se encuentra posicionado de manera perfectamente paralela al sustrato y con un micrómetro que sirve para medir los desplazamientos de la cuchilla. Las velocidades disponibles en el equipo de recubrimiento por flujo son de 1,0.2, 0.1, 0.05, 0.025 y 0.0125 cm/s, las cuales son equivalentes a 10000, 2000, 1000, 500, 250 y 125 $\mu\text{m/s}$, respectivamente.

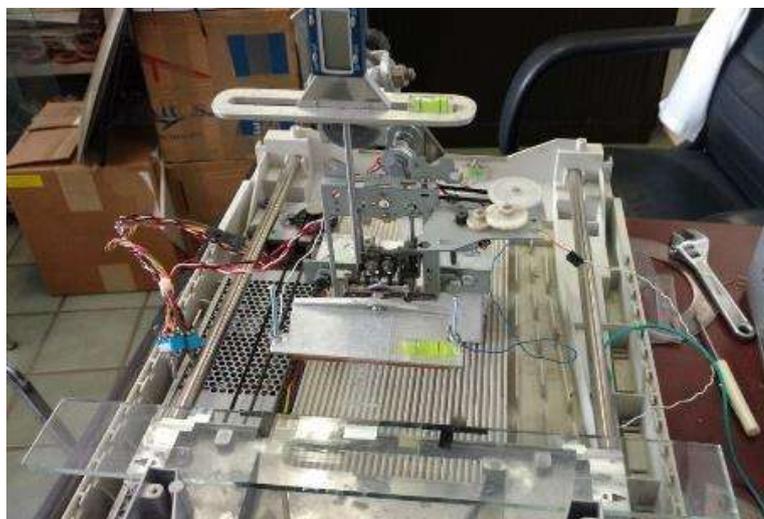


Figura 3.22 Equipo de recubrimiento por flujo utilizado para obtener películas delgadas.

El equipo de recubrimiento por flujo se encuentra conectado a una computadora y por medio de un programa o software es posible controlar los parámetros relacionados con el desplazamiento del sustrato. En este programa se puede seleccionar entre las velocidades de 1,0.2, 0.1, 0.05, 0.025 y 0.0125 cm/s. Además es necesario elegir la distancia que desplazamiento entre 1 y 10 cm. Por último se debe de indicar la dirección del desplazamiento, ya sea positiva (hacia atrás) o negativa (hacia adelante). Estos mismos parámetros del programa, que son la velocidad, la distancia y la dirección del desplazamiento, aplican para controlar el desplazamiento tanto de la plataforma que soporta al sustrato como del soporte de la cuchilla. Por lo tanto, la distancia entre la cuchilla y el sustrato también es controlada por el software y el desplazamiento puede ser positivo (hacia arriba) o negativo (hacia abajo).

De manera manual se fijó un ángulo de la cuchilla con respecto al sustrato de aproximadamente de 25°. La distancia entre la cuchilla y el sustrato, considerando planos horizontales paralelos se buscó que fuera lo menor posible, incluso existiendo contacto entre la cuchilla y el sustrato, esto con la finalidad de obtener películas lo más delgadas posibles. Se utilizaron placas de vidrio de 1.8 cm X 1.8 cm para depositar las películas delgadas y para fijar estas placas a la plataforma móvil se empleó cinta adhesiva de doble cara, ya sea como pegamento entre la placa y la plataforma o como retén de la placa de vidrio.

Para fabricar las películas delgadas, primero se hace una calibración de la posición de la cuchilla, para que quede de forma paralela al sustrato de vidrio, después se posiciona la cuchilla a la altura deseada (distancia “d”) que en la mayoría de los casos fue lo más cercano posible a 0, es decir, existiendo contacto entre la cuchilla y el sustrato. Por último se coloca la gota de la solución con que se realizará la película delgada. Una vez colocada la gota sobre el sustrato, se desplaza el sustrato a la velocidad deseada y en consecuencia la cuchilla arrastra la gota, se evapora parte de la solución y queda depositada la película delgada sobre el sustrato. Mediante este procedimiento, se elaboraron películas de coloide de anatasa con varias velocidades: 2000, 1000, 500, 250 y 125 $\mu\text{m/s}$. Se utilizó además la fracción volumétrica de $\phi = 0.00848$ en el coloide de titania-anatasa. Adicionalmente se elaboró una película delgada de nanocompósito grafeno/titania-anatasa con la técnica de recubrimiento

por flujo. La velocidad de desplazamiento del sustrato se fijó a $125 \mu\text{m/s}$, con la finalidad de obtener una película lo más delgada posible.

3.5 Caracterización de las muestras obtenidas

3.5.1 Identificación de los planos cristalinos mediante Difracción de rayos X

El equipo empleado para la identificación de las fases cristalinas de las diferentes muestras fue el Sistema de Difracción de rayos X modelo D8 ADVANCE DAVINCI (Figura 3.23). Las muestras se analizaron con la técnica convencional de Difracción de Rayos X (geometría Bragg-Brentano). De manera general, las muestras se corrieron en un rango de 2θ de 5° a 80° , con un incremento de 0.2° en el ángulo de lectura, cada 0.5 segundos. Se empleó un portamuestras de silicio para soportar las muestras.

Por otra parte, se realizó el análisis de Difracción de rayos X con la configuración de ángulo rasante a la muestra de grafeno exfoliado electroquímicamente. Se corrió la prueba en un rango de 2θ de 5° a 60° , con incrementos de 0.2° , cada 1 segundo.



Figura 3.23 Equipo de Difracción de Rayos X modelo D8 Advance Davinci.

3.5.2 Cálculo del tamaño de partícula de las nanopartículas de anatasa mediante la ecuación de Scherrer

La ecuación de Scherrer permite calcular el tamaño de cristalito de una muestra a partir su patrón de difracción de rayos X. La utilización de la ecuación de Scherrer es una técnica complementaria a la medición de las partículas a partir de imágenes de MEB o de MET y permite corroborar y comparar los resultados de las mediciones.

En la Figura 3.24 se observa el patrón de difracción de la titania (anatasa) sintetizada. En este patrón se identificaron 5 planos cristalinos, los cuales son: (101), (103), (200), (211) y (213). El pico que más destaca es el (101) y puede utilizarse como base única para el cálculo del tamaño de partícula mediante la ecuación de Scherrer [102], [155]. Sin embargo se optó por utilizar la ecuación de Scherrer con cada uno de los picos de difracción, para posteriormente obtener un tamaño de partícula promedio.

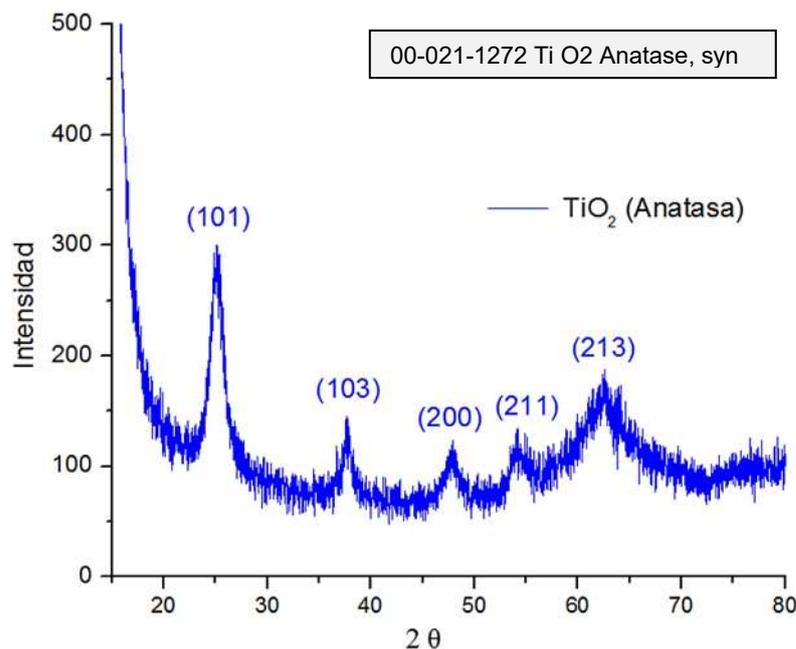


Figura 3.24 Patrón de difracción de rayos X de la titania (anatasa) sintetizada.

La ecuación de Scherrer es:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

Para K , que es una constante adimensional, se tomó el valor de 0.94. λ es la longitud de onda de los rayos X, es decir, 1.54178 Å. β , que es la anchura a media altura del pico de difracción y θ que es el ángulo correspondiente a la posición del pico de difracción, fueron determinados a partir del patrón de difracción mediante un ajuste de Gauss utilizando el programa de Origin. En la Figura 3.25 se presenta el ajuste de Gauss del pico de difracción (101) de la muestra de anatasa. Puede distinguirse en color azul claro la curva obtenida y en la parte superior, valores correspondientes a esta curva. El valor de “xc” es la posición del pico en grados (2θ) y el valor de “w” es la anchura a media altura del pico (β), también en grados.

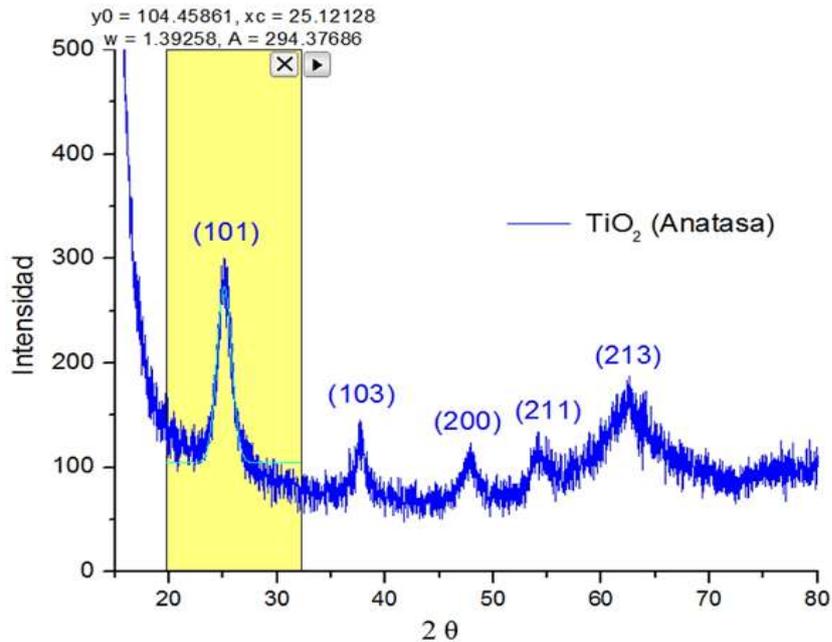


Figura 3.25 Ajuste de Gauss del pico de difracción (101) de la anatasa.

3.5.3 Análisis del grafeno exfoliado mediante Espectroscopía Raman

El equipo empleado para la obtención del espectro Raman de la muestra de grafeno exfoliado es un microscopio dispersivo Raman Bruker Optics Senterra equipado con 532nm, 785nm y

633 nm láser (Figura 3.26). La configuración utilizada es la siguiente: láser de 532 nm, potencia de 5mW y tiempo de 5 segundos.

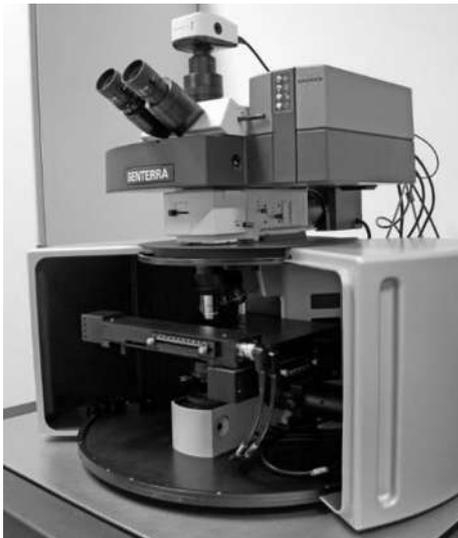


Figura 3.26 Microscopio dispersivo Raman Bruker Optics Senterra.

3.5.4 Observación de la Morfología de las muestras mediante MEB, MET y MFA

Las muestras obtenidas con el procedimiento experimental son de tamaño nanométrico y por lo tanto, se requiere de equipos que permitan observar la morfología en la escala nanométrica.

Para el análisis de la morfología general de las muestras, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (MEB) de la marca JEOL, modelo JSM 7600F (Figura 3.27), en diferentes modos, como el composicional, electrones secundarios y modo topográfico, además del análisis EDS (Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X) para conocer los diferentes elementos presentes en el área analizada de la muestra, así como para realizar un mapeo de dichos elementos.



Figura 3.27 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) de la marca JEOL, modelo JSM 7600F.

El Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) utilizado para observar las muestras a altas ampliaciones fue el modelo Tecnai Supertwin con emisión de campo (Figura 3.28). La medición de las fases cristalinas a partir de las imágenes del MET se llevó a cabo mediante el software Gattan.



Figura 3.28 Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) modelo Tecnai Supertwin.

Para el caso particular de las películas delgadas de titania y de nanocompósito grafeno/TiO₂ fabricadas mediante recubrimiento por flujo, se utilizó un Microscopio de Fuerza Atómica (MFA), modelo JEOL JSPM-5200 con resolución de 10 nm (Figura 3.29).



Figura 3.29 Microscopio de Fuerza Atómica (MFA), modelo JEOL JSPM-5200.

3.5.5 Medición del tamaño de partícula de las nanopartículas de anatasa a partir de las imágenes de MET.

El tamaño de partícula de la titania sintetizada fue calculado también a partir de mediciones en las imágenes del Microscopio Electrónico de Transmision (MET), modelo Tecnai Supertwin con emisión de campo de las partículas elipsoidales presentes en la muestra de TiO₂ obtenido mediante el método sol-gel y la muestra del nanocompósito grafeno/TiO₂. Estas mediciones se realizaron manualmente utilizando el programa ImageJ, que permite medir pixeles en una imagen y aplicar la escala correspondiente a dicha imagen para obtener un resultado en nanómetros.

Las partículas elipsoidales se pueden distinguir y medir únicamente en alta resolución, en las imágenes que tienen escala de 5 o 20 nm. Además, al tratarse de partículas elipsoidales y no esféricas, se hace la medición de la dimensión más grande, es decir, del largo de la partícula, mientras que el ancho no se toma en cuenta, de manera que el valor promedio de tamaño de partícula sea comparable con el resultado obtenido con la ecuación de Scherrer.

En las imágenes correspondientes a la muestra de titania sin grafeno, resulta sencillo distinguir las nanopartículas elipsoidales, ya que éstas se observan claramente y son el único tipo de partícula presente. Por otra parte, en las imágenes de la muestra del nanocompósito grafeno/TiO₂ se encuentran presentes las hojuelas de grafeno, cuya forma es de láminas irregulares de varios tamaños. La morfología particular de estas láminas, así como la medición de los espaciamentos interplanares y la consecuente identificación de planos cristalinos permite distinguir entre las hojuelas de grafeno y las nanopartículas elipsoidales de titania, de manera que el tamaño de estas últimas pueda ser medido.

3.5.6 Espectroscopía de UV-vis y determinación de la banda prohibida

El espectrómetro ultravioleta-visible utilizado para obtener los espectros de absorbancia de la muestra y determinar la banda prohibida fue de la marca Perkin Elmer, modelo Lambda 25 (Figura 3.30), con un rango de 190 - 1100 nm. Agua desionizada y alcohol etílico se utilizaron como dispersantes. Las muestras se corrieron en un rango de 300 – 1100 nm.

Las muestras se prepararon con una concentración de 20 mg/L. Se analizaron la anatasa coloidal obtenida con el método sol-gel, las diferentes muestras de anatasa tratadas hidrotérmicamente (24 h, 48 h y 72 h), los nanocompósitos grafeno/TiO₂ con el grafeno exfoliado electroquímicamente y la titania sol-gel antes y después del tratamiento hidrotérmal por 72 horas). Se utilizaron celdas de 5 mL de volumen para colocar las muestras en el equipo de Espectroscopía UV-vis.

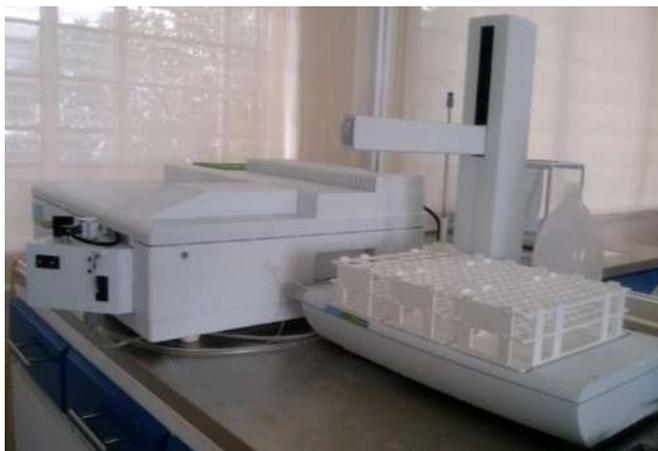


Figura 3.30 Espectrómetro ultravioleta-visible Perkin Elmer, modelo Lambda 25.

El cálculo de la banda prohibida a partir de las gráficas de longitud de onda contra absorbancia obtenidas con el equipo de espectrómetro ultravioleta se llevó a cabo mediante la conversión de los datos para obtener la gráfica de Tauc, $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$, en donde $h\nu$ es la energía de absorción y es igual a $h\nu = \left(\frac{1239}{\lambda}\right)$ eV, donde α es el coeficiente de absorción, $h\nu$ es la energía de absorción y λ es la longitud de onda en nanómetros. Se obtuvo la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ y se extrapola la energía de absorción de $h\nu$, que resulta de la intersección entre $h\nu$ y la línea tangente a la curva, cuando esta se vuelve lineal.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos a partir de la metodología experimental y se realiza una discusión de dichos resultados basada en la revisión de la literatura. Para comenzar se muestra la morfología y las fases cristalinas del grafeno exfoliado y de las nanopartículas de titania-anatasa. Además, se presentan los resultados de la caracterización tanto de las películas delgadas fabricadas mediante el proceso de recubrimiento por flujo, como del nanocompuesto grafeno/titania. Adicionalmente se realizó la determinación del band gap de las diferentes muestras y del tamaño de cristalito de las partículas de titania. Por último, se expone una propuesta de modelo físico-químico del nanocompuesto grafeno/titania basado en los resultados obtenidos a partir de la caracterización del compuesto.

4.1 Desarrollo del Proceso de exfoliación del grafito y nano estructura del grafeno obtenido

4.1.1 Caracterización de la fase precursora del grafeno exfoliado

La muestra de grafeno exfoliado electroquímicamente se analizó con la técnica convencional de Difracción de Rayos X. La prueba se corrió en un rango de 2θ de 5° a 80° , con un incremento de 0.2° en el ángulo de lectura, cada 0.5 segundos. El espectro de difracción obtenido se presenta en la Figura 4.1.

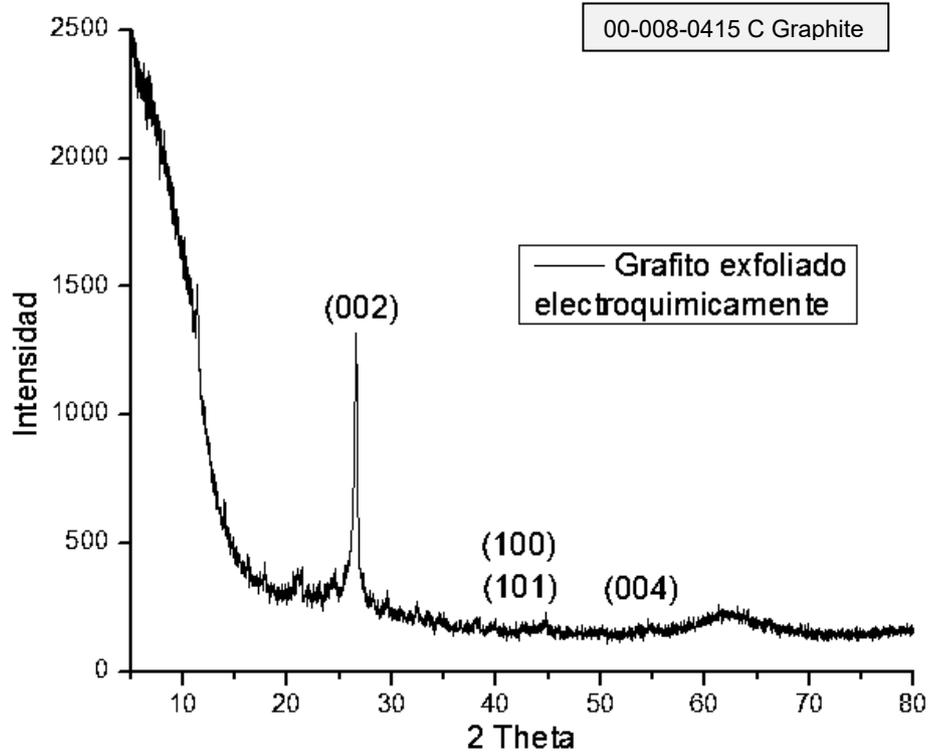


Figura 4.1 Espectro de difracción de rayos X de la muestra obtenida de la exfoliación electroquímica del grafito con la configuración convencional.

El pico alrededor de $2\theta = 26^\circ$ corresponde probablemente al grafito, cuyo pico característico se encuentra en 26.4° aproximadamente [37], [156], [157]. De este resultado se concluye que existe en la muestra grafito no exfoliado. En la base del mismo pico es observable un pico ancho correspondiente al grafeno exfoliado. Pueden distinguirse además los picos (100), (101) y (004), que son característicos del grafito.

Adicionalmente, se realizó el análisis de Difracción de Rayos X del grafeno exfoliado electroquímicamente con la configuración de ángulo rasante. Se corrió la prueba en un rango de 2θ de 5° a 60° , con incrementos de 0.2° , cada 1 segundo. El espectro de difracción obtenido con la configuración de ángulo rasante se muestra en la Figura 4.2. En este difractograma puede distinguirse de igual manera el pico alrededor de $2\theta = 26^\circ$ correspondiente al grafito, así como un pico muy ancho, también alrededor de $2\theta = 26^\circ$, que como se mencionó anteriormente, se debe al grafeno exfoliado. Esta reflexión ancha corresponde al plano cristalino (002) y su anchura sugiere que las capas de grafeno se

encuentran pobremente ordenadas a lo largo de la dirección del apilamiento, por lo que se puede concluir que la exfoliación del grafito se realizó adecuadamente y dio como resultado hojuelas de grafeno de unas cuantas capas [114]. La configuración de ángulo rasante permite observar con mayor claridad este pico correspondiente al grafeno exfoliado. Cabe destacar también la aparición de un pico a alrededor de $2\theta = 11^\circ$, el cual posiblemente se deba a la presencia de una pequeña cantidad de óxido de grafeno en la muestra [153], [155–157].

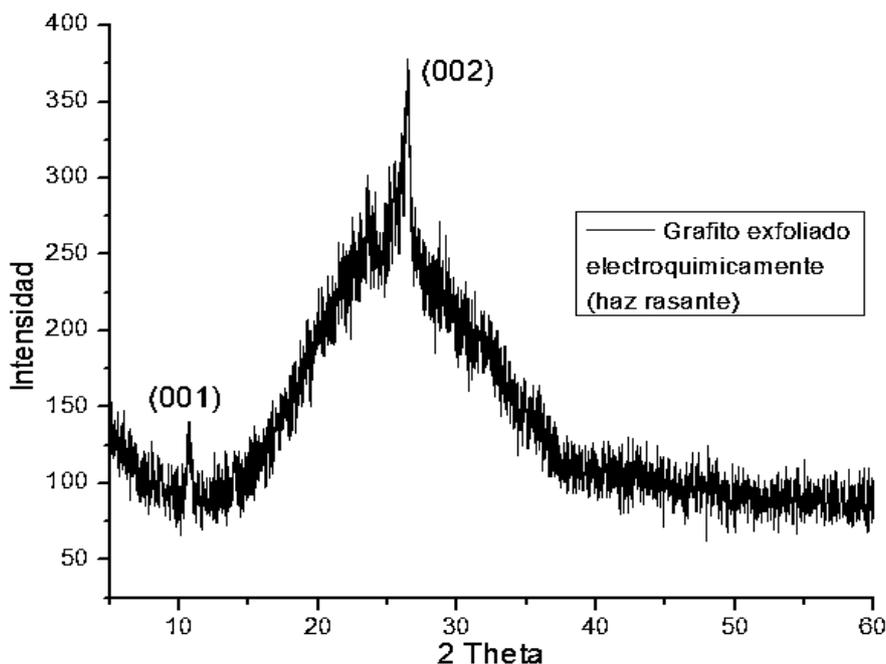


Figura 4.2 Espectro de difracción de rayos X de la muestra obtenida de la exfoliación electroquímica del grafito con la configuración de ángulo rasante.

A partir de los difractogramas se calculó el espaciamiento entre capas de grafeno mediante la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d\sin(\theta) \tag{4.1}$$

En donde la longitud de onda corresponde a la del haz de rayos X, que es equivalente a $\lambda = 0.15418$ nm, “ d ” es la distancia entre capas de grafeno en la muestra y θ es el ángulo de difracción. Para el cálculo se tomó el valor de $2\theta = 26.6^\circ$. Despejando y sustituyendo se obtiene:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta)} = \frac{0.15418 \text{ nm}}{2 \sin(\theta)}$$

$$d = 0.3351 \text{ nm}$$

En la Figura 4.3 se presenta una gráfica comparativa de los patrones de difracción de DRX del grafito precursor, el grafito exfoliado analizado con la configuración convencional (Bragg-Brentano) y la configuración de ángulo rasante. Destaca en las tres muestras principalmente el pico que se encuentra a $2\theta = 26.6^\circ$ (002), el cual, como se mencionó anteriormente, es característico del grafito [161], y también se atribuye al grafeno u óxido de grafeno reducido, tomando en cuenta que con este último, el pico es mucho más ancho, pareciendo una señal amorfa, esto se observa en el patrón de grafito exfoliado (haz rasante). Otro pico importante que se puede observar en la muestra de grafito exfoliado analizado con la técnica de haz rasante es el que se encuentra a alrededor de $2\theta = 11^\circ$ (001), que según la bibliografía, puede atribuirse a óxido de grafeno [162].

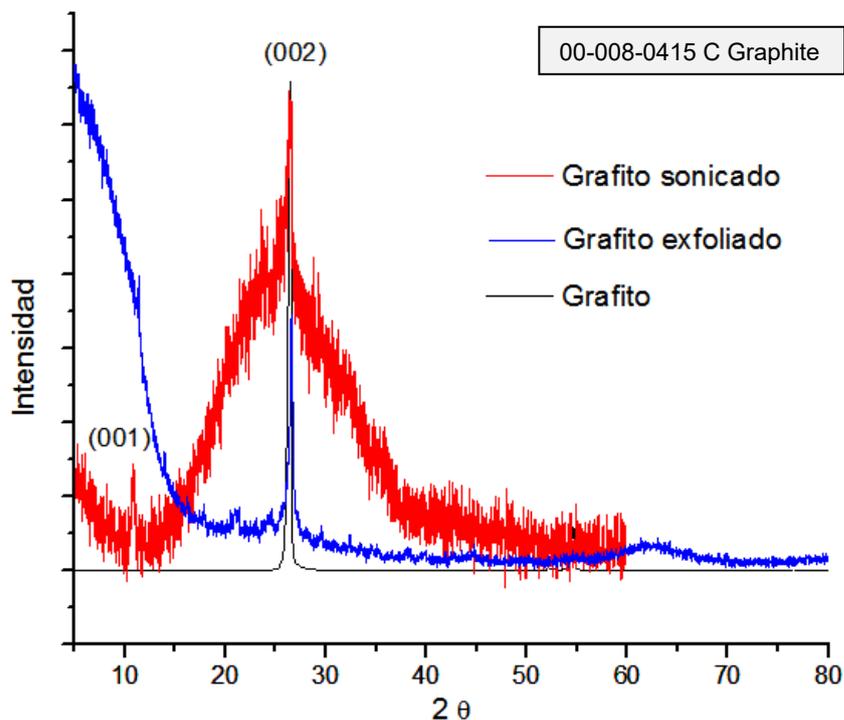


Figura 4.3 Comparación de los patrones de DRX del grafito precursor, el grafito exfoliado y el grafito exfoliado analizado por la técnica de haz rasante.

Mediante la técnica de difracción de rayos X se pudieron identificar los planos cristalinos característicos tanto del grafito como del grafeno en la muestra de grafeno exfoliado electroquímicamente. La configuración de haz rasante en el equipo de difracción permitió observar con mayor claridad los planos cristalinos, incluyendo el característico del óxido de grafeno. Por lo tanto se concluye que el grafito fue exfoliado apropiadamente, generando grafeno de unas cuantas capas.

La característica principal del producto del proceso de exfoliación propuesto y seguido en la presente investigación es la pureza intercapa del grafeno conseguida, que a diferencia de otros procesos de síntesis como el método químico de Hummers [163], cuya característica intrínseca es que la distancia interplanar del grafeno producido por ese método, se ensancha como resultado de la presencia de grupos funcionales oxigenados posicionados entre las capas del óxido de grafeno. Dichos grupos son muy difíciles de eliminar pese a tratamientos adicionales. Por el contrario, la ausencia del mismo ensanchamiento interlaminar del grafeno obtenido en este trabajo, se muestra en el patrón de DRX de la Figura 4.2. Dicha falta de ensanchamiento se percibe por la perfecta coincidencia del pico del grafeno exfoliado y del grafito correspondiendo ambos a una distancia interplanar de 0.335 nm.

A manera de comparación, en la Figura 4.4 se muestran los patrones de DRX de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido provenientes de un trabajo en donde se sintetizó grafeno a partir del método Hummers [164]. El grafito precursor posee una distancia interplanar de 0.335 nm. El óxido de grafeno obtenido con el método Hummers posee grupos funcionales oxigenados entre las capas de grafeno y en consecuencia la distancia interplanar se incrementa hasta 0.833 nm. Después de un proceso de reducción de los grupos oxigenados mediante un tratamiento hidrotermal, se obtuvo óxido de grafeno reducido, con una distancia interplanar de 0.37 nm, que sigue siendo ligeramente mayor que la distancia del grafito precursor.

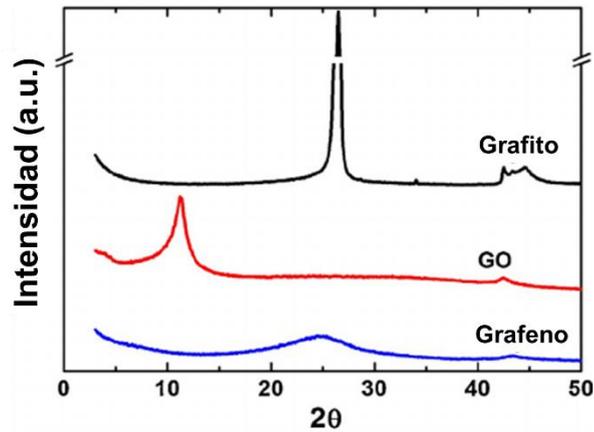


Figura 4.4 Comparación de los patrones de DRX de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido [164].

4.1.2 Nano estructura resultante de la exfoliación electroquímica

El espectro Raman de la muestra de grafeno exfoliado se muestra en la Figura 4.5. Los picos obtenidos corresponden a las bandas características del grafeno: D (1344), G (1569) D' (2689) G' (3220). La banda D indica la presencia de defectos o bordes en las muestras de grafeno [104], que se pudieron observar mediante MEB y MET. La intensidad del pico G es relativamente elevada, comparada con la intensidad que se presenta en muestras de grafeno monocapa, que es bastante menor [165].

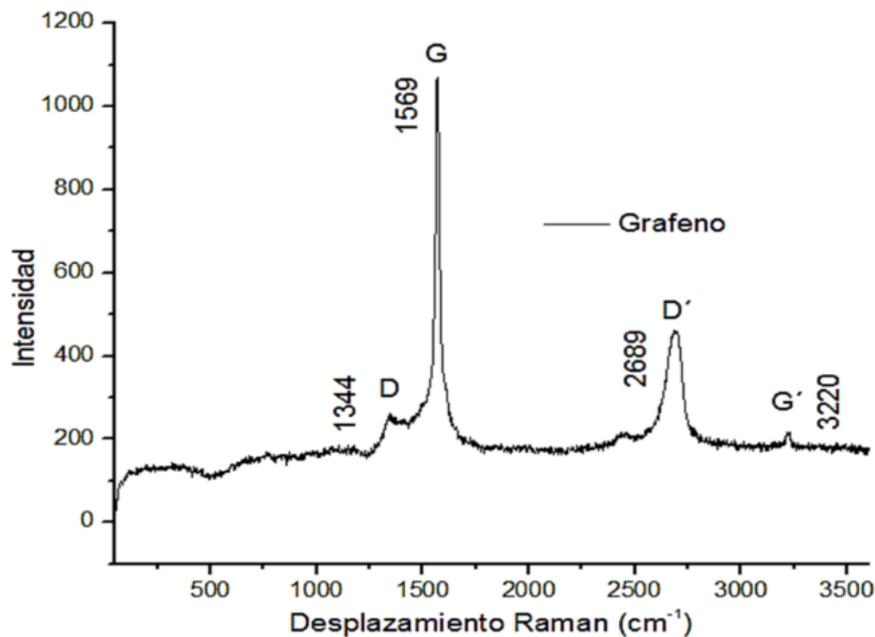


Figura 4.5 Espectro Raman de la muestra de grafeno exfoliado.

Una comparación entre los espectros de Raman de la muestra de grafito precursor y grafeno exfoliado se presenta en la Figura 4.6. Puede observarse que la banda G presentó un ligero desplazamiento hacia la izquierda, mientras que la banda D permaneció en el mismo lugar. Otro cambio notable se encuentra en el pico G', el cual tuvo un ligero desplazamiento hacia la izquierda y disminuyó en intensidad. La diferencia más relevante se observa en la banda D', que en el espectro del grafeno se desplazó considerablemente hacia la izquierda y disminuyó su intensidad.

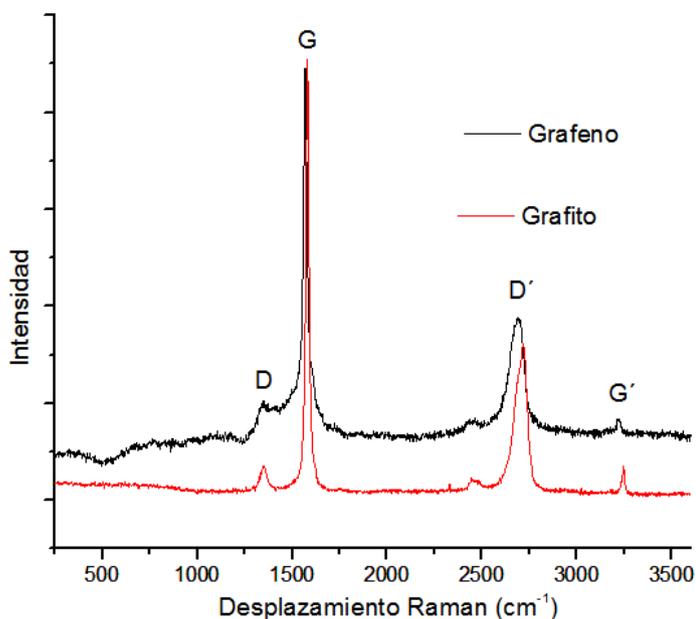


Figura 4.6 Comparación entre espectros de Raman de grafito precursor y grafeno exfoliado.

La banda D' en el espectro obtenido se asemeja bastante a la del grafeno de unas cuantas capas, esta banda se presenta en la Figura 4.7. La banda D' del grafeno monocapa no presenta sub-picos, a diferencia del grafeno bicapa que cuenta con 4 sub-picos, y del grafeno de unas cuantas capas y el grafito que poseen 2 sub-picos [165]. El pico correspondiente a la banda D' pareciera tener más de un sub-pico, por lo que no se trataría de grafeno monocapa, sino más bien de grafeno de unas cuantas capas.

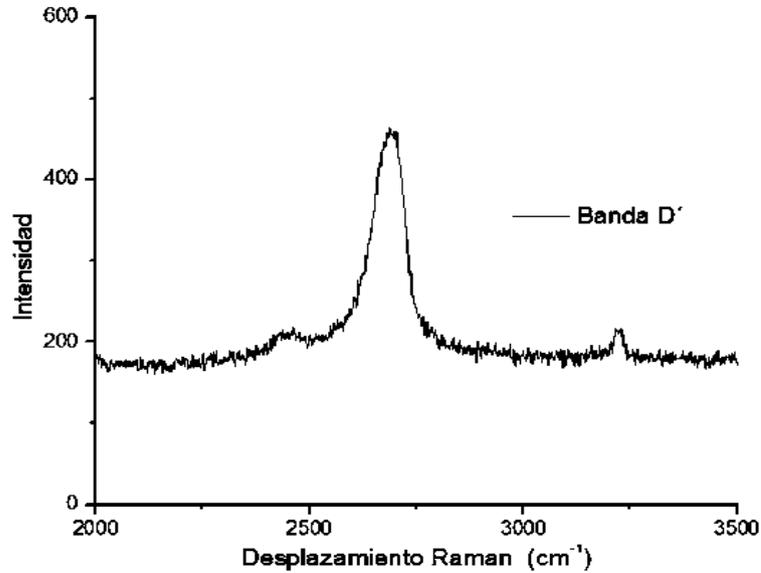


Figura 4.7 Banda D' del espectro Raman del grafeno exfoliado.

En la Figura 4.8 se observa con mayor claridad el cambio en el pico D' ocasionado por la exfoliación de grafito. El pico D' del grafito en el espectro Raman está compuesto por 2 sub-picos, los cuales disminuyen su intensidad considerablemente en el pico D' del espectro del grafeno y ambos picos se desplazan hacia la izquierda.

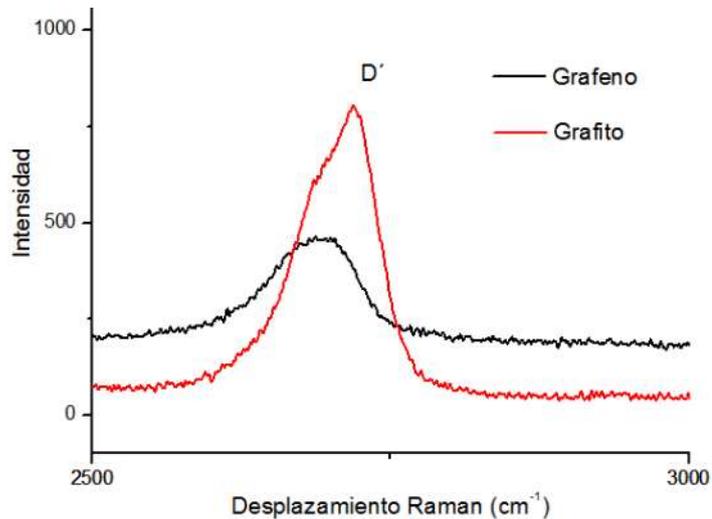


Figura 4.8 Comparación de bandas D' de los espectros de Raman de grafito y grafeno exfoliado.

Se realizó una deconvolución de la banda D' utilizando el programa Origin para determinar la cantidad de sub-picos que la conforman. En la Figura 4.9 se presenta una comparación de un ajuste de picos múltiples. En la imagen de la izquierda se muestra el ajuste considerando 2

sub-picos, mientras que en la imagen de la derecha se ajustó la banda D' suponiendo la presencia de 4 sub-picos. Las curvas punteadas de color verde corresponden a los sub-picos y la curva de color azul representa la suma de estos sub-picos. Es posible observar que el ajuste que considera 4 sub-picos es el que más se asemeja a la banda D' del espectro Raman del grafeno.

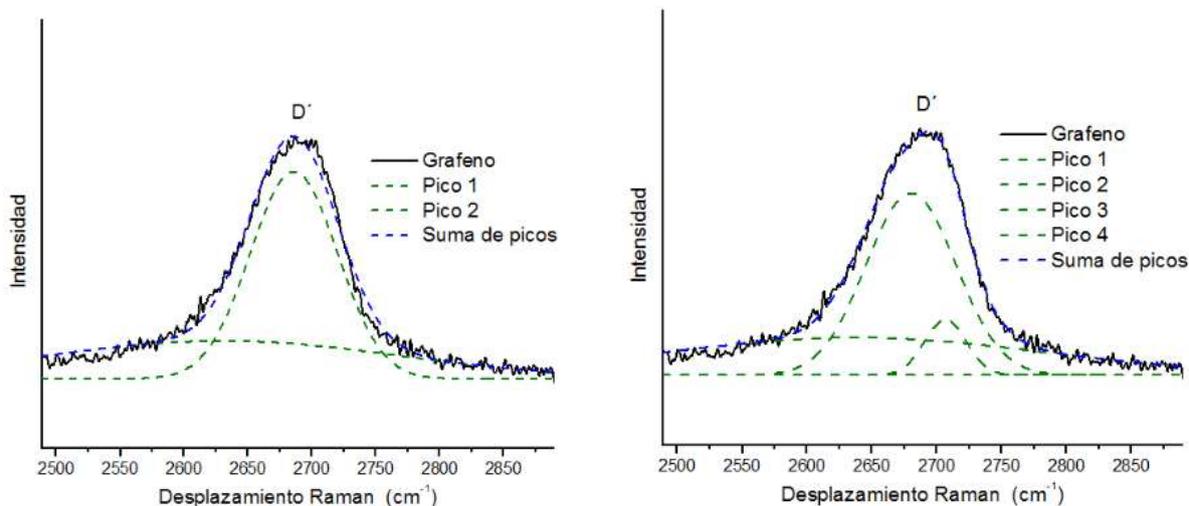


Figura 4.9 Comparación de las deconvoluciones de las bandas D' de los espectros de Raman de grafeno, considerando 2 sub-picos (izquierda) y 4 sub-picos (derecha).

Los sub-picos que componen al pico D' en los espectros de Raman del grafito y del grafeno exfoliado pueden visualizarse mediante la deconvolución realizada con el programa Origin. En la Figura 4.10 se muestra la comparación de las deconvoluciones de la banda o pico D' del grafito precursor (izquierda) y del grafeno exfoliado (derecha). En el espectro del grafito precursor se pueden ver con claridad los 2 sub-picos que componen la banda D', mientras que la banda D' del grafeno exfoliado presenta 4 sub-picos.

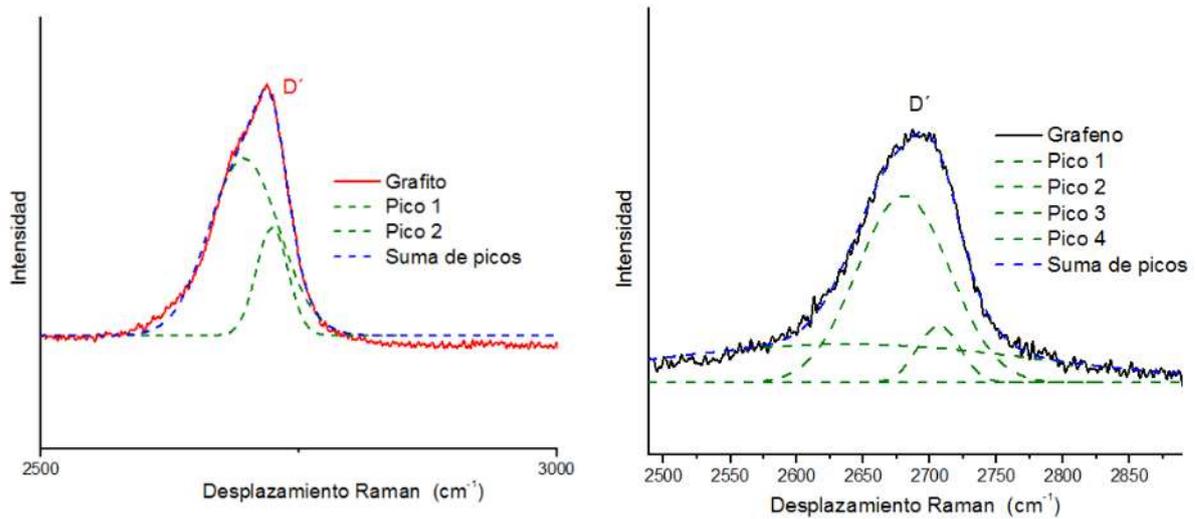


Figura 4.10 Comparación de las deconvoluciones de las bandas D' de los espectros de Raman de grafito (izquierda) y grafeno exfoliado (derecha).

El espectro Raman de la muestra de grafeno exfoliado presenta las bandas características del grafeno: D (1344), G (1569) D' (2689) G' (3220). La banda D' en particular permitió confirmar que se realizó adecuadamente la exfoliación de las capas de grafito unidas por enlaces de Van der Waals y se obtuvo grafeno bicapa. Esta conclusión resulta evidente cuando se compara con muestras de grafeno provenientes de la literatura. En la Figura 4.11 se presentan los espectros de Raman de muestras de grafeno sintetizadas mediante exfoliación mecánica de grafito pirolítico altamente orientado [165]. El espectro Raman del grafeno monocapa se distingue principalmente por una banda G con una intensidad notablemente disminuida con respecto a la banda G del grafeno con varias capas y del grafito precursor, además de que la banda D' no tiene sub-picos y presenta un desplazamiento hacia la izquierda con respecto a la banda D' del grafito. En cambio, el espectro Raman del grafeno bicapa posee una banda G con intensidad alta, ligeramente disminuida en comparación con la banda G del grafito y la banda D' está compuesta por 4 sub-picos. Cuando se trata de grafeno de más de dos capas o de grafito, la banda D' se compone de 2 sub-picos. Por lo tanto es posible concluir que el grafeno obtenido en el presente trabajo es bicapa.

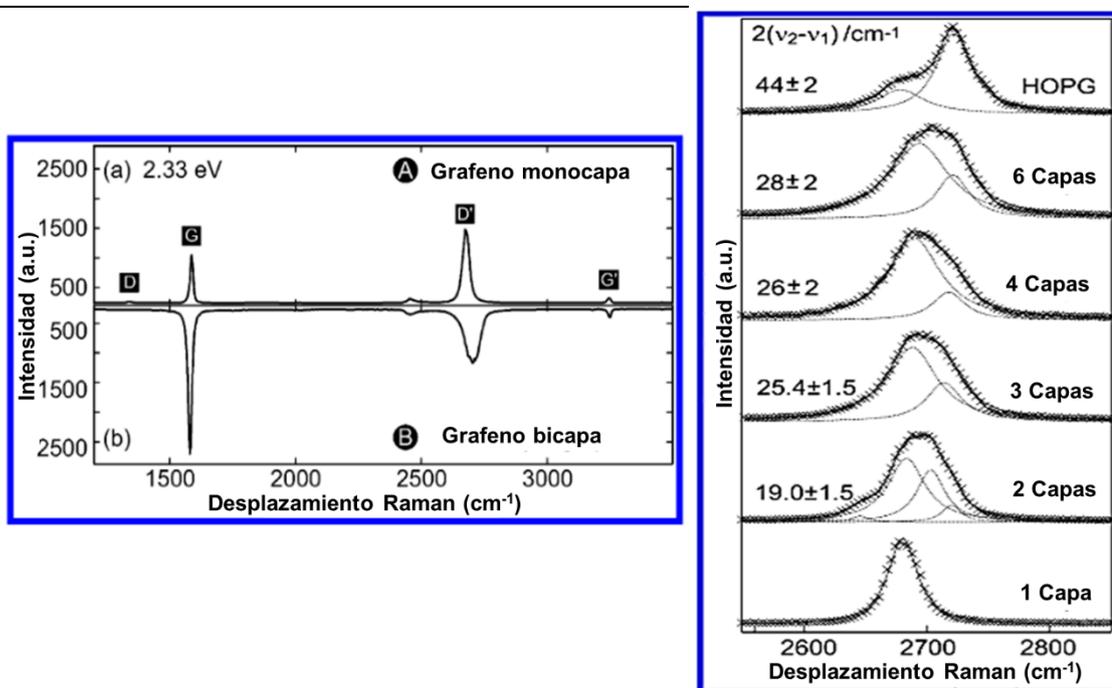


Figura 4.11 Comparación de espectros Raman de (b) grafeno monocapa y (c) grafeno bicapa (izquierda) y comparación de la banda D' de muestras de grafeno con diferente número de capas (derecha) [165].

Las propiedades del grafeno bicapa son distintas a las del grafito precursor y similares a las propiedades del grafeno monocapa [166], como por ejemplo: una conductividad eléctrica muy elevada con una movilidad a temperatura ambiente de en aire de $40,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, la posibilidad de modificar sus propiedades cambiando la densidad de portadores de carga por medio de dopaje en materiales compósitos, alta conductividad térmica a temperatura de $2800 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, gran resistencia, flexibilidad, y transparencia de aproximadamente 95 %.

4.1.3 Limitaciones y bondades del proceso de exfoliación

Las imágenes de la morfología general del grafeno exfoliado electroquímicamente obtenidas con el Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo se presentan en la Figura 4.12. En estas imágenes a bajas ampliaciones se puede observar la estructura capeada característica del grafito y del grafeno.

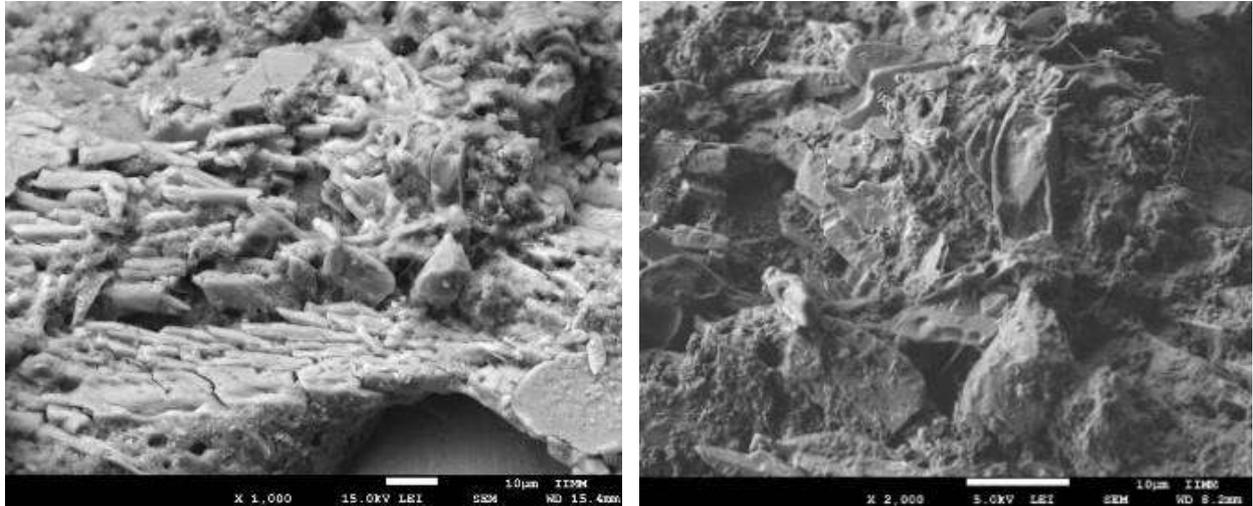


Figura 4.12 Imágenes de MEB de la muestra de grafeno exfoliado a diferentes ampliaciones.

Las pequeñas hojuelas exfoliadas de grafeno pueden distinguirse en estas imágenes. También puede observarse que algunas hojuelas de grafito no se exfoliaron por completo y sus capas permanecen unidas entre sí mediante enlaces de Van der Waals. Por lo tanto, en la muestra se encuentran presentes tanto hojuelas de grafeno exfoliadas electroquímicamente, como hojuelas de grafito no exfoliadas. Estas imágenes confirman los resultados obtenidos en el espectro de DRX, en donde se presentaron los picos cristalinos característicos del grafito y del grafeno.

En estas imágenes se ponen en evidencia dos de las limitaciones más relevantes del método de exfoliación electroquímica, que son: las hojuelas de grafeno obtenidas son heterogéneas y la exfoliación del grafito es incompleta. Durante el proceso de exfoliación electroquímica, la intercalación de los iones del electrolito entre las capas del grafito produce la separación de las mismas y en consecuencia se obtiene grafeno exfoliado. Sin embargo, la exfoliación no se realiza de manera homogénea en toda la barra de grafito y además, la desintegración del monolito de grafito (electrodo de trabajo), provoca que algunas hojuelas de grafito se desprendan sin haber sido completamente exfoliadas [42]. Por lo tanto, este método de síntesis de grafeno da como resultado hojuelas desordenadas, de diferentes tamaños y espesores.

En la Figura 4.13 se muestra otra imagen del grafeno exfoliado obtenida con el MEB. En esta imagen se puede observar con más claridad la estructura capeada característica del grafeno. Son notables algunas hojuelas muy pequeñas, correspondientes al grafeno exfoliado. También pueden observarse hojuelas más grandes y gruesas de grafito no exfoliado.

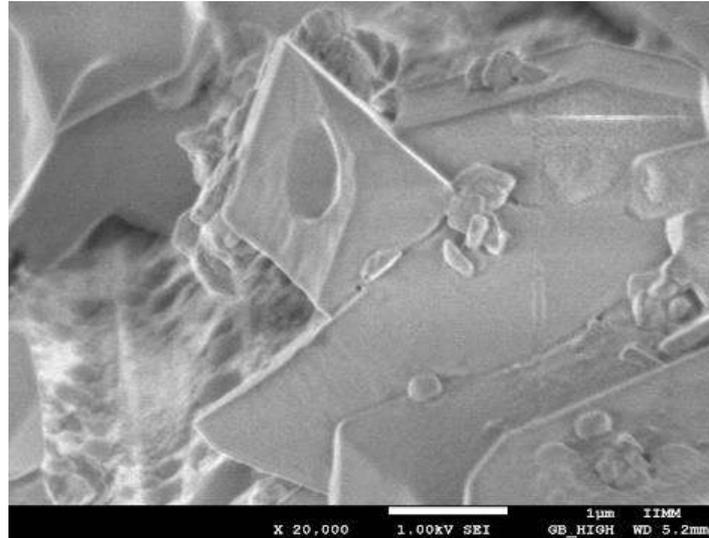


Figura 4.13 Imagen del MEB de la muestra de grafeno exfoliado (20,000X).

En el modo topográfico, el contraste se produce porque el número y las trayectorias de los electrones retrodispersados y el número de electrones secundarios dependen del ángulo de incidencia entre el haz y la superficie de la muestra. Este ángulo de incidencia entre el haz y la superficie, varía únicamente debido a la inclinación de la muestra y por lo tanto, las variaciones de nivel en la superficie de la muestra generan contraste en la imagen obtenida [167]. En consecuencia, el modo topográfico permite revelar detalles superficiales de la muestra que no es posible observar mediante otros modos.

Es importante mencionar que, a diferencia de muestras más gruesas y rugosas, en donde se utiliza el modo topográfico para resaltar las diferencias de relieve en la superficie, la muestra de grafeno exfoliado presenta hojuelas muy delgadas, desordenadas y de diferentes tamaños. Por lo tanto, el modo topográfico se empleó para poder distinguir las hojuelas de grafeno exfoliado de las hojuelas de grafito no exfoliado.

Una imagen en modo topográfico del grafeno exfoliado se presenta en la Figura 4.14 (izquierda). Al ser una modalidad más energética, los electrones atraviesan la muestra en las regiones más delgadas, por lo que estas regiones se observan más transparentes y corresponden a hojuelas de grafeno de unas cuantas capas de espesor. Las zonas más claras son las más densas, por lo que el haz de electrones no atraviesa la muestra, estas porciones de la muestra corresponden al grafito no exfoliado, en donde un gran número de capas de grafeno permanecen juntas.

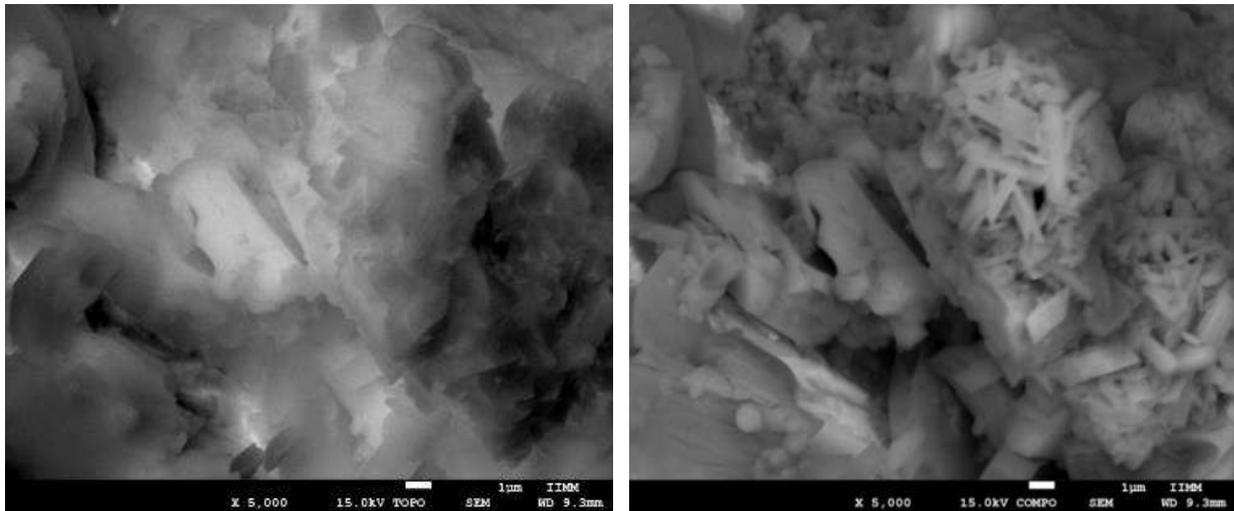


Figura 4.14 Imágenes del MEB de la muestra de grafeno exfoliado en modo topográfico (izquierda) y modo composicional (derecha).

En el modo composicional del Microscopio Electrónico de Barrido, el mecanismo de contraste proviene de la composición de la muestra, es decir, depende del número atómico de los elementos encontrados en la muestra. Por lo tanto, si se trata de una muestra con una superficie lisa y compuesta por un elemento únicamente, no se formará ningún contraste. Por otro lado, si la muestra posee regiones con diferente composición y número atómico, se generará un contraste entre ambas regiones [167]. En general, las regiones con alto número atómico promedio aparecen relativamente más claras que las regiones con número atómico bajo.

Para el caso del grafeno exfoliado obtenido en este trabajo, la muestra presenta principalmente dos elementos, el carbono (C) y el oxígeno (O). Ambos elementos cuentan con un número atómico similar, 6 para el caso del carbono y 8 para el oxígeno. En la imagen de

MEB obtenida con el modo composicional que se muestra en la Figura 4.15 (derecha) no se observa un alto nivel de contraste debido a que, como se mencionó anteriormente, no existen grandes diferencias de número atómico entre los elementos presentes en la muestra. Sin embargo sí es posible distinguir unas regiones más claras que otras. Este contraste podría surgir de la diferencia de número atómico promedio entre las regiones. Tomando en cuenta que el oxígeno posee un número atómico mayor que el del carbono, se puede deducir que en las regiones relativamente más claras, existe una mayor cantidad de oxígeno, mientras que en las regiones más oscuras, la cantidad de oxígeno es menor.

Se realizó una medición de algunas capas distinguibles en el modo topográfico, como se puede observar en la imagen de la Figura 4.15, su espesor se encuentra entre 150 y 200 nm aproximadamente. Las capas individuales de grafeno son mucho más delgadas, por lo que en esta imagen se observa grafito exfoliado de unas cuantas capas.

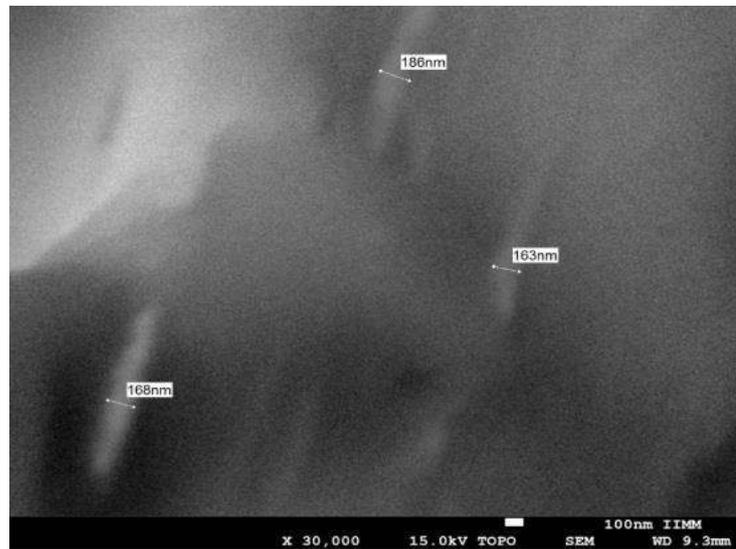


Figura 4.15 Imagen del MEB de la muestra de grafeno exfoliado en modo topográfico (30,000X) con cotas de medición para determinar la longitud de las dimensiones de las capas de grafito.

El número de capas del grafeno exfoliado no puede determinarse fácilmente mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, en consecuencia, comúnmente se utiliza el equipo de Espectroscopía Raman o la técnica de la determinación de la altura empleando Microscopía de Fuerza Atómica [168].

En la Figura 4.16 se muestran dos imágenes en modo topográfico de la muestra de grafeno exfoliado electroquímicamente que además fue sonicado por 30 minutos. Con el modo topográfico, se pueden distinguir en la muestra las hojuelas de grafeno exfoliado. Cabe mencionar en estas imágenes la presencia de algunas arrugas en las hojuelas de grafeno. Estas arrugas podrían deberse a la existencia de grupos oxigenados como hidroxilo o carboxilo, que están enlazadas a ambos lados de las láminas de grafeno [169]. Estos grupos oxigenados corresponden al óxido de grafeno que está presente en la muestra en cantidades relativamente pequeñas, como pudo identificarse mediante la técnica de DRX. La presencia de arrugas en las hojuelas de grafeno es mucho más evidente en el grafeno obtenido por algunos otros métodos, como por ejemplo la deposición química de vapor [114]. Por lo tanto, se comprueba que una de las ventajas que posee el método de exfoliación electroquímica de grafito para obtener grafeno, es la relativamente baja cantidad de óxido de grafeno formado, con respecto a otros métodos de síntesis de grafeno.

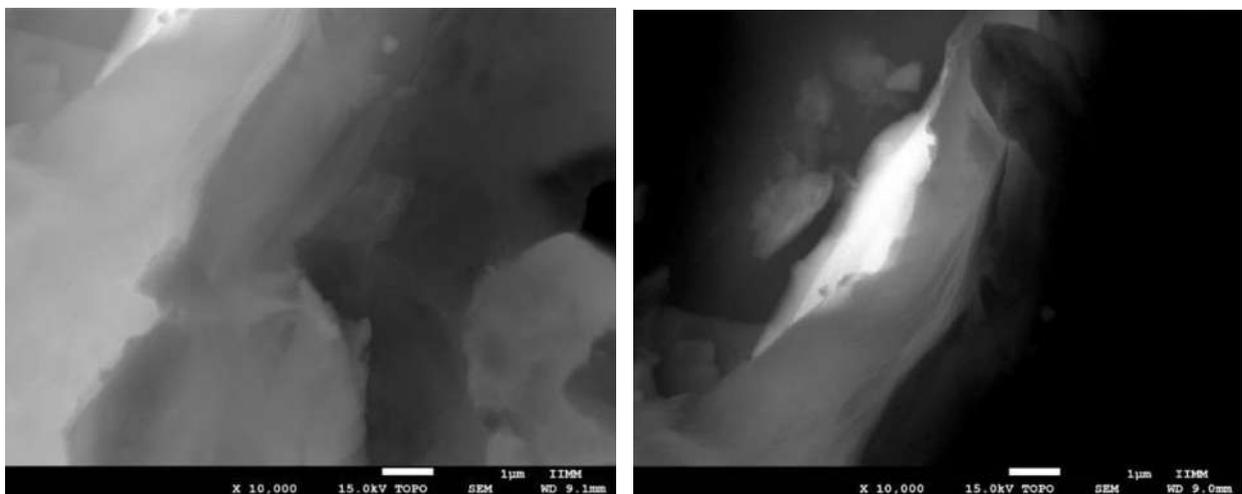


Figura 4.16 Imágenes del MEB de la muestra de grafeno en modo topográfico y con diferentes ampliaciones (500 X en la imagen superior izquierda y 10,000 X).

En la Figura 4.17 se muestran imágenes de grafeno exfoliado en modo de electrones secundarios. Las capas más delgadas se distinguen con mayor facilidad en el modo de electrones secundarios debido a que se observa la parte más superficial de la muestra. Es posible ver algunas capas muy pequeñas que no se exfoliaron por completo y cuyo espesor, que no es fácilmente medible por esta técnica de caracterización, es nanométrico. Estas hojuelas pequeñas son de grafeno de unas cuantas capas.

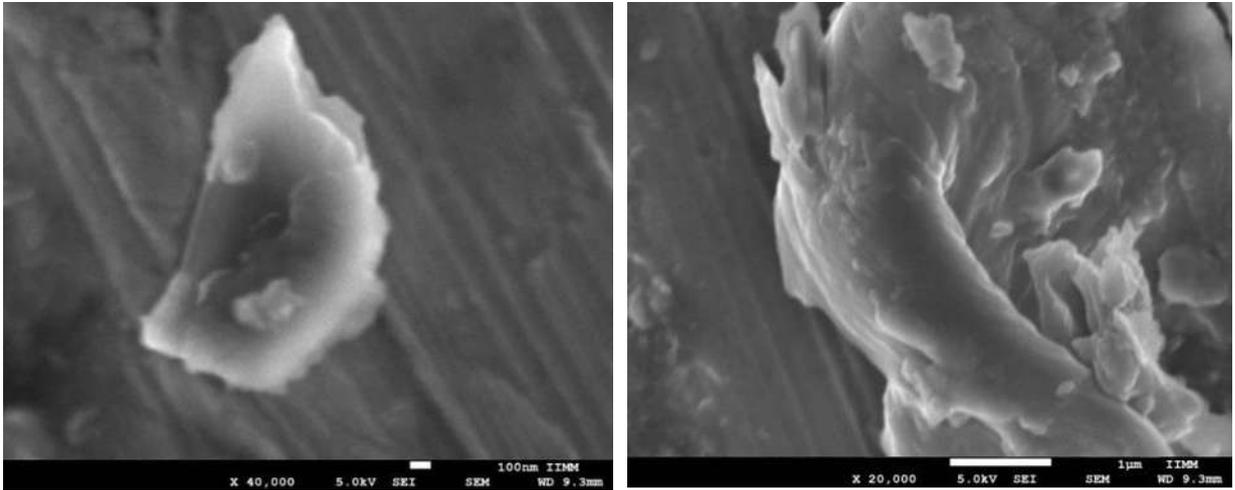


Figura 4.17 Imágenes del MEB de la muestra de grafeno exfoliado.

Las imágenes de la Figura 4.18 son el resultado del análisis de Espectroscopía de Dispersión de Energía de rayos X en el modo de mapeo elemental. Se distinguen principalmente dos elementos: carbono y oxígeno, como se había confirmado en los patrones de DRX obtenidos en donde se detectó la presencia de óxido de grafeno, esto se observa en la Figura 4.18 (izquierda), en donde las zonas amarillas indican que el carbono (rojo) y el oxígeno (verde) se encuentran mezclados. En la imagen de la derecha se destaca en rojo únicamente al carbono, que se encuentra distribuido uniformemente en la muestra.

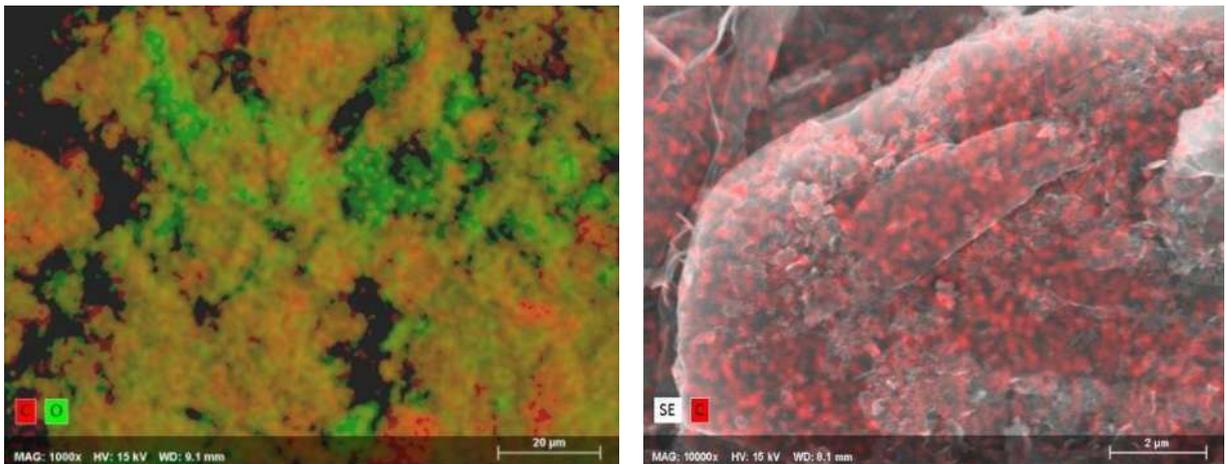


Figura 4.18 Imágenes del MEB de la muestra de grafeno exfoliado en modo de mapeo de elementos.

A continuación se muestran las imágenes obtenidas con el Microscopio Electrónico de Barrido de emisión de campo (MEB) del producto de la exfoliación del grafito en solución de té negro mediante la lanza ultrasónica del procesador ultrasónico de la marca hielscher, modelo UP400St. Las imágenes de la Figura 4.19 corresponden a la parte sólida que quedó en el fondo de los tubos de ensayo que se centrifugaron. Pueden observarse claramente las hojuelas de grafeno exfoliadas y desordenadas. Debido a que esta es la parte más densa del producto de la exfoliación, esta debe de ser el grafito menos exfoliado y con mayor número de capas. En las imágenes se pueden distinguir hojuelas de diferentes tamaños y la exfoliación provocada por la sonicación es evidente.

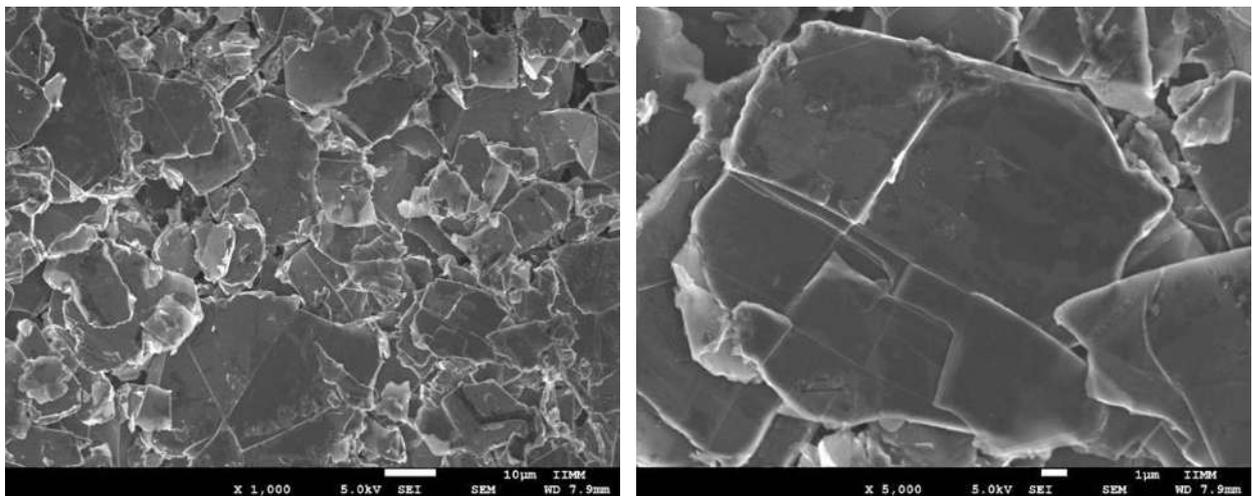


Figura 4.19 Imágenes del MEB del producto de la exfoliación con ultrasonido de grafito en solución de té negro (parte sólida).

Las imágenes de la Figura 4.20 son de la parte líquida que se vació de los tubos de ensayo centrifugados y se colocó en una caja de Petri. Esta muestra es similar a la parte sólida, sin embargo, se observan menor cantidad de hojuelas. Al encontrarse en la parte líquida, estas hojuelas son menos densas que en la muestra anterior, por lo que probablemente cuentan con un menor número de capas. Pueden verse las hojuelas exfoliadas por la sonicación, generando hojuelas muy delgadas de grafeno de unas cuantas capas.

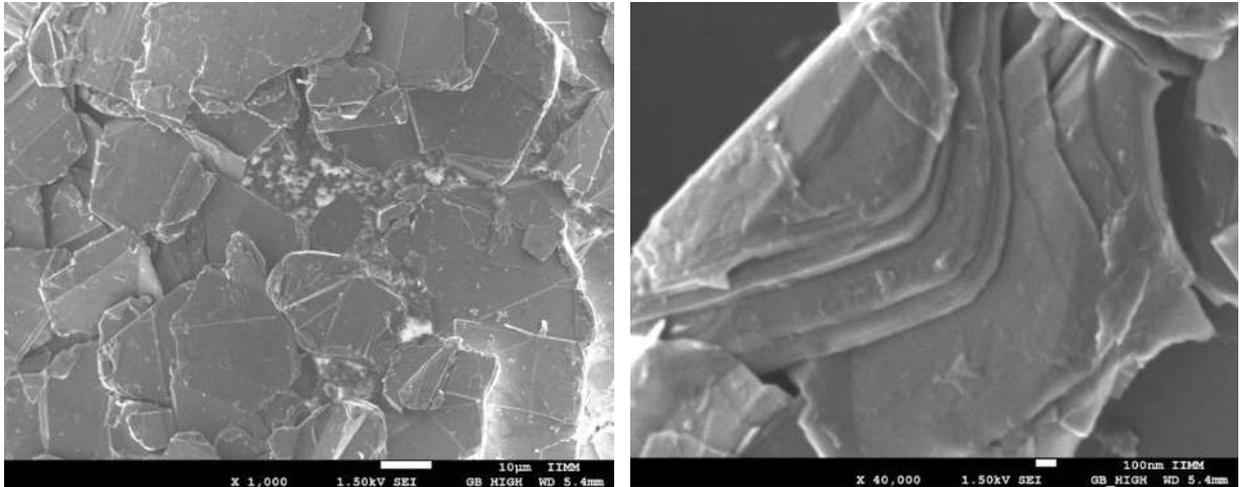


Figura 4.20 Imágenes del MEB del producto de la exfoliación con ultrasonido de grafito en solución de té negro (parte líquida vaciada de los tubos de ensayo).

El líquido sobrenadante que se colocó en un vaso de precipitados y se dejó secando es el que se muestra en las imágenes de la Figura 4.21. Esta muestra en particular no es tan conductora como las otras, por lo que no se puede enfocar correctamente y al enfocar el haz de electrones en una zona, ésta se carga, distorsionando la imagen. La morfología que se observa es de hojuelas de grafito muy aglomeradas.

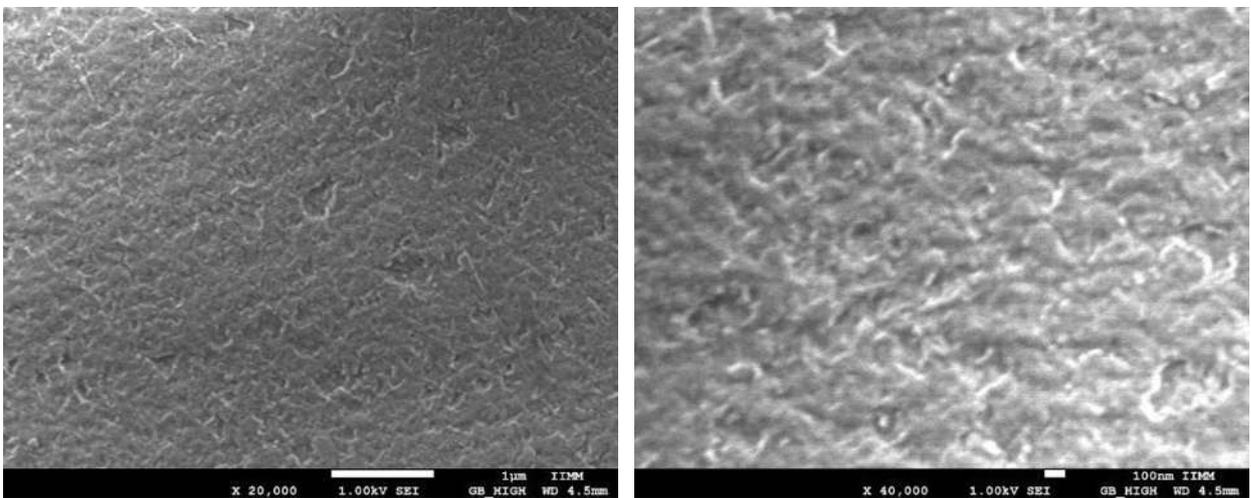


Figura 4.21 Imágenes del MEB del producto de la exfoliación con ultrasonido de grafito en solución de té negro (sobrenadante).

En la Figura 4.22 se presentan imágenes del grafito exfoliado con el procesador ultrasónico de la marca hielscher, modelo UP400St utilizando agua destilada y acetona como dispersantes.

Estas imágenes en particular corresponden a la muestra que se retiró del vaso de precipitados después de 4 minutos de sonicación a 300 W. Los efectos de la sonicación son evidentes, provocando exfoliación de las capas de grafito y el desorden de las hojuelas de grafito. Puede notarse que se trata de hojuelas más grandes que las obtenidas a tiempos mayores.

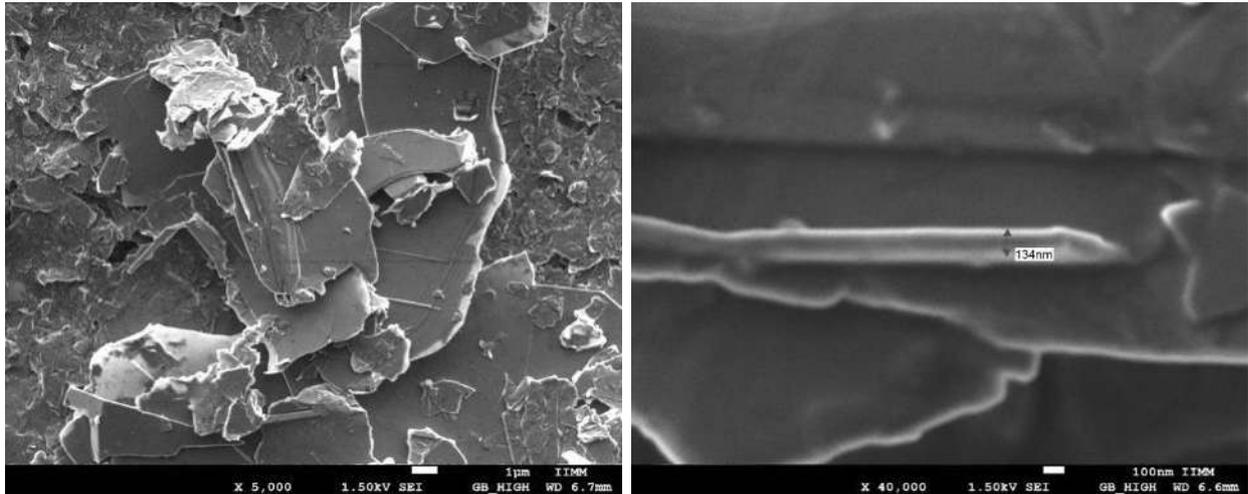


Figura 4.22 Imágenes del MEB del producto de la exfoliación con ultrasonido de grafito en agua destilada y acetona (300 W por 4 min).

La muestra obtenida después de 16 minutos de sonicación a 300 W se presenta en la Figura 4.23. Siguen presentándose algunas hojuelas grandes y también se observan una mayor cantidad de hojuelas pequeñas. Pueden observarse unas hojuelas de alrededor de 77 nm de espesor según la medición realizada con el mismo equipo. Esta muestra parece más dispersa que la obtenida a los 4 minutos y las imágenes de MEB lo confirman.

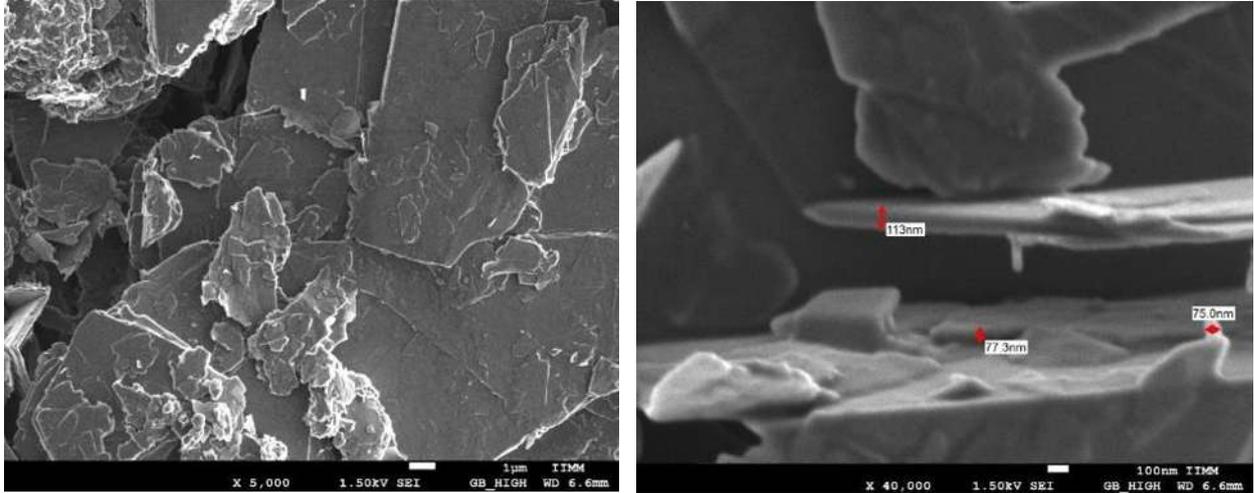


Figura 4.23 Imágenes del MEB del producto de la exfoliación con ultrasonido de grafito en agua destilada y acetona (300 W por 16 min).

Por último se observó la muestra retirada del vaso de precipitados después de 16 minutos de sonicación a 300 W y con una sonicación adicional a 2 W por un tiempo de 20 minutos (Figura 4.24). En estas imágenes pudieron medirse capas de alrededor de 34 nm de espesor. Además, en estas imágenes parecen predominar las hojuelas de mayor tamaño, observándose una menor cantidad de hojuelas más pequeñas, que parecen haberse aglomerado.

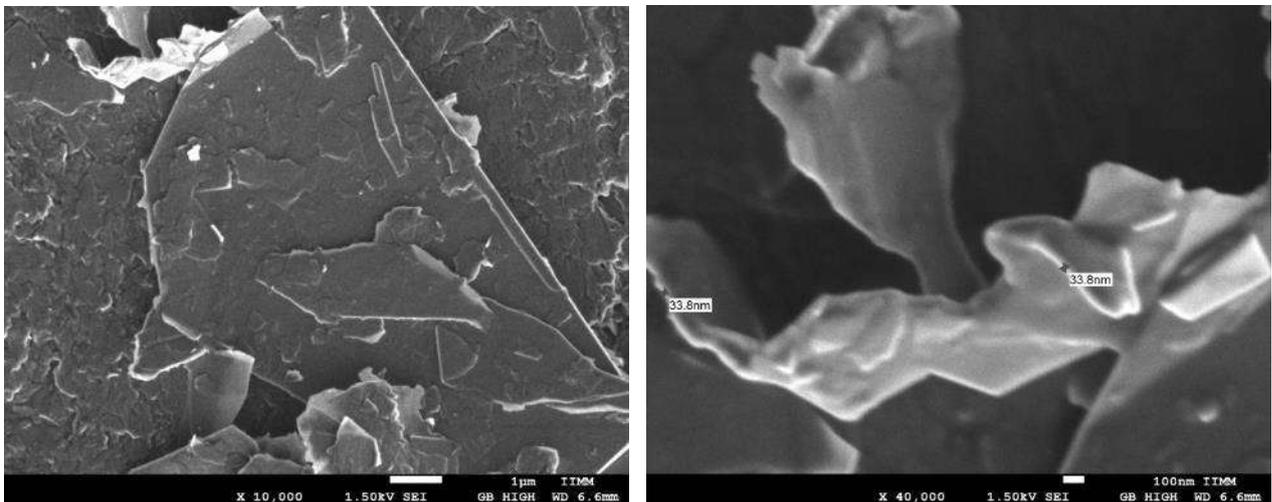


Figura 4.24 Imágenes del MEB del producto de la exfoliación con ultrasonido de grafito en agua destilada y acetona (300 W por 16 min y después 2 W por 20 min).

El efecto del tiempo de la sonicación parece ser una disminución del tamaño de las hojuelas de grafeno exfoliado. En otros trabajos también se ha demostrado que un incremento en la potencia y en el tiempo de la sonicación produce una disminución del tamaño de las hojuelas de grafeno [44].

La exfoliación de grafito para obtener grafeno mediante el método de exfoliación electroquímica fue posible debido a los parámetros elegidos (voltaje aplicado, el tiempo del experimento, electrolito utilizado) y el tipo de electrodo de trabajo de grafito que se colocó en el arreglo electroquímico. Tanto la barra de grafito como las hojuelas de grafito utilizadas como electrodos poseen características morfológicas que favorecen la expansión de las capas de grafito durante el proceso de exfoliación electroquímica. Existen otros tipos de electrodos de grafito que no pueden exfoliarse adecuadamente con este método. Por lo tanto la elección del electrodo de grafito es un aspecto crucial cuando se busca obtener grafeno a partir de la exfoliación electroquímica de grafito.

En la literatura se encuentran casos en donde se comparan diferentes electrodos de trabajo de grafito en arreglos electroquímicos para la obtención de grafeno. Como ejemplo se puede mencionar un trabajo en donde realizaron la exfoliación electroquímica de grafito usando haluros de sodio como electrolito [170]. El proceso de exfoliación anódica se llevó a cabo usando diferentes electrodos de grafito como el ánodo (electrodo de trabajo) y una lámina de platino como el cátodo (contraelectrodo). Ambos electrodos fueron sumergidos en una solución acuosa de haluro de sodio y se aplicó un voltaje de 10 V al sistema por 1 hora. Posteriormente, los productos de la exfoliación fueron sonicados por 3 horas en un solvente orgánico o en una solución acuosa. Los autores observaron que la exfoliación del grafito para obtener grafeno sólo se realizó de manera adecuada utilizando la lámina de grafito en el electrodo de trabajo. Cuando se colocaron los electrodos de trabajo de grafito pirolítico altamente orientado y de hojuelas de grafito se produjeron materiales ligeramente expandidos que no pudieron suspenderse en la solución. Esta diferencia en el grafeno exfoliado se debe, según los autores, a las características morfológicas de las láminas de grafito, ya que estas se componen de pilas micrométricas desordenadas de láminas de grafito que presentan arrugas, dobleces y vacíos en su estructura como se puede observar en la Figura 4.25a. Por otra parte,

el grafito pirolítico altamente orientado y las hojuelas de grafito están compuestas por capas compactadas con poco o ningún vacío entre las capas (Figura 4.25 b y 4.25c). Por lo tanto se puede asumir que la presencia de aberturas y huecos dentro de las capas facilita la intercalación de especies químicas y la subsecuente expansión de capas en la lámina de grafito durante el proceso de exfoliación anódica, favoreciendo la producción de hojuelas de grafeno.

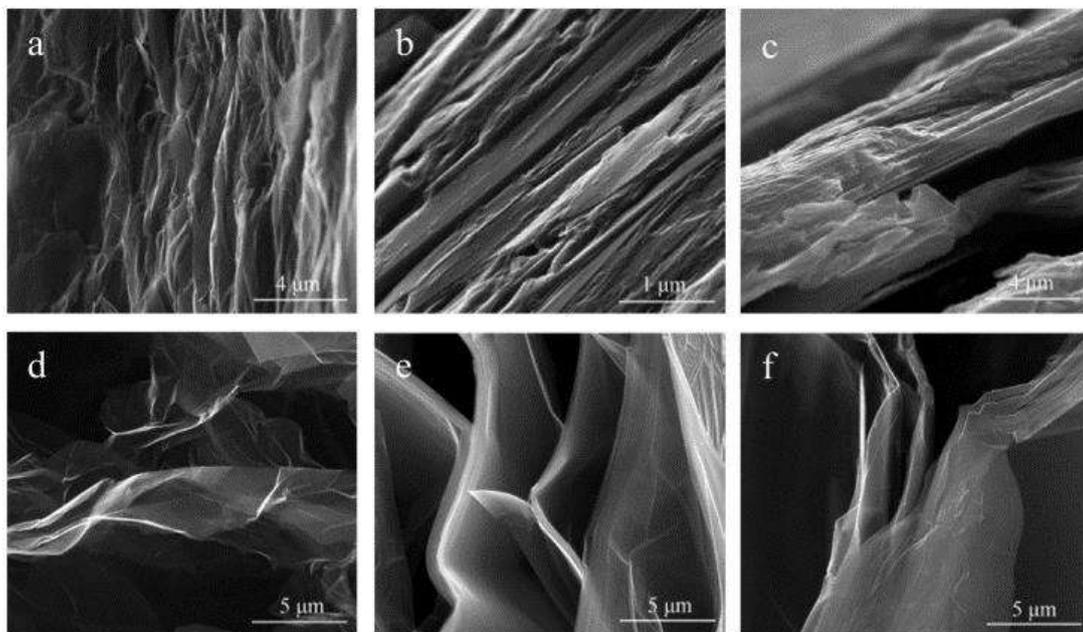


Figura 4.25 Imágenes del MEB de lámina de grafito (a, d), grafito pirolítico altamente orientado (b, e), y hojuelas de grafito (c, f) antes (a – c) y después (d – f) del proceso de exfoliación electroquímica [170].

En dicha investigación, el grafeno exfoliado a partir de una lámina de grafito fue de mayor calidad que el que se obtuvo a partir de grafito pirolítico altamente orientado y de hojuelas de grafito. El grafeno producido en esta investigación, es comparable al grafeno exfoliado electroquímicamente del presente trabajo, obtenido a partir de una barra de grafito como electrodo de trabajo. De manera similar a una lámina de grafito, la barra de grafito presenta arrugas, dobleces y vacíos en su estructura. Como se mencionó anteriormente, estas características estructurales del grafito precursor facilitan la expansión de las capas de grafito durante el proceso de exfoliación y en consecuencia favorecen la producción de hojuelas de grafeno.

De igual manera, factores como el voltaje aplicado, el contraelectrodo del arreglo electroquímico y el electrolito utilizado; son similares a los empleados en el presente trabajo y son fundamentales para exfoliar adecuadamente las hojuelas de grafito.

Adicionalmente, el proceso de exfoliación electroquímica llevado a cabo en este trabajo presenta ventajas con respecto a los reportados en la literatura. Por ejemplo, el proceso de exfoliación tiene una duración menor (30 minutos), lo que provoca menos daños al grafeno producido y evita reacciones oxidantes [41]. Además, no se requirieron periodos largos de sonicación al grafeno exfoliado electroquímicamente, se realizó únicamente una sonicación de 30 minutos o 1 hora y se obtuvieron hojuelas de grafeno exfoliado.

4.2 Características nanométricas de cristalitas de anatasa derivadas del proceso sol-gel

4.2.1 Caracterización estructural del sol de anatasa

En las imágenes de MEB obtenidas del coloide de anatasa que se sintetizó por el método sol-gel que se muestran en la Figura 4.26, se pueden distinguir partículas de tamaño nanométrico. Estas imágenes tienen una amplificación muy alta y sin embargo, hay ciertas partículas que apenas son distinguibles. Las nanopartículas de anatasa se encuentran aglomeradas y resulta difícil medir el diámetro de las más pequeñas. La adición de ácido acético al proceso sol-gel, limita el tamaño de las partículas de titania y por lo tanto, se obtienen partículas de anatasa nanométricas [80]. Por otra parte, la aglomeración de las nanopartículas de anatasa es un fenómeno observado comúnmente en la titania sintetizada con el método sol-gel [171]. Es importante mencionar además, que la morfología nanométrica de las partículas de titania, favorece la dispersión homogénea sobre la superficie de las hojuelas de grafeno en nanocompuestos grafeno/titania [172].

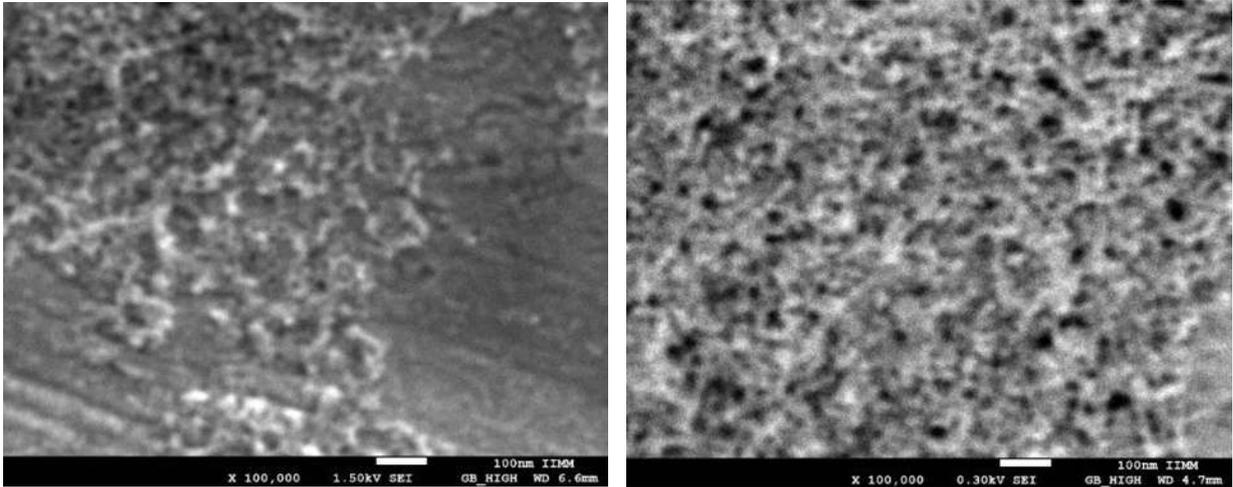


Figura 4.26 Imágenes del MEB a altas ampliaciones (100,000 X) de la muestra del coloide de anatasa obtenido por el método sol-gel.

Las imágenes de anatasa con tratamiento hidrotérmico de 24 horas se presentan en la Figura 4.27. Comparando la morfología con la del coloide de anatasa sin tratamiento se observan pocas diferencias. Las partículas nanométricas de anatasa se muestran aglomeradas en su mayor parte y pueden observarse con mayor claridad. Se puede apreciar un ligero incremento en el tamaño de partícula y se observa un mayor grado de aglomeración.

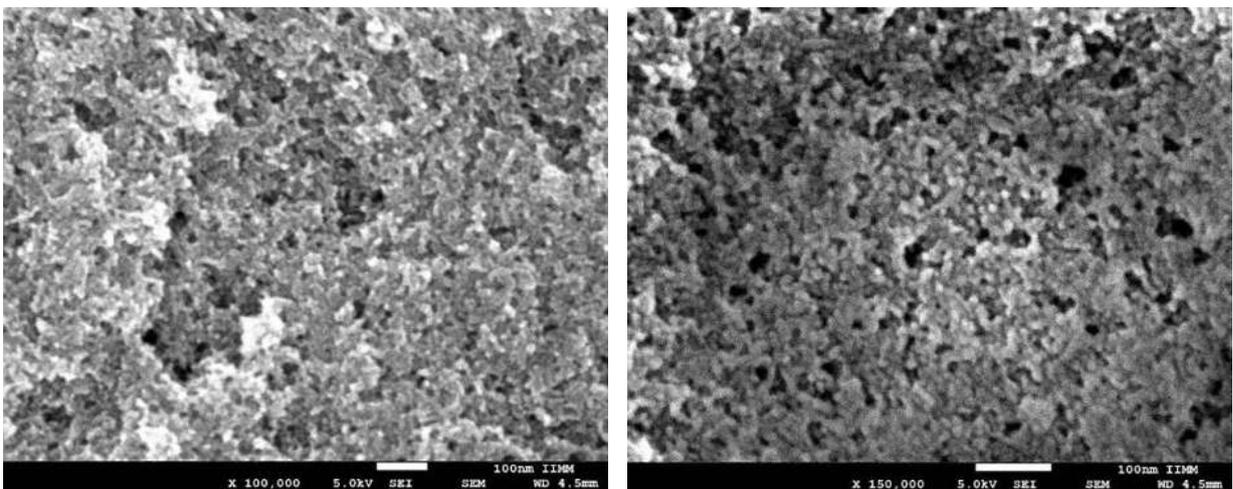


Figura 4.27 Imágenes del MEB a altas ampliaciones de la muestra del coloide de anatasa con tratamiento hidrotérmico de 24 horas.

En las imágenes mostradas a continuación (Figura 4.28) se observan las partículas de anatasa tratadas hidrotérmicamente por 48 horas, se presentan pocas diferencias con las partículas tratadas por 24 horas y se siguen presentando aglomerados de partículas.

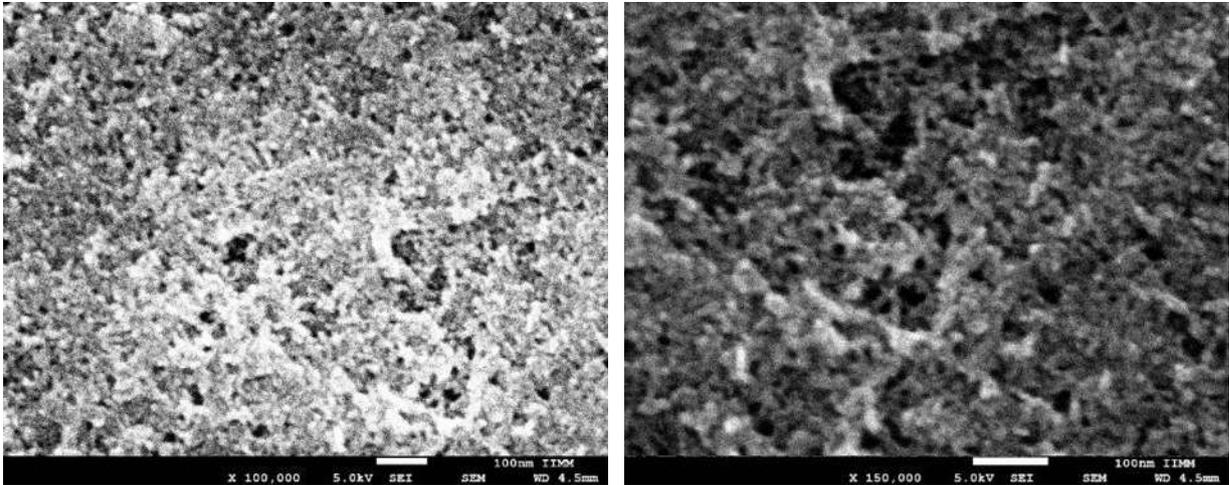


Figura 4.28 Imágenes del MEB a altas ampliaciones (100,000 X en la imagen de la izquierda y 150,000 X en la de la derecha) del coloide de anatasa con tratamiento hidrotérmico de 48 horas.

Por último, las nanopartículas de anatasa tratadas hidrotérmicamente por un tiempo de 72 horas se pueden observar en la Figura 4.29. Pueden distinguirse algunas partículas considerablemente más grandes comparadas con las partículas de coloide de anatasa sin tratamiento y se presentan aglomeradas. El tamaño de estas partículas no es homogéneo, si no que se presentan una variedad de tamaños distintos.

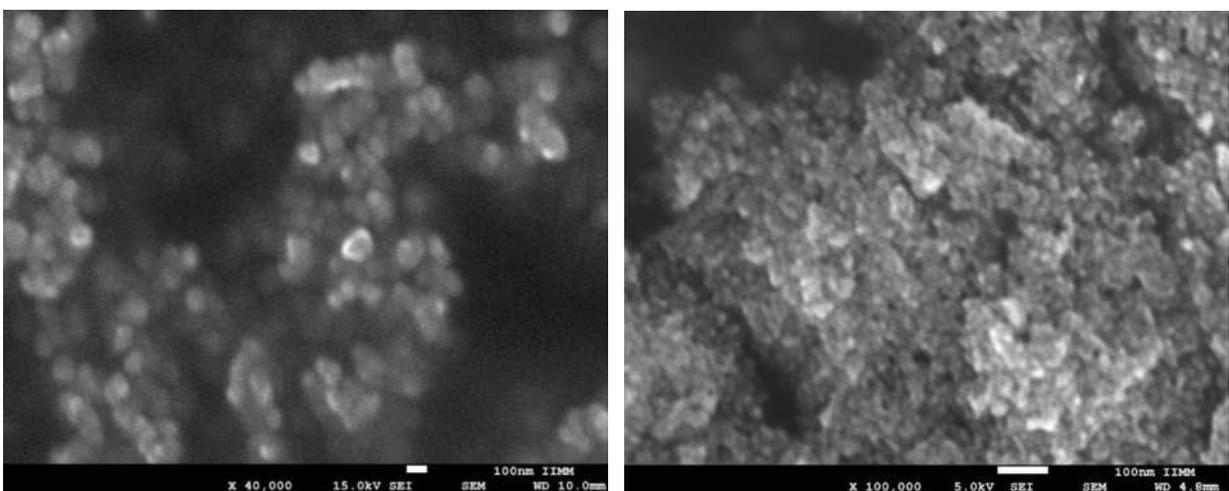


Figura 4.29 Imágenes del MEB a altas ampliaciones (40,000 X en la imagen de la izquierda y 100,000 X en la de la derecha) del coloide de anatasa con tratamiento hidrotérmico de 72 horas.

Adicionalmente se realizó un análisis de EDS a la muestra de anatasa con tratamiento hidrotermal por 72 horas (Figura 4.30) y se puede ver que los elementos presentes en la muestra son primordialmente oxígeno y titanio.

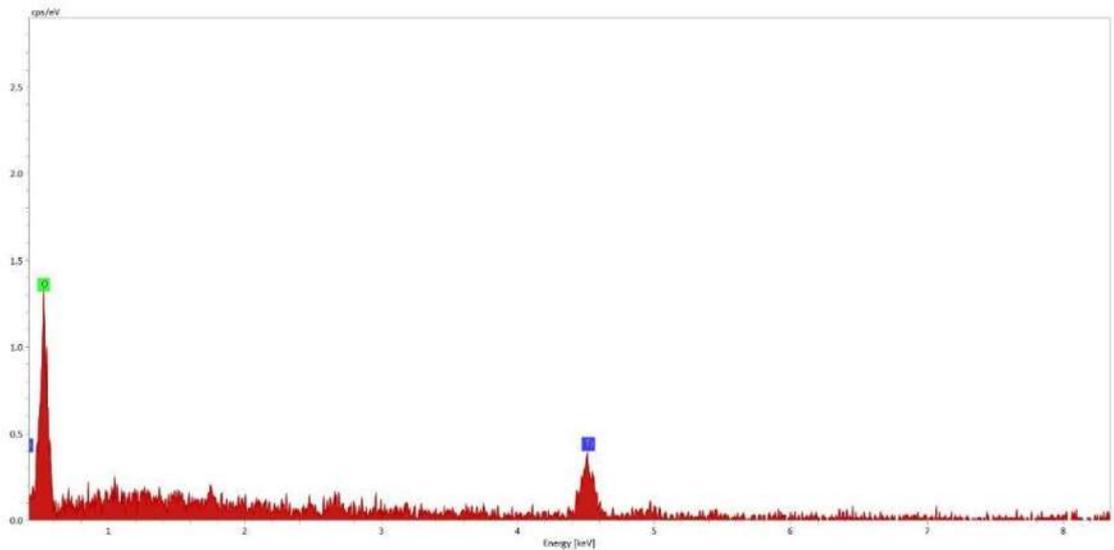


Figura 4.30 Análisis elemental EDS realizado a la muestra de anatasa con tratamiento hidrotermal de 72 horas.

En la imagen de la Figura 4.31 se realizó una medición de algunas de las partículas de anatasa, las cuales tienen un diámetro aproximado de 30 nm.

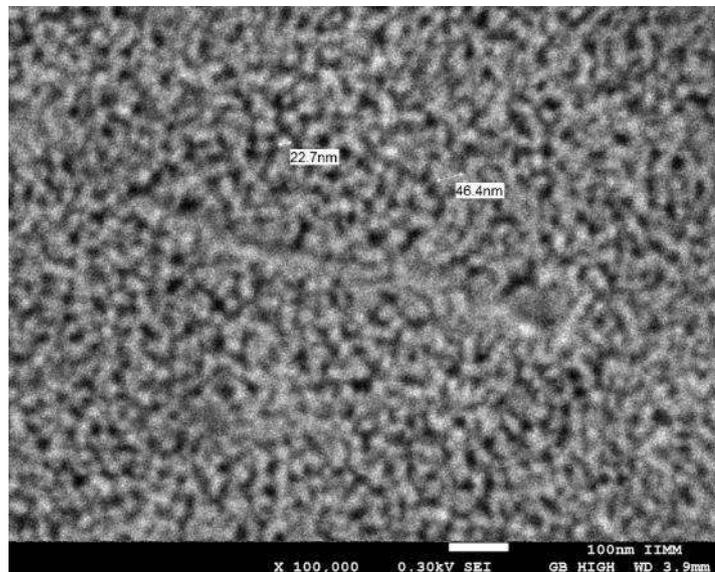


Figura 4.31 Imagen del MEB a altas ampliaciones (100,000 X) del coloide de anatasa con tratamiento hidrotermal de 72 horas.

Las nanopartículas de titania obtenidas con la metodología experimental presentaron un tamaño de partícula extremadamente pequeño, incluso después de los tratamientos hidrotermales. Puede observarse en las imágenes del MEB que el tamaño de las partículas no es completamente uniforme, sobre todo en las muestras con tratamiento hidrotermal. Además, es notable una aglomeración de las nanopartículas y pudo distinguirse un incremento en el tamaño de las partículas ocasionado por los tratamientos hidrotermales. Estas características son consistentes con otros trabajos de la literatura, en los que se realizan tratamientos hidrotermales a muestras de titania, sin embargo, las muestras producidas en el presente trabajo se distinguen porque fueron tratadas a temperatura relativamente baja (110 °C) y por tiempos largos (24, 48 y 72 horas), generando aglomerados de nanopartículas con un diámetro menor a 100 nm.

Como ejemplo de partículas de titania obtenidas con el método sol-gel y con tratamientos hidrotermales, se puede mencionar un trabajo en donde se obtuvieron muestras de TiO_2 sintetizadas con el método sol-gel a partir de la hidrólisis y la condensación de butóxido de titanio con tratamientos hidrotermales adicionales para incrementar la cristalinidad y el tamaño de partícula [173]. En la Figura 4.32 (izquierda) se presentan las imágenes de MEB de las muestras que fueron tratadas a diferentes temperaturas y tiempos. La primera muestra fue tratada a 60 °C por 72 horas (TiO_2 -1) y presentó un tamaño de partícula de alrededor de 700 nm. Dos muestras se trataron a 25 °C por 2 horas y con un incremento en la temperatura de 9 °C/min, una se calentó a 400 °C (TiO_2 -2) y la otra a 600°C (TiO_2 -3). En ambas muestras tuvo lugar un proceso de sinterización de las nanopartículas. La cuarta muestra fue tratada a 600 °C por 1 hora (TiO_2 -4), las nanopartículas de titania resultaron más pequeñas que las demás, con un tamaño de aproximadamente 100 nm y con un alto grado de aglomeración. Por último, la muestra TiO_2 -5, que corresponde a los precipitados húmedos provenientes de la síntesis sol-gel de titania y con un tratamiento de 600 °C por 1 hora también presentó partículas aglomeradas generadas por un proceso de sinterización. Las imágenes indican que las partículas de titania no tienen un tamaño uniforme y presentaron un alto nivel de aglomeración.

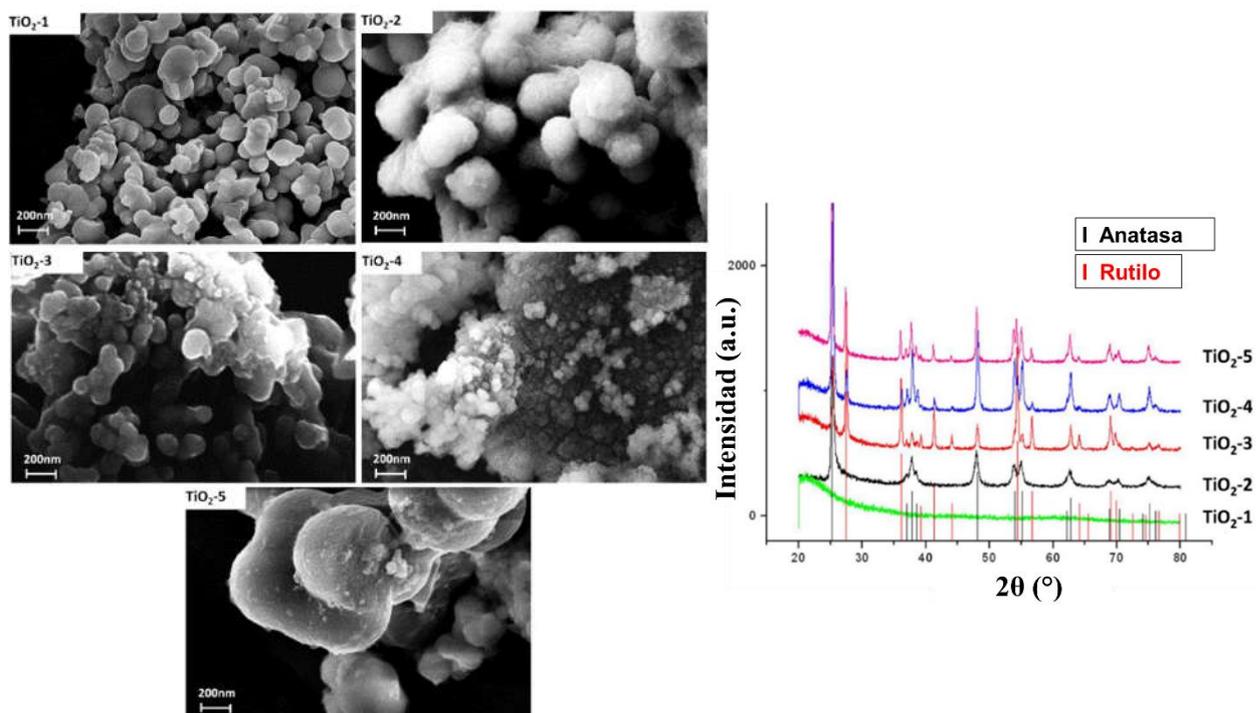


Figura 4.32 Imágenes de MEB (izquierda) y patrones de difracción (derecha) de muestras de titania con tratamientos hidrotermales: TiO₂-1 tratada a 60 °C por 72 h, TiO₂-2 tratada de 25 °C a 400 °C por 2 h con incrementos de 9° C/min, TiO₂-3 tratada de 25 °C a 600 °C por 2 h con incrementos de 9° C/min, TiO₂-4 tratada a 600 °C por 1 h y TiO₂-5 (precipitados húmedos) tratada a 600 °C por 1 h [173].

Realizando una comparación con las nanopartículas de anatasa sintetizadas en el presente trabajo, se puede destacar la diferencia en el tamaño de partícula. Por ejemplo, la muestra de titania con tratamiento hidrotermal a 60 °C por 72 horas (TiO₂-1) es similar, tanto en el tiempo como en la temperatura del tratamiento hidrotermal, a la muestra de anatasa tratada por 72 horas a 110 °C. Sin embargo, el tamaño de partícula de la muestra (TiO₂-1) es mucho mayor (700 nm) al de la muestra de anatasa tratada por 72 horas obtenida en el presente trabajo (17 nm). Esta diferencia podría deberse al uso de un autoclave en lugar de un horno y a una temperatura mayor del tratamiento hidrotermal.

Una diferencia muy importante entre las partículas de titania obtenidas por los autores de dicho trabajo [173], y las nanopartículas de anatasa sintetizadas en el presente trabajo puede distinguirse en los patrones de difracción de la Figura 4.32 (derecha), en donde es notable que la muestra de titania con tratamiento hidrotermal a 60 °C por 72 horas (TiO₂-1) es amorfa. La

fase de anatasa se formó únicamente en las muestras tratadas a temperaturas más elevadas, a partir de los 400 °C (TiO₂-2). Por otro lado, las muestras con tratamientos a 600 °C (TiO₂-3, TiO₂-4 y TiO₂-5) presentan alto grado de cristalinidad, sin embargo, es evidente la formación de la fase de rutilo. En todos los patrones de difracción de las muestras de titania obtenidas en el presente trabajo (Figura 4.33 y Figura 4.34) puede distinguirse la fase de anatasa. La formación de la fase de anatasa a temperaturas relativamente bajas podría deberse a la utilización de ácido nítrico y ácido acético en el método de síntesis sol-gel. Además, los tratamientos hidrotermales a 110 °C no producen la fase de rutilo en la titania, lo que representa una ventaja con respecto a tratamientos hidrotermales con temperaturas más elevadas.

4.2.2 Efecto del tiempo de tratamiento hidrotermal en la cristalinidad de la anatasa

Se analizaron la muestra de titania-anatasa sintetizada mediante el método sol-gel y las muestras de titania tratadas hidrotermalmente con la técnica de Difracción de rayos X. El pico más relevante en el difractograma de la muestra de anatasa sintetizada con el método sol-gel (Figura 4.33) es el que se encuentra alrededor de 25.3° y que es característico de la fase cristalina de anatasa [83], [174]. Otros picos también se atribuyen a la anatasa y se pueden observar en el patrón resultante: 37.8° (004), 48° (200), 53.9° (105) y 62.7° (204).

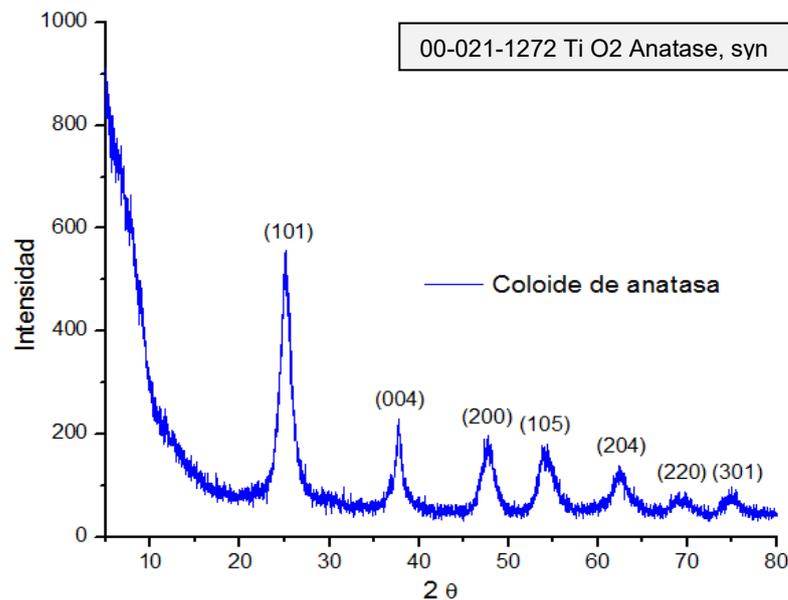


Figura 4.33 Patrón de difracción del coloide de titania-anatasa sintetizada por el método sol-gel.

Se realizó una gráfica comparativa de los patrones de difracción de las muestras de anatasa tratadas hidrotermalmente (Figura 4.34). El pico más relevante en estas muestras es el que se encuentra alrededor de 25.3° y que es característico de la fase cristalina de anatasa [83], [174]. Otros picos también se atribuyen a la anatasa y se encuentran presentes en las muestras: 37.8° (004), 48° (200), 53.9° (105) y 62.7° (204). Estos picos variaron su intensidad entre las diferentes muestras de anatasa, incrementándose a medida que aumenta el tiempo de tratamiento hidrotermal, indicando que la cristalinidad de las muestras se incrementó con el tratamiento hidrotermal de manera directamente proporcional con el tiempo.

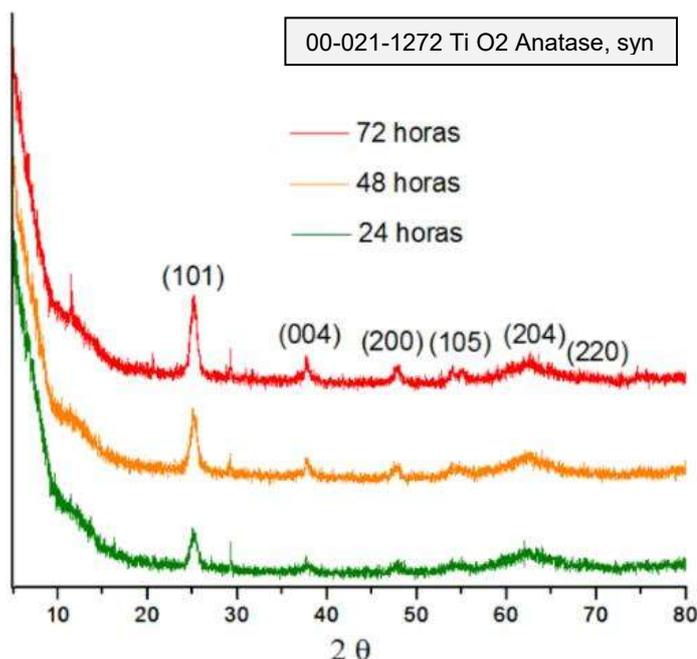


Figura 4.34 Comparación entre patrones de DRX de las diferentes muestras de anatasa con tratamientos hidrotermales a 110°C por 24, 48 y 72 horas.

Los patrones de DRX obtenidos de la muestra de anatasa sintetizada por el método sol-gel, así como la comparación con los patrones encontrados en la literatura y la base de datos del equipo de difracción, permitieron confirmar que efectivamente se obtuvo la fase cristalina de anatasa. Los tratamientos hidrotermales al coloide de anatasa obtenido por método sol-gel afectan el tamaño de partícula y la cristalinidad de la anatasa. Tanto el tamaño de partícula como la cristalinidad de las fases cristalinas se incrementan de manera directamente proporcional con los tiempos de tratamiento hidrotermal, lo cual se ve reflejado en los patrones de Difracción de Rayos X de las muestras de titanio con tratamiento hidrotermal.

Una característica importante de las muestras de titanio es que se incrementó la cristalinidad y el tamaño de partícula únicamente aumentando los tiempos de tratamiento y sin la necesidad de elevar la temperatura. La temperatura con la cual se realizaron los tratamientos hidrotermales a la titanio sintetizada con el método sol-gel se mantuvo a 110 °C, que es una temperatura relativamente baja en comparación con las temperaturas que generalmente se utilizan en este tipo de tratamientos y en consecuencia, requiere menos energía. Por ejemplo, se puede mencionar un trabajo en donde se obtuvieron nanocristales de titanio a partir del método sol-gel y empleando como precursor isopropóxido de titanio, seguido de tratamientos hidrotermales [55]. En la Figura 4.35 se presentan los patrones de difracción de las muestras de titanio con tratamientos hidrotermales entre 80 °C y 240 °C por 1 día. La titanio tratada a 80 °C posee un tamaño de partícula de 6 nm (a) y a medida que se incrementó la temperatura, también aumentó el tamaño de partícula, las muestras de titanio tratadas a 180 °C (b) y 240 °C (c) presentaron tamaños de partícula de 10 y 28 nm respectivamente.

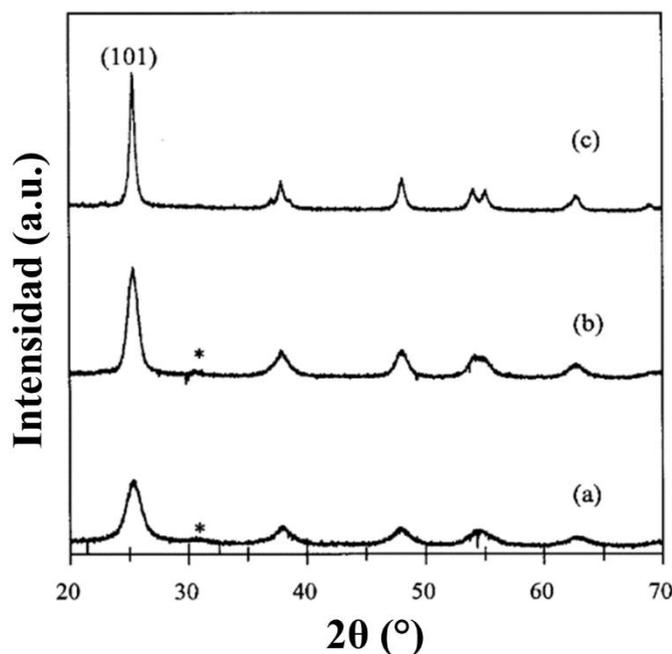


Figura 4.35 Patrones de Difracción de Rayos X de muestras de titanio obtenidas con el método sol-gel y sometidas a tratamiento hidrotermal por 1 día a (a) 80 °C, (b) 180 °C y (c) 240 °C [55].

Los autores mencionan, además, que los precipitados derivados del procesamiento sol-gel de isopropóxido de titanio tienen una estructura amorfa. Esta es una diferencia relevante si se compara con la titanio sol-gel sintetizada en el presente trabajo, que no es amorfa y ya

presenta la fase cristalina de anatasa, sin necesidad de tratamientos hidrotermales o calcinación, como puede observarse en el patrón de difracción de esta muestra de anatasa (Figura 4.33).

Por otro lado, las muestras con tratamiento hidrotermal cuentan con un tamaño de partícula muy pequeño (6, 10 y 28 nm), de manera similar a las muestras de anatasa sintetizadas en el presente trabajo (14, 16 y 17 nm). Este incremento de tamaño de partícula fue ocasionado por el aumento de temperatura en lugar de un aumento en el tiempo de tratamiento hidrotermal. En consecuencia, puede concluirse que los aumentos tanto de la temperatura como del tiempo, ocasionan un incremento en el tamaño de las partículas de titania.

A pesar de que los tratamientos hidrotermales a bajas temperaturas, producen un incremento en el tamaño de partícula, las partículas de titania mantienen dimensiones nanométricas, lo que presenta una ventaja en comparación con la calcinación, debido a que no se forma la fase cristalina de rutilo y las nanopartículas de titania mantienen una alta área superficial específica.

4.2.3 Limitaciones y bondades del proceso sol-gel en términos de las propiedades de las nano partículas de anatasa precursoras del nanocompuesto

Las nanopartículas de anatasa obtenida con el método sol-gel son distinguibles con el MET (Figura 4.36), estas partículas son muy pequeñas (entre 4 y 11 nm) y con cristalinidad relativamente baja, por lo que no se resuelven con claridad los límites de las partículas a muy altas ampliaciones. La morfología de las partículas es elipsoidal, casi esférica y se observa poca variación en su tamaño.

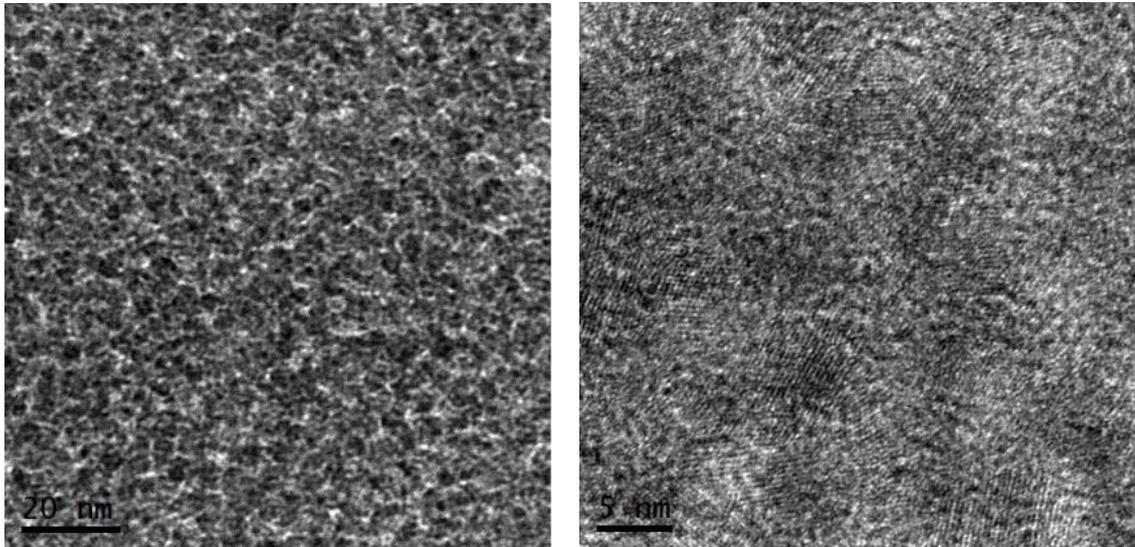


Figura 4.36 Imágenes de MET de la muestra de anatasa obtenida por el método sol-gel.

En las imágenes de las partículas de anatasa con tratamiento hidrotérmico de 24 horas obtenidas con MET (Figura 4.37) se nota un claro incremento en el tamaño de las partículas, en especial en el largo de las mismas. Las partículas se resuelven con mayor claridad y puede observarse que las nanopartículas forman aglomerados.

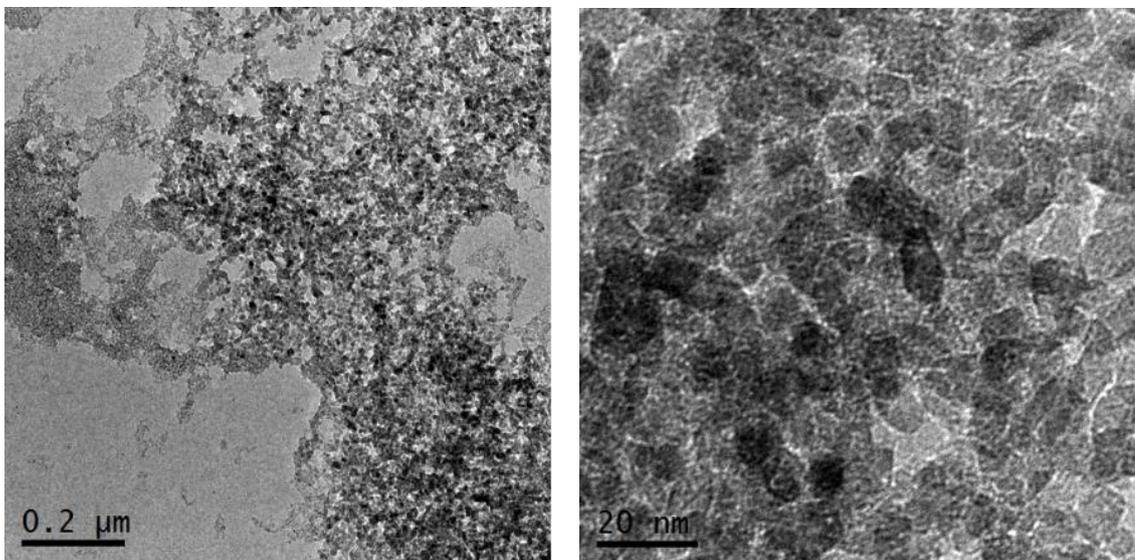


Figura 4.37 Imágenes de MET de la muestra de anatasa tratada hidrotérmicamente por 24 horas.

La forma elipsoidal de las partículas ahora es más evidente y a altas ampliaciones se pueden distinguir con los planos cristalinos y los límites de las partículas (Figura 4.38). El

crecimiento elipsoidal de las nanopartículas se debe a que generalmente el plano (101) predomina en la superficie de la anatasa, mientras que el plano (001) disminuye rápidamente durante el crecimiento del cristalito para minimizar la energía libre superficial total [175]. Por lo tanto, la morfología predominante de las partículas de titania es octaédrica bi-piramidal [176]. Las partículas tienen un largo promedio de 14 nm y un ancho promedio de 9 nm, lo que constituye un incremento considerable en su tamaño si se comparan con las de la anatasa obtenida con el método de síntesis sol-gel.

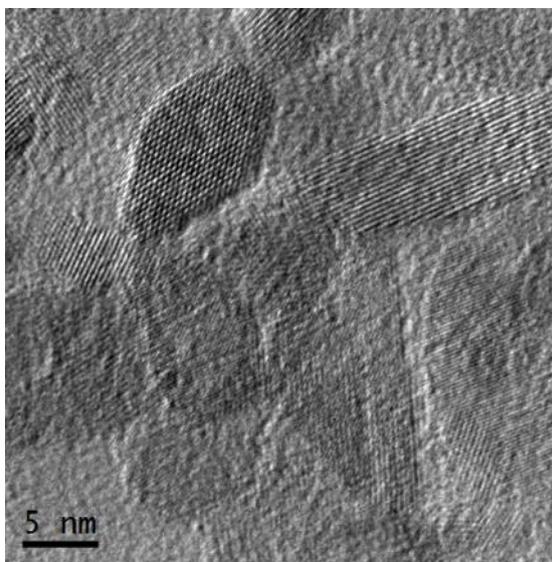


Figura 4.38 Imágenes de MET de la muestra de anatasa tratada hidrotermalmente por 24 horas a muy altas ampliificaciones.

Con un tratamiento hidrotermal de 48 horas, las partículas continúan incrementando de tamaño, con un largo y ancho promedios de 16 y 10 nm, respectivamente (Figura 4.39). De nuevo el largo creció en mayor medida que el ancho y se observan algunas partículas de un tamaño considerablemente mayor que las demás.

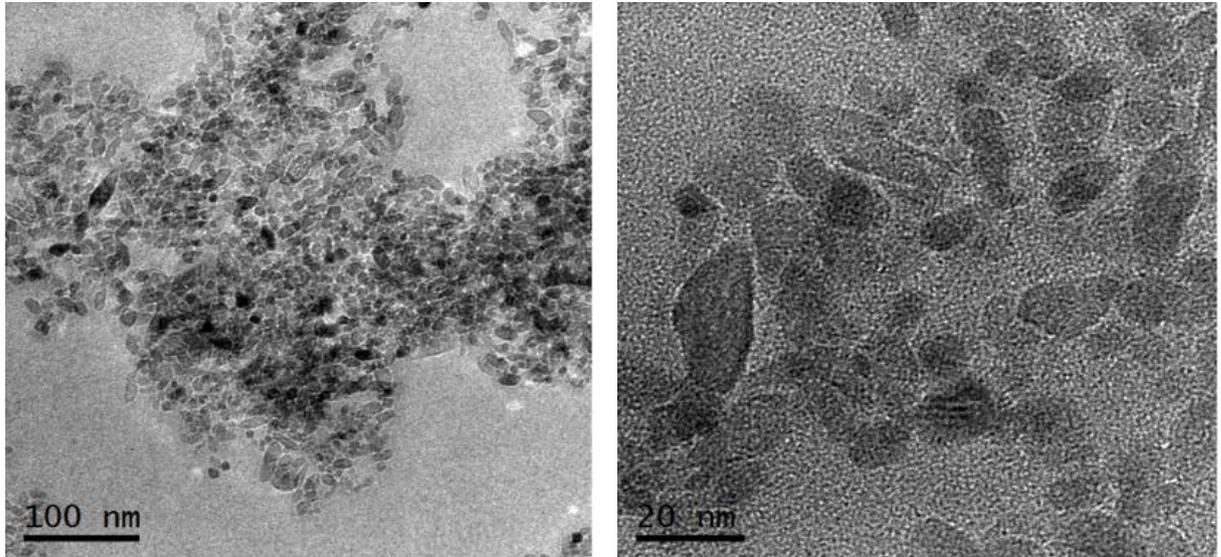


Figura 4.39 Imágenes de MET de la muestra de anatasa tratada hidrotermalmente por 48 horas.

Después de 72 horas de tratamiento hidrotermal, las partículas de anatasa tuvieron un aumento de tamaño menor que en las muestras pasadas, alcanzando un largo promedio de 17 nm y un ancho promedio de poco más de 10 nm (Figura 4.40). La cristalinidad de estas partículas es la más alta de las muestras de anatasa como se pudo confirmar mediante Difracción de Rayos X, lo que se traduce en una mayor claridad de las partículas y planos cristalinos a altas ampliaciones. Las imágenes obtenidas de las muestras de anatasa son similares a las que se reportan en la literatura [77], [168], [174–176].

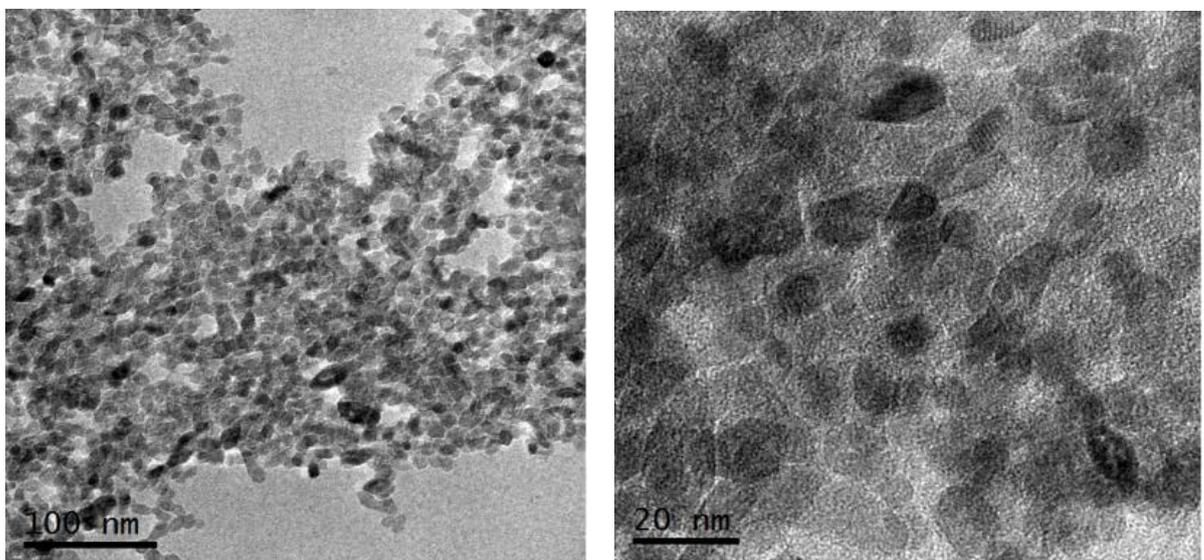


Figura 4.40 Imágenes de MET de la muestra de anatasa tratada hidrotermalmente por 72 horas.

Adicionalmente, se midió el tamaño de las partículas de anatasa obtenida con el método sol-gel y también de las muestras de anatasa con tratamiento hidrotermal a partir de las imágenes de Microscopía de Transmisión. Al tratarse de partículas elipsoidales, fue necesario realizar dos mediciones por cada partícula, para determinar el largo y el ancho de la misma. Las gráficas comparativas del largo y ancho promedio de las partículas de anatasa de cada muestra se presentan en la Figura 4.41. Resulta evidente que tanto el largo como el ancho de las partículas se incrementaron con los tratamientos hidrotermales. La variación más grande en el tamaño de las partículas se presenta entre el coloide de anatasa original y la anatasa tratada hidrotermalmente por 24 horas, con una diferencia de alrededor de 7 nm en el largo y 5 nm en el ancho. Entre las muestras con tratamiento hidrotermal hay una variación menor del tamaño de las partículas, con una diferencia de 4 nm aproximadamente en el largo y 1 nm en el ancho entre el menor y el mayor tiempo de tratamiento hidrotermal. Estas mediciones confirman el crecimiento general de las partículas de anatasa con los tratamientos hidrotermales.

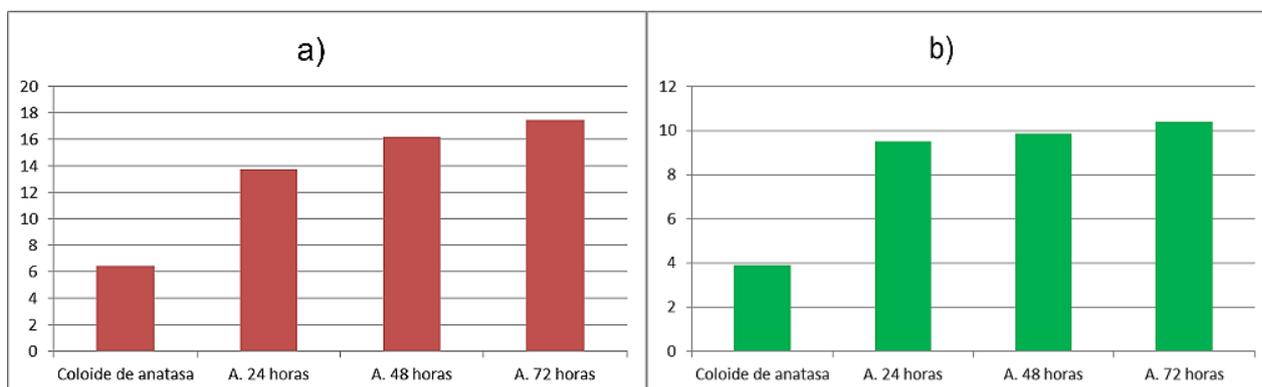


Figura 4.41 Comparación del a) largo promedio en nm y del b) ancho promedio en nm, de las nanopartículas de la anatasa obtenida por sol-gel y las muestras de anatasa tratadas hidrotermalmente.

En la Figura 4.42 se presentan los histogramas del largo y ancho medidos de las partículas de todas las muestras de anatasa. Cabe mencionar que en todas las muestras de anatasa se observan algunas partículas con un tamaño bastante mayor o menor que el promedio, por lo que el crecimiento de las partículas tiende a aumentar con el tiempo de tratamiento hidrotermal pero dicho crecimiento no es completamente homogéneo. Las partículas con un tamaño considerablemente mayor al promedio son observables a partir de las 48 horas de tratamiento hidrotermal, con una largo de más de 30 nm.

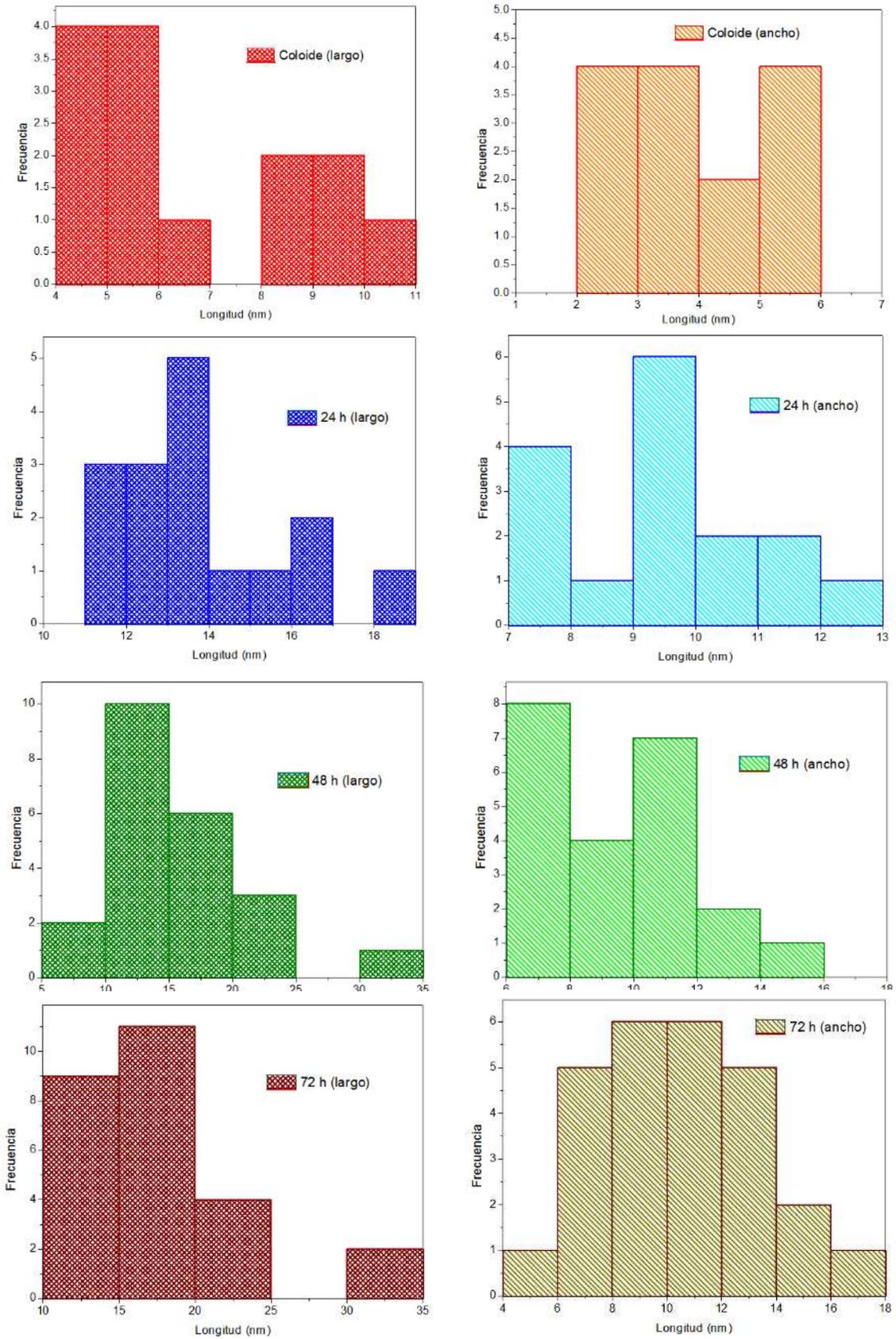


Figura 4.42 Histogramas de largo y ancho de las partículas de las muestras de anatasa.

Se realizó además una medición de las nanopartículas en las imágenes de MET tanto de la titania sintetizada con el método sol-gel y como del nanocompuesto grafeno/TiO₂. En la Figura 4.43 se presenta el histograma realizado a partir de dichas mediciones. El tamaño de las partículas varía entre 4 y 8.5 nanómetros. Las partículas de 6 - 6.5 nm son las más comunes, mientras que las de 4 - 4.5 nm y 8 - 8.5 nm son las menos comunes. El tamaño de partícula promedio de la titania (anatasa) es de 6.61 nm.

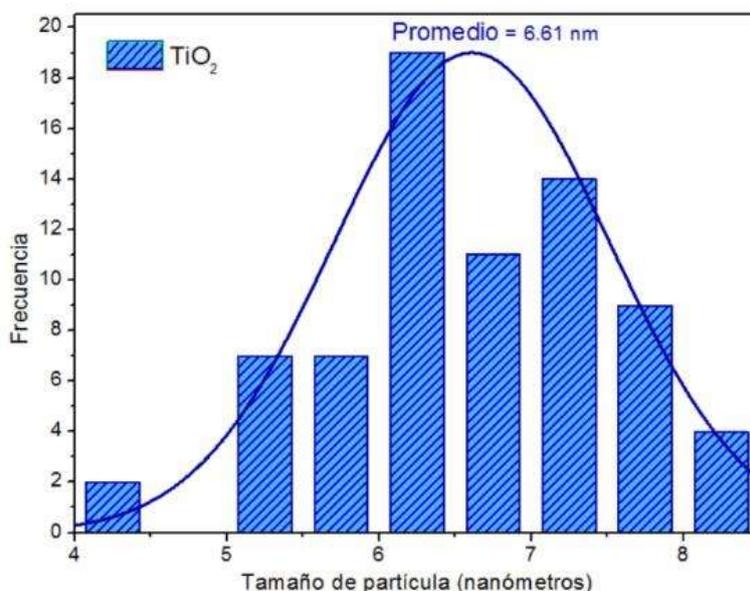


Figura 4.43 Histograma de tamaño de partícula del TiO₂ (a partir de imágenes de MET).

Los valores obtenidos utilizando el programa Origin y mediante el ajuste de Gauss para cada pico de difracción del espectro de la anatasa se sustituyeron en la ecuación de Scherrer. En la Tabla 4.1 se presentan los datos de cada pico de difracción y el tamaño de cristalita calculado (D).

Tabla 4.1 Valores de los picos de difracción de la anatasa sol-gel.

Pico de difracción	K	λ (Å)	Posición del pico 2θ (°)	FWHM (°)	D (nm)
(101)	0.94	1.54178	25.12133	1.38992	6.120737782
(103)	0.94	1.54178	37.70388	1.16245	7.548205879
(200)	0.94	1.54178	47.83139	1.47524	6.157382094
(211)	0.94	1.54178	54.39814	1.37363	6.796641823
(213)	0.94	1.54178	62.54382	3.39135	2.864703994

En el caso del pico de difracción (213), el valor del tamaño de partícula es considerablemente menor que el de los demás picos de la anatasa (2.86 nm), por lo que ese dato no se tomó en cuenta para calcular el promedio de valores de “D”. El promedio de tamaño de partícula de la muestra de anatasa sintetizada por el método sol-gel es de 6.65 nm.

Realizando una comparación del tamaño de partícula calculado mediante la ecuación de Scherrer que fue de 6.65 nm y el valor promedio obtenido con las mediciones de las partículas en las imágenes de MET (6.61 nm) se puede concluir que 6.6 nm es el tamaño aproximado de las nanopartículas de titania obtenidas.

Por último, se realizó el cálculo de los tamaños de partícula de las muestras de titania con diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal mediante un ajuste de Gauss al pico de difracción (101), obteniendo los valores de la posición y el FWHM del pico de difracción del plano cristalino (101) de cada muestra de titania. Estos datos fueron sustituidos en la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño de partícula. Los valores de los picos de difracción (101) de las diferentes muestras de anatasa tratadas hidrotermalmente y el tamaño de partícula calculado (D); se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Valores de los picos de difracción (101) de las muestras de anatasa tratadas hidrotermalmente.

Pico de difracción	Tiempo de tratamiento	K	λ (Å)	Posición del pico 2θ (°)	FWHM (°)	D (nm)
(101)	24 horas	0.94	1.54178	25.12604	0.82727	10.28372088
(101)	48 horas	0.94	1.54178	25.12995	0.80052	10.62744025
(101)	72 horas	0.94	1.54178	25.13456	0.76836	11.07235509

Las diferentes muestras de titania-anatasa con tratamiento hidrotermal presentaron un incremento en el tamaño de partícula resultante de la ecuación de Scherrer para el plano cristalino (101). De manera similar a la tendencia observada en las mediciones a partir de imágenes de MET, a medida que se incrementa el tiempo de tratamiento hidrotermal, también aumenta el tamaño de partícula de la titania en el plano (101).

Estos resultados permiten confirmar que el tamaño de las nanopartículas de titanía se incrementó de manera directamente proporcional con los tiempos de tratamiento hidrotérmal. La muestra de TiO_2 con 24 horas de tratamiento, presentó un tamaño de partícula de 10.28 nm en el plano (101), que corresponde a un incremento de 4.16 nm con respecto al resultado en el plano (101) de la titanía sin tratamiento. Las otras dos muestras de titanía presentaron un pequeño incremento en el tamaño de partícula en comparación con la titanía tratada por 24 horas. Los tamaños de partícula de las muestras de titanía tratadas hidrotérmalmente por 48 horas y 72 horas fueron de 10.62 nm y 11.07 nm, respectivamente.

Las mediciones realizadas mediante MET y los resultados obtenidos con la ecuación de Scherrer muestran que la titanía sintetizada con el método sol-gel tiene un tamaño de partícula extremadamente pequeño. Este tamaño aumentó notablemente en las muestras con tratamientos hidrotérmal a diferentes tiempos, sin necesidad de un proceso de calcinación que suele generar otras fases cristalinas. Adicionalmente, se identificó la fase de anatasa en las muestras de titanía y el incremento en la cristalinidad de los picos de difracción provocado por los tratamientos hidrotérmal por medio de la técnica de DRX. Aspectos que representan las características fisicoquímicas más importantes en las muestras de TiO_2 obtenidas.

En artículos de la literatura se suelen utilizar incrementos de temperatura en tratamientos hidrotérmal y procesos de calcinación para aumentar el tamaño de partícula y la cristalinidad de la titanía [180]. Como ejemplo se puede mencionar un trabajo en donde se prepararon nanopartículas de TiO_2 usando el método sol-gel a partir de la hidrólisis de una mezcla de isopropanol y tetraisopropóxido de titanio. Posteriormente a la hidrólisis, se dividió el precipitado blanco en dos partes, la primera parte fue filtrada, lavada y secada a 120 °C por 24 horas y fue sujeta a calcinación en presencia de aire a diferentes temperaturas. La segunda parte fue colocada en un recipiente de teflón dentro de una autoclave y fue calentada en un horno a 120 °C por 24 horas (tratamiento hidrotérmal). En ambos casos, los precipitados obtenidos fueron calcinados a diferentes temperaturas por 2 horas y con un incremento de 10 °C cada minuto. En la Figura 4.44 se presenta la tabla con los tamaños de partícula de las muestras sin tratamiento hidrotérmal (TiO_{2x}) y las muestras con tratamiento hidrotérmal (TiO_{2htx}) calculados mediante la ecuación de Scherrer. A medida que se incrementó la

temperatura de calcinación, aumentó notablemente el tamaño de las partículas de titanio en ambas muestras. También es importante mencionar que a partir de 600 °C se forma la fase de rutilo y en consecuencia disminuye la fase de anatasa. Además, en la imagen de la derecha de la Figura 4.44 se presentan los patrones de difracción de las muestras de titanio previo al proceso de calcinación, el patrón corresponde a la titanio sintetizada con el método sol-gel (A) y el patrón corresponde a la titanio con tratamiento hidrotérmico (B). Puede observarse claramente que el tratamiento hidrotérmico a 120 °C incrementa la cristalinidad de las fases de anatasa y no es necesario calentar la muestra a muy altas temperaturas para conseguir este efecto.

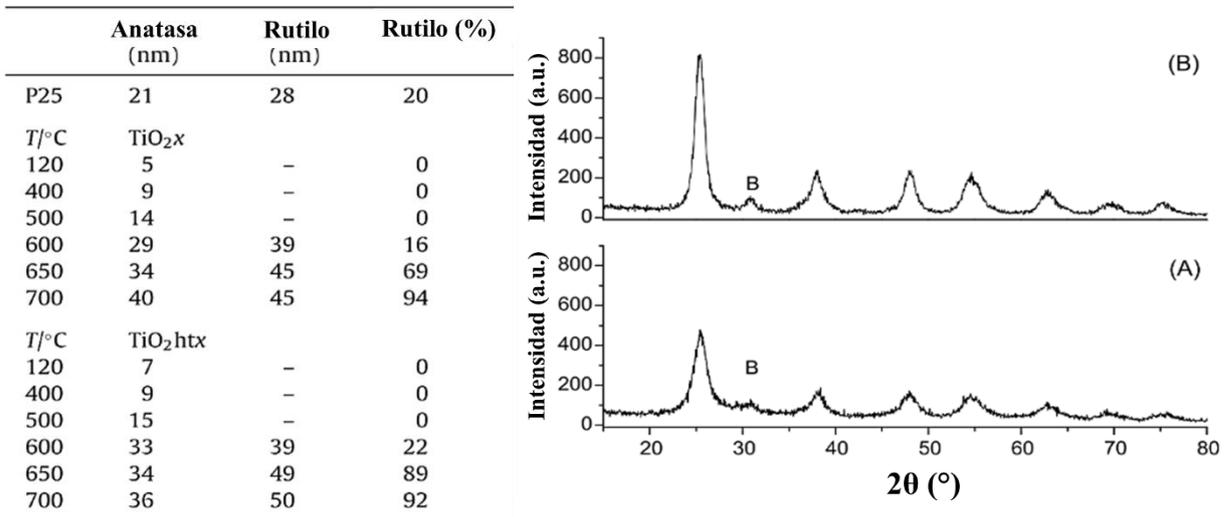


Figura 4.44 Tamaño de partícula de las diferentes muestras (izquierda) y patrones de DRX de las muestras sin calcinación (derecha): (A) TiO₂ y (B) TiO₂ht [180].

Es común además encontrar en la literatura que las muestras de nanopartículas de titanio no presentan un tamaño homogéneo. En la Figura 4.45 se presentan las distribuciones del tamaño de partícula de muestras de titanio. Las mediciones fueron realizadas a partir de imágenes de MET.

La primera muestra fue sintetizada por el método de deposición metal-orgánica química de vapor con tetraisopropóxido de titanio como precursor (A29) y presenta un tamaño de partícula promedio de 29 nm, sin embargo, se encuentran también partículas con un diámetro menor a 20 nm y mayor a 40 nm. Por otra parte, la segunda muestra es titanio comercial de la

compañía Reade Inc. (A4.9). El tamaño de partícula promedio en esta muestra es de 4.9 nm y se observaron además partículas con diámetro menor a 3 nm y mayor a 7 nm [130].

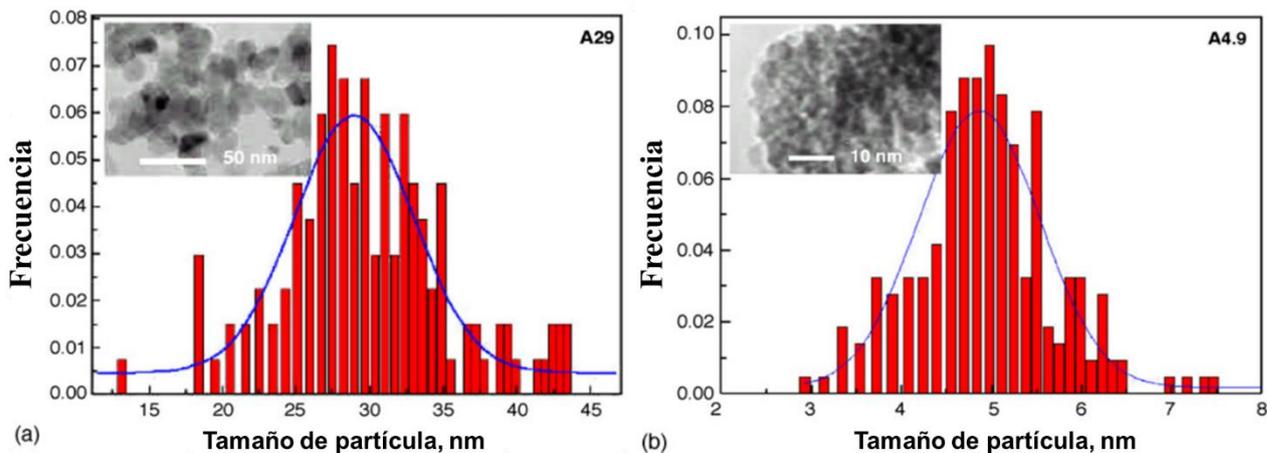


Figura 4.45 Distribución del tamaño de partícula a partir de mediciones de imágenes de MET de muestras de titania (a) A29 y (b) A4.9 [130].

4.3 Síntesis, arreglo nano estructural y propiedades del nano compuesto grafeno/TiO₂

4.3.1 Interdifusión de especies anatasa, grafeno durante el proceso de síntesis y mezcla seguido por EDS y MEB de alta resolución para la formación del nanocompuesto

Las imágenes obtenidas con el MEB del nanocompuesto grafeno/TiO₂ sintetizado (sólo con agitación) se muestran en la Figura 4.46. A altas ampliaciones pareciera observarse una base de grafito exfoliado con algunas partículas de anatasa sobre dicha base, o incluso por debajo, en capas más profundas. Se observa una morfología irregular, que además es distinta a la que se observaba en las muestras de grafito sonicado y anatasa por sí solos. Estas imágenes son similares a las que se pueden encontrar en otras investigaciones [181], [182].

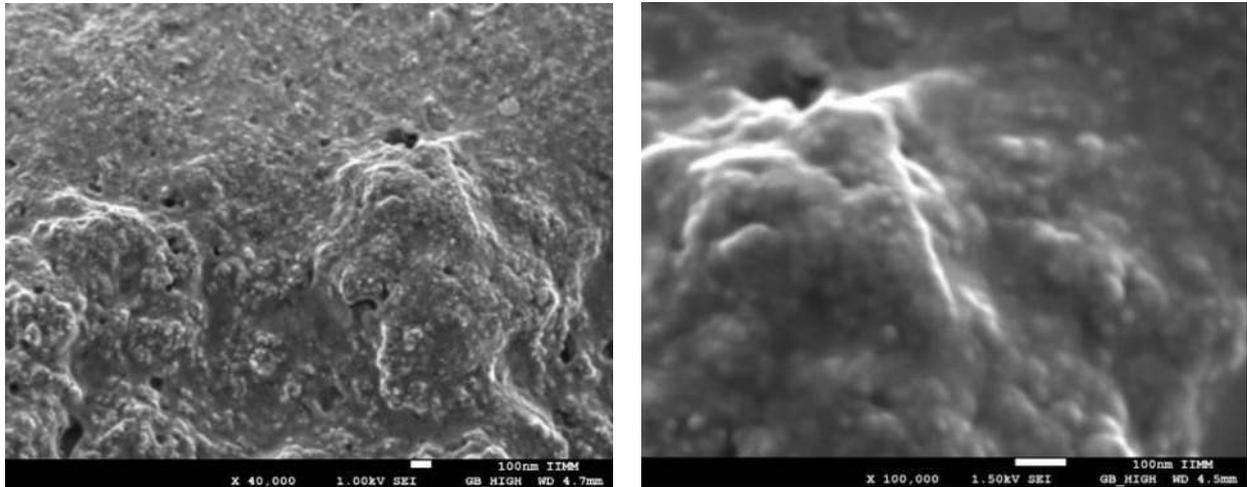


Figura 4.46 Imágenes del MEB a diferentes ampliaciones del nanocompuesto grafeno/TiO₂.

El análisis de EDS con el modo de mapeo elemental permitió distinguir las zonas en donde se encuentra cada elemento en el nanocompuesto grafeno/TiO₂. En las imágenes con el modo de mapeo elemental de la Figura 4.47, el carbono está en color rojo y el titanio en color verde, la mezcla resultante de ambos elementos y en consecuencia de ambos colores se muestra en amarillo. Se puede notar que el color que más está presente en la muestra es el amarillo (mezcla de titanio y carbono), seguido de unas zonas en donde sólo se ve verde (titanio) y por último, algunos puntos rojos (carbono). En la segunda imagen se llevó a cabo una medición de las zonas verdes (titanio) y rojas (carbono) que indican la presencia de partículas nanométricas individuales de titanio (42 nm) y carbono (31 nm), respectivamente.

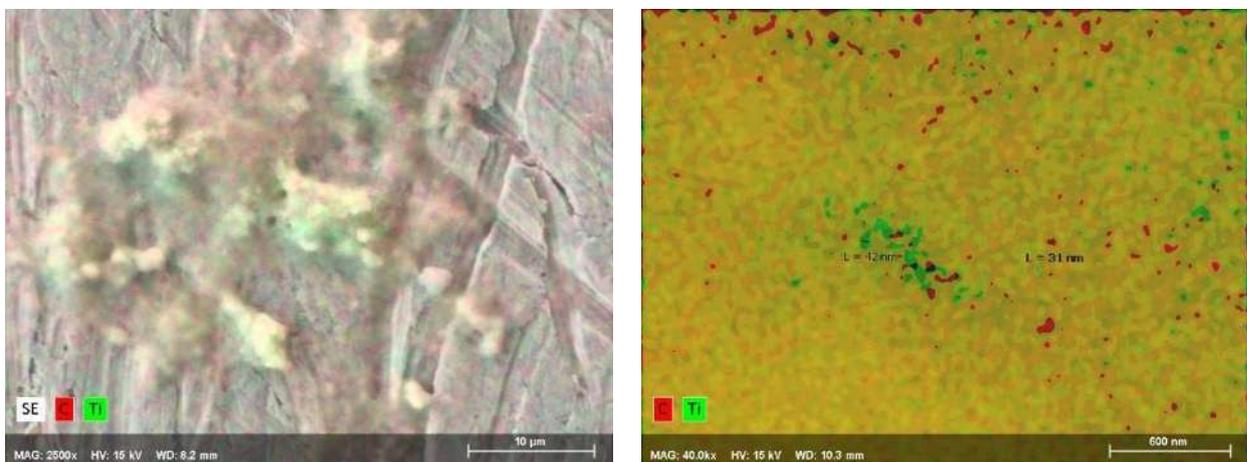


Figura 4.47 Imágenes del MEB del compuesto grafeno-anatasa en modo de mapeo elemental.

Un aspecto a destacar en las imágenes del nanocompuesto grafeno/titania obtenidas con el MEB es que las nanopartículas de TiO_2 se encuentran dispersas sobre la superficie de láminas de grafeno. El mapeo elemental permitió confirmar además la distribución homogénea de los elementos de carbono (C) y titanio (Ti), demostrando la formación del compuesto. Imágenes similares pueden encontrarse en la literatura y son características de compósitos grafeno/ TiO_2 , por ejemplo se puede mencionar un trabajo en donde se fabricó un compuesto TiO_2 - óxido de grafeno reducido (RGO) para usarse como material anódico para baterías de iones de sodio [172]. El óxido de grafeno (GO) fue sintetizado con el método de Hummers modificado usando grafito comercial como precursor. Se obtuvo posteriormente óxido de grafeno reducido mediante la reducción asistida por microondas de la suspensión de GO en una solución acuosa. El compuesto TiO_2 - RGO se sintetizó usando el método sol-gel a partir de la hidrólisis de titanato de tetrabutilo y en combinación con el óxido de grafeno reducido. En la Figura 4.48 se presenta una imagen del compuesto TiO_2 -RGO obtenida con el MEB en donde puede observarse que las nanopartículas de titania están dispersas y ancladas sobre la superficie de láminas de óxido de grafeno reducido. Además se muestran imágenes del mapeo elemental de la misma zona del compuesto en donde los elementos de carbono (C), oxígeno (O) y titanio (Ti) están distribuidos de manera homogénea en la zona analizada.

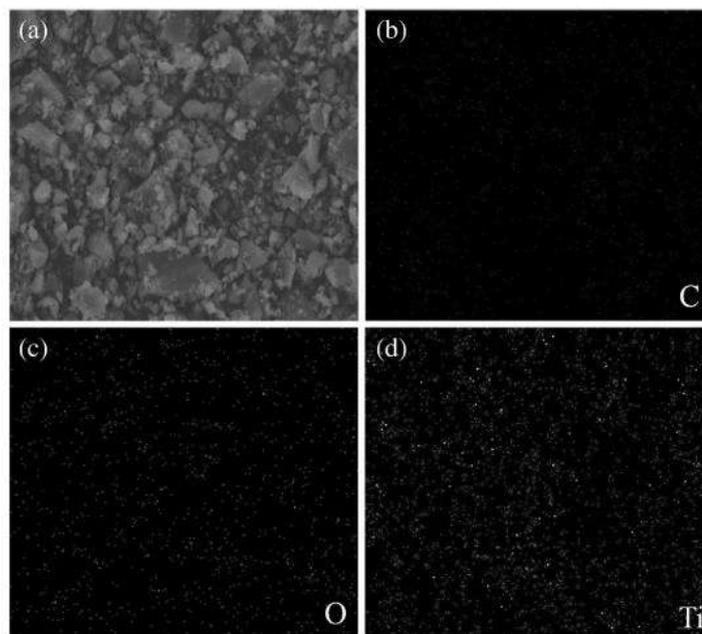


Figura 4.48 Imágenes del MEB (a) y de mapeos elementales (b), (c), (d) del compuesto TiO_2 -RGO [172].

4.3.2 Identificación de fases cristalinas presentes en el nano compuesto Grafeno-Anatasa

En la gráfica de la Figura 4.49 se observa una comparación de los difractogramas obtenidos del nanocompuesto grafeno/TiO₂ y los precursores del nanocompuesto: titania-anatasa y grafeno. Resulta evidente que tanto los picos característicos del grafito y del grafeno que se encuentran aproximadamente en $2\theta = 26^\circ$ (002), así como los distintos picos de la anatasa, ubicados en $2\theta = 25.3^\circ$ (101), 37.8° (004), 48° (200), 53.9° (105) y 62.7° (204), continúan presentes en el difractograma del nanocompuesto anatasa/grafeno. Este resultado permite confirmar que la metodología experimental utilizada produjo un material nanocompuesto grafeno/TiO₂. En el difractograma de este nanocompuesto en particular, la intensidad de los picos del grafeno y del grafito es relativamente alta comparada con los nanocompuestos encontrados en la literatura [92], [102], [151], [183], debido a que la cantidad relativa de grafeno es considerablemente mayor que en estos nanocompuestos.

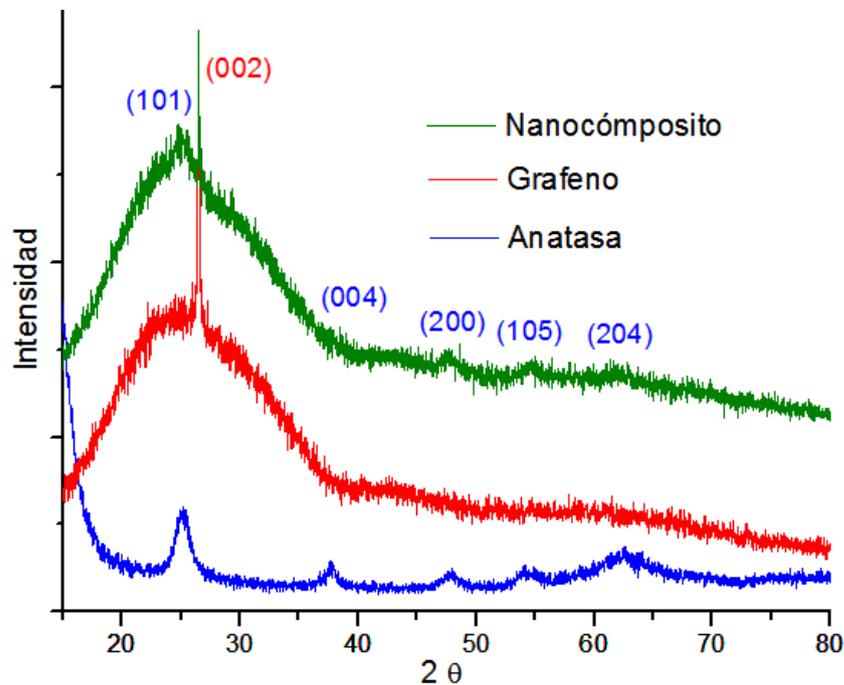


Figura 4.49 Comparación de los patrones de DRX de grafeno, titania (anatasa) y compuesto grafeno/titania (anatasa).

Un aspecto distintivo en el difractograma del nanocompuesto grafeno/TiO₂ (anatasa) es que puede observarse con claridad el pico característico del grafeno en $2\theta = 26^\circ$. Esto se debe a que el porcentaje de éste en el compuesto (50 %) es relativamente elevado. En otros trabajos,

es común encontrar difractogramas de compósitos grafeno/titania en donde no puede distinguirse el pico de difracción del grafeno y la ausencia de dicho pico se atribuye generalmente al escaso contenido de grafeno en el compósito.

Como ejemplo de lo antes mencionado, se encuentra un trabajo en donde se produjo un compósito con titania comercial y óxido de grafeno reducido para evaluar su actividad fotocatalítica bajo luz visible [184]. El óxido de grafeno fue sintetizado a partir de polvo de grafito mediante el método de Hummers modificado. La titania comercial (P25) con 80% de anatasa y 20 % de rutilo fue comprada a la compañía Degussa. Para producir el compósito, se añadieron 10 mg de óxido de grafeno (10 %) y 90 mg de P25 (90 %) a 10 mL de agua destilada. Se llevó a cabo un proceso de sonicación por una hora y posteriormente se centrifugó y secó a 30 °C. Por último se calcinó a 300 °C por 2 horas. La calcinación cumplió la función de reducir el óxido de grafeno para generar óxido de grafeno reducido, dando lugar al compósito TiO₂ P25/grafeno. En la Figura 4.50 se presentan los patrones de difracción de rayos X (DRX) de la muestra de titania comercial (P25) y el compósito TiO₂ P25/grafeno. Ambos patrones son muy similares y pueden distinguirse los picos de difracción correspondientes tanto a la anatasa como al rutilo. A pesar de que la cantidad de grafeno (óxido de grafeno reducido) en el compósito corresponde al 10%, no es posible observar el pico de difracción correspondiente que debería observarse a alrededor de $2\theta = 26^\circ$.

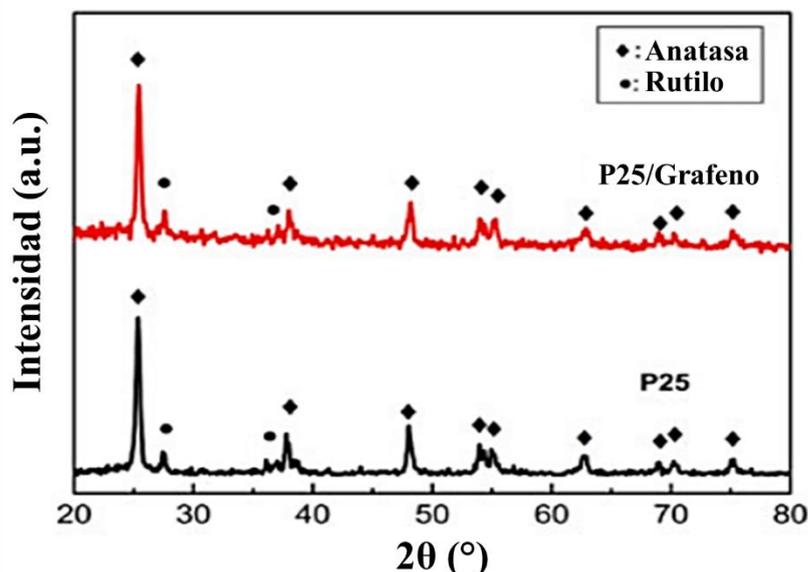


Figura 4.50 Patrones de DRX de muestras de titania (P25) y compósito P25 TiO₂/grafeno [184].

4.3.3 Morfología del nano compuesto Grafeno-Anatasa

Una vista general a altas ampliaciones del nanocompuesto anatasa/grafeno obtenida mediante el Microscopio Electrónico de Transmisión permite observar las dos fases presentes en este material (Figura 4.51). Las partículas elipsoidales pequeñas corresponden a la anatasa y las más grandes, de forma más indefinida corresponden al grafeno. Las partículas de anatasa parecieran concentrarse en los bordes del grafeno, aunque también pueden observarse zonas con partículas de anatasa que no se encuentran en los extremos. De la misma manera que en la muestra de grafeno sólo, se distinguen hojas plegadas correspondientes a las capas desordenadas del grafeno. Existen zonas oscuras, donde la densidad de capas de grafeno es mayor y otras zonas más claras e incluso transparentes donde hay unas cuantas capas de grafeno. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura [148], [182–184].

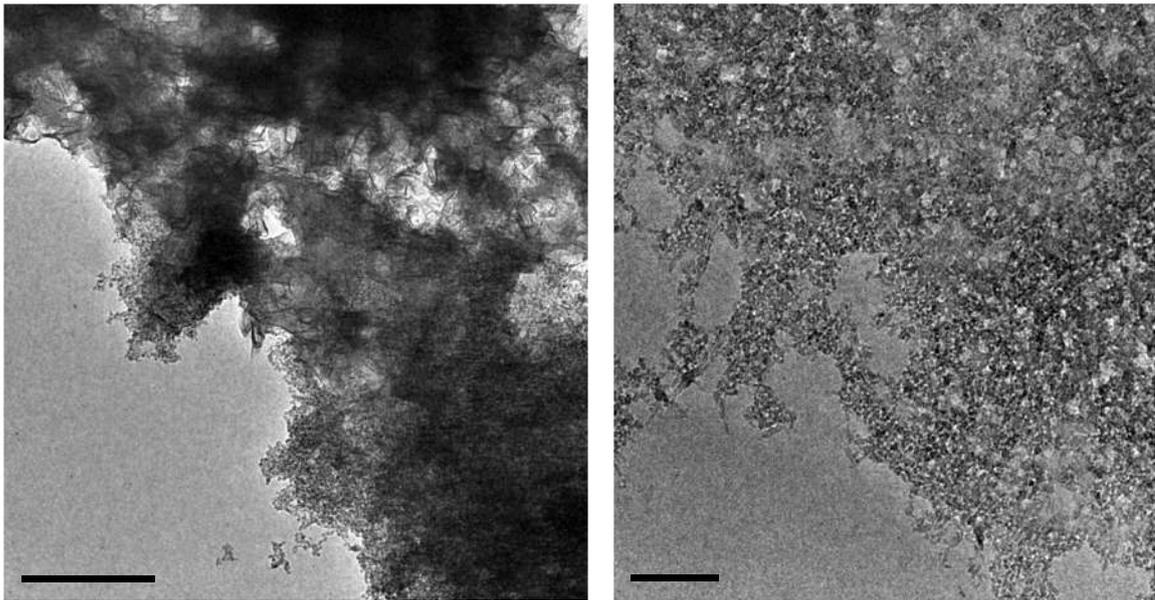


Figura 4.51 Imágenes de MET del nanocompuesto grafeno/anatasa sol-gel (vista general).

Con ampliaciones más altas (Figura 4.52) se distingue con mayor facilidad los dos precursores del compuesto, las nanopartículas de anatasa son las más pequeñas y de forma elipsoidal y las capas de grafeno tienen forma indefinida. En la Figura 4.52 (derecha) se observa al centro una hojuela de grafeno, con hojuelas más pequeñas sobre ella, lo que se confirmó mediante la medición de espaciamentos interplanares. Alrededor de estas hojuelas de grafeno se distinguen partículas de anatasa.

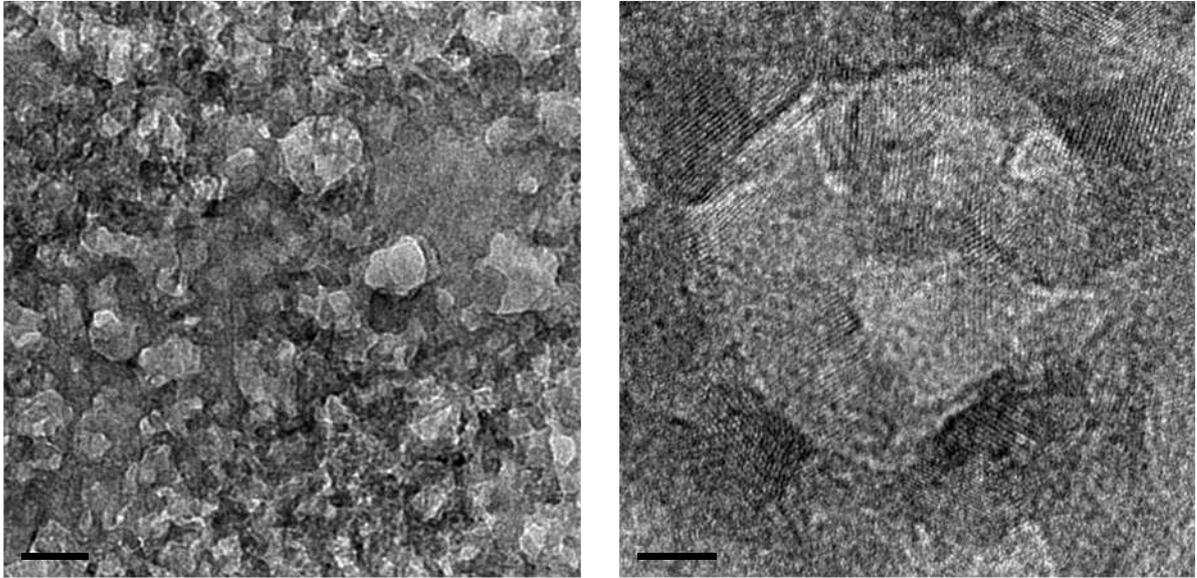


Figura 4.52 Imágenes de MET del nanocompuesto grafeno/anatasa sol-gel (muy altas ampliaciones).

Se observó también el nanocompuesto de grafeno/anatasa con la muestra de anatasa tratada hidrotérmicamente por 72 horas con la finalidad de compararlo con el compuesto con la titania-anatasa obtenida con el método sol-gel y el grafeno. La anatasa con tratamiento hidrotérmico presenta una cristalinidad y tamaño de partícula mayor a la anatasa sin tratamiento, lo que se ve reflejado en las imágenes del MET (Figura 4.53). De manera similar al compuesto con anatasa sol-gel, las partículas de anatasa parecieran concentrarse en los bordes (Figura 4.53a) y las hojuelas de grafeno se observan plegadas, con zonas más densas y oscuras y otras más claras o incluso prácticamente transparentes, que corresponden a unas cuantas capas de grafeno. En la Figura 4.53b se pueden distinguir los espaciamentos interplanares. Resulta fácil diferenciar al grafeno debido a la forma alargada de las hojuelas. La titania-anatasa se observa en forma de zonas elipsoidales con bordes poco definidos.

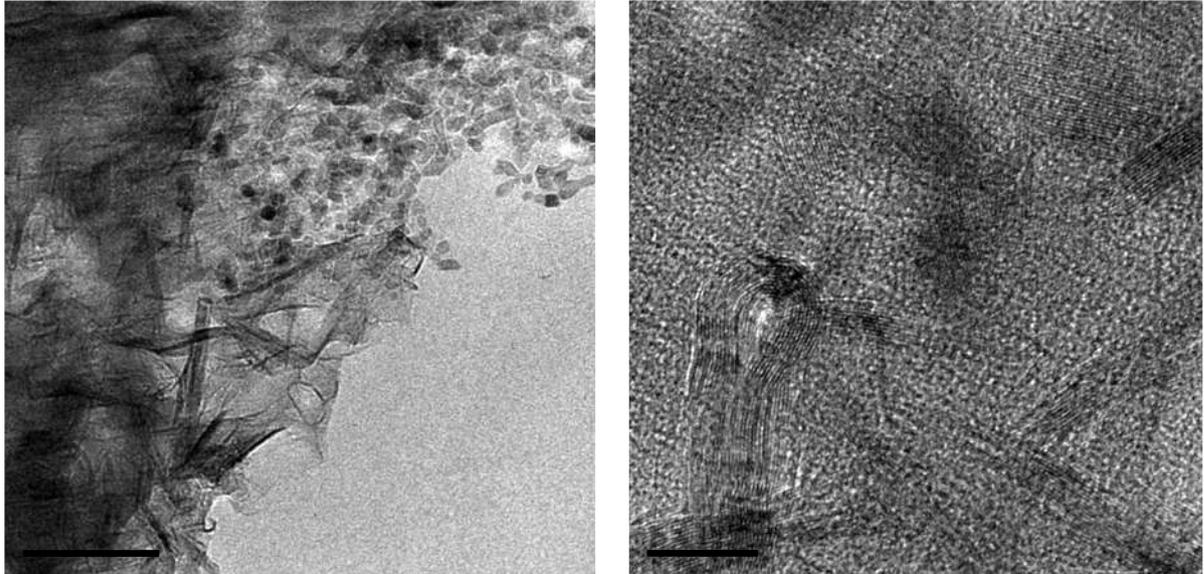


Figura 4.53 Imágenes de MET de nanocompuesto anatasa 72 horas/grafeno.

En las imágenes de MET de ambos compósitos grafeno/titania es evidente un grado alto de agregación, indicando que existe una atracción entre las hojuelas de grafeno y las nanopartículas de titania. Algunas nanopartículas de titania parecieran concentrarse y aglomerarse en los bordes de las hojuelas de grafeno pero también existe una gran cantidad de estas nanopartículas que se presentan ancladas a la superficie de las láminas de grafeno. Imágenes similares de compósitos con grafeno y TiO_2 pueden encontrarse en la literatura. Por ejemplo, en un trabajo se sintetizaron compósitos de dióxido de titanio y óxido de grafeno reducido (TiO_2 -RGO) para usarse en la desinfección de agua contaminada bajo luz solar [185]. Tanto el óxido de grafeno como el TiO_2 (P25) fueron comprados a marcas comerciales. Ambos componentes fueron mezclados con 5% de GO con respecto a la titania y la mezcla fue sonicada por 1 hora. La suspensión obtenida fue irradiada con luz ultravioleta por 6 horas con el objetivo de reducir el GO y obtener el compósito TiO_2 -RGO. En la Figura 4.54 se muestran dos imágenes del nanocompuesto titania-grafeno, La primera (Figura 4.54a) corresponde a la mezcla de TiO_2 -GO previo a la reducción fotocatalítica. En esta imagen puede observarse un alto nivel de agregación tanto de las nanopartículas de titania como de las hojuelas de óxido de grafeno. Por otro lado, en la segunda imagen (Figura 4.54b) se presenta al compósito TiO_2 -RGO después del proceso de reducción fotocatalítica y es evidente una menor agregación de la titania y el óxido de grafeno reducido. Esto puede

deberse, según los autores, a que la titania previene el apilamiento de las hojuelas de RGO.

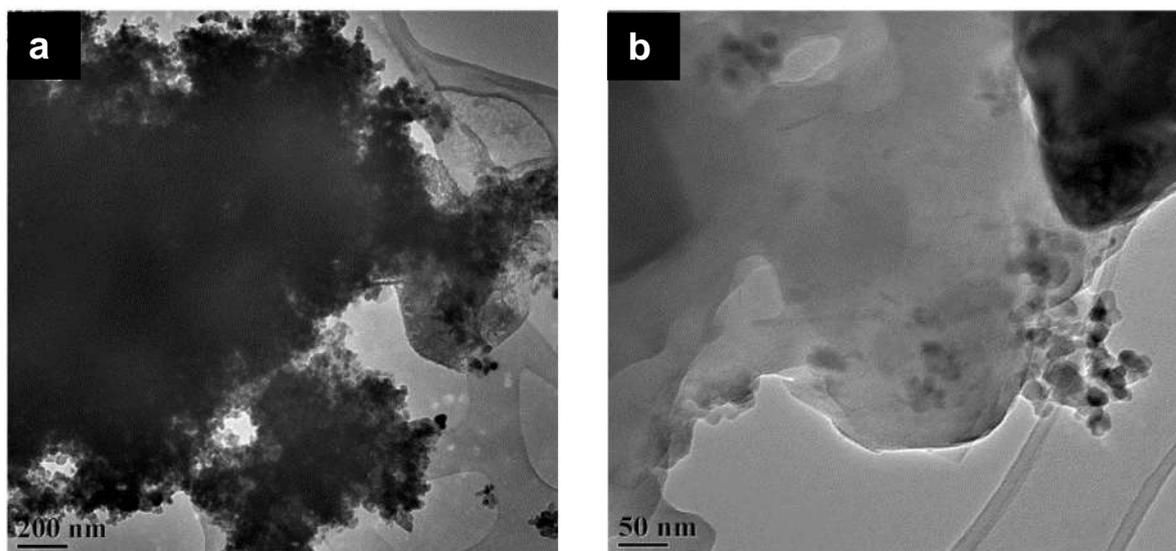


Figura 4.54 Imagen de MET de nanocompuesto TiO_2 -RGO antes (a) y después de la reducción fotocatalítica (b) [185].

Las imágenes obtenidas con el Microscopio óptico del nanocompuesto grafeno/ TiO_2 aplicado en una placa de vidrio mediante recubrimiento por flujo se presentan en la Figura 4.55. La primera imagen (superior izquierda) se obtuvo en el modo de campo claro y se observan partículas transparentes con el sustrato de vidrio como fondo. La segunda (superior derecha) y la tercera imagen (inferior) se obtuvieron con el modo de campo oscuro y consiguen un contraste mucho mayor entre las partículas depositadas y el sustrato de vidrio. Se observan partículas claras que probablemente se traten de anatasa y parecen tener también una parte más oscura, que podría tratarse del grafito exfoliado.

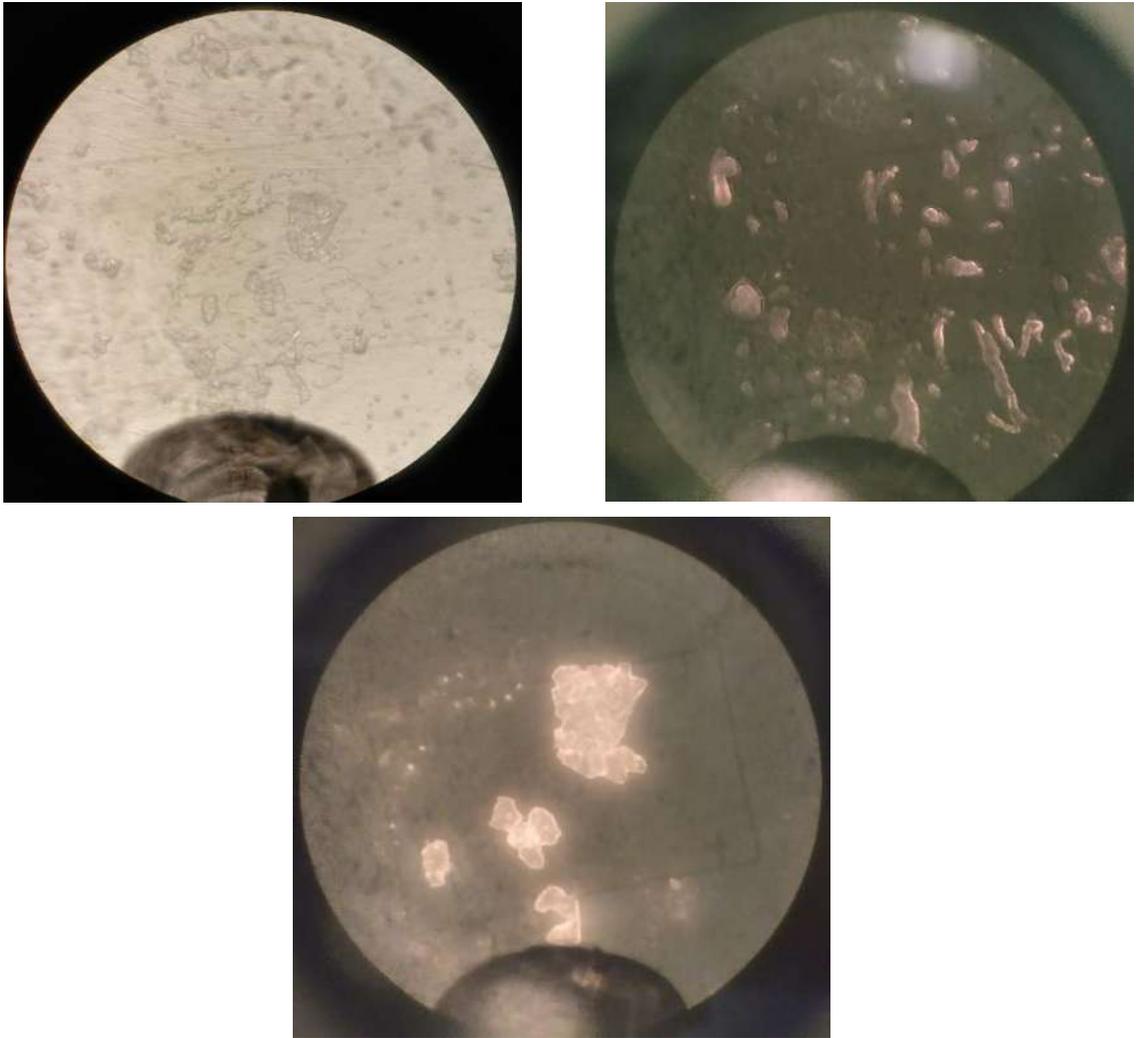


Figura 4.55 Imágenes del Microscopio óptico en campo claro (imagen superior izquierda) y campo oscuro.

En la Figura 4.56 se presentan las imágenes obtenidas con el Microscopio de Fuerza Atómica de las muestras de compósitos de anatasa-grafeno en películas delgadas. Para el mezclado del compósito de la Figura 4.56a se realizó una agitación con relación 50-50 de anatasa y de grafeno. Posteriormente se depositó la solución resultante en un sustrato de vidrio mediante la técnica de recubrimiento por flujo a una velocidad de $125 \mu\text{m/s}$. En la película resultante es posible distinguir claramente una alineación de las partículas de anatasa y de grafeno con la dirección del flujo. El mezclado de los precursores mediante agitación permitió conseguir una distribución homogénea de las partículas en la película delgada. En la Figura 4.56b se observa la muestra en la que se depositó una solución de grafeno en ácido sulfúrico al 1 M sobre una

película de anatasa previamente depositada con recubrimiento por flujo. Ambos procesos se realizaron a una velocidad de desplazamiento del sustrato de $125 \mu\text{m/s}$. En la película resultante existen claras diferencias entre las zonas con grafeno y con dióxido de titanio, principalmente en cuanto a morfología y tamaño de partícula. Las partículas elipsoidales de anatasa poseen un tamaño de partícula de alrededor de 10 nm , por lo que se pueden diferenciar fácilmente de las capas de grafeno y grafito de unas cuantas capas. Además se puede ver la interfase entre el grafeno y la titania. En ambas zonas se distinguen dominios, que son áreas en donde prevalece una orientación preferencial de las partículas.

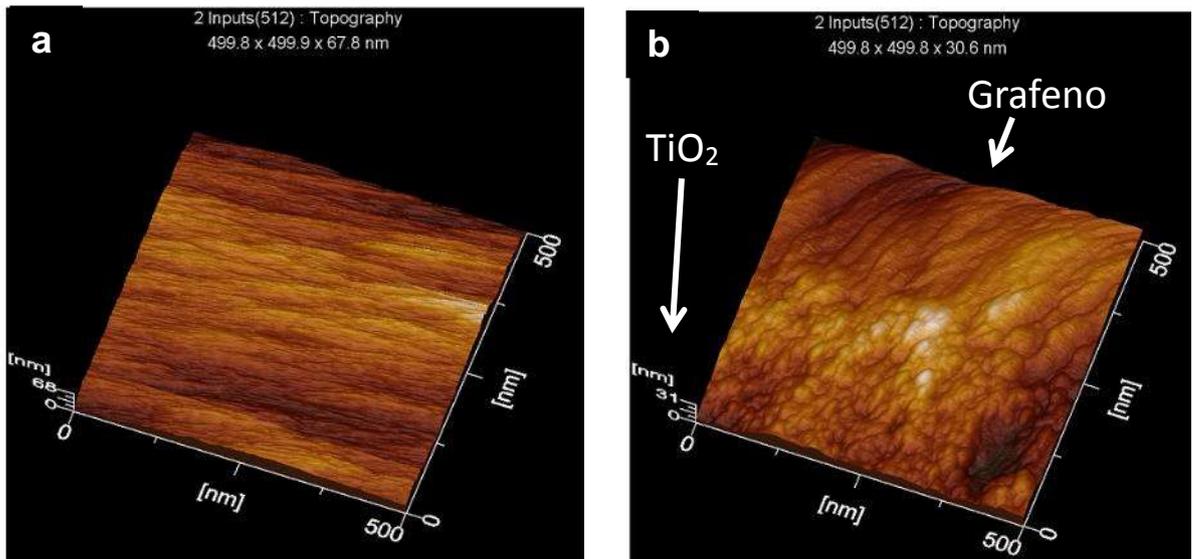


Figura 4.56 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica de películas delgadas de compósitos grafeno/titania obtenidos: (a) compósito mezclado mediante agitación, (b) grafeno depositado sobre película de anatasa.

Por último, algunas muestras obtenidas con el proceso de recubrimiento por flujo se observaron también con el Microscopio Electrónico de Barrido. En la Figura 4.57a se presenta el nanocompósito grafeno/ TiO_2 depositado a una velocidad de desplazamiento del sustrato de $125 \mu\text{m/s}$ sobre una rejilla o soporte para muestras de Microscopía Electrónica, que se utilizó para comparar con las películas depositadas en el sustrato de placa de vidrio. En esta imagen pueden distinguirse algunas zonas en donde se agruparon nanopartículas de titania y hojuelas de grafeno, sin embargo es evidente que la mayor parte del área observada corresponde al sustrato, por lo que puede concluirse que no se formó una película delgada. Por otra parte, en la Figura 4.57b se puede observar una película delgada del mismo nanocompósito

grafeno/TiO₂ depositada sobre el sustrato de vidrio con una velocidad de desplazamiento del sustrato de 500 μm/s. En esta imagen no es posible identificar la presencia de dominios o de alguna orientación de las nanopartículas de titania en el compósito pero sí es posible distinguir una cobertura homogénea de las nanopartículas de titania y también se observan las hojuelas de grafeno. La película delgada no presenta desniveles de profundidad muy pronunciados a diferencia de las imágenes de MEB del nanocompósito grafeno/titania que no fueron procesadas mediante recubrimiento por flujo.

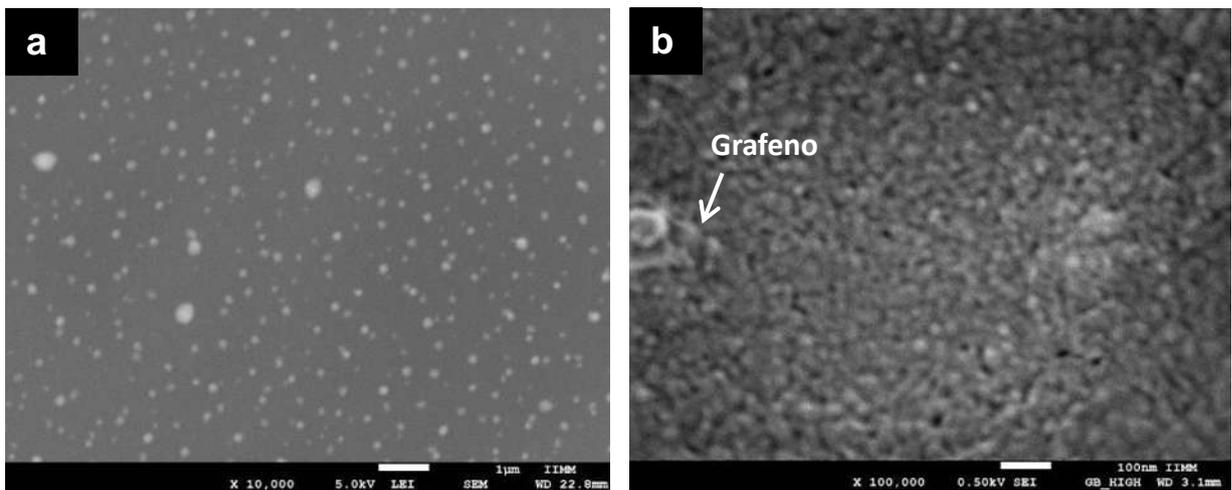


Figura 4.57 Imágenes del MEB de nanocompósito grafeno/titania depositado sobre rejilla (a) y sobre placa de vidrio (b).

Mediante el procedimiento de recubrimiento por flujo fue posible fabricar películas delgadas de nanocompósito grafeno/TiO₂. En las imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica de las películas delgadas se observan dominios en donde las nanopartículas se orientaron en la dirección del flujo. Fue posible además generar una distribución homogénea de las partículas en algunas zonas de la película delgada.

Ejemplos de películas delgadas fabricadas con el proceso de recubrimiento por flujo con nanocompósitos de grafeno/titania no han sido reportados en la literatura. Sin embargo sí pueden encontrarse trabajos en donde se fabrican películas con nanopartículas de titania mediante dicho proceso. Tanto en el presente trabajo como en los reportados en la literatura, los parámetros utilizados en el proceso de recubrimiento por flujo son de suma importancia para obtener películas delgadas adecuadamente depositadas en el sustrato.

Un ejemplo de la importancia de los parámetros del proceso de recubrimiento por flujo en la fabricación de películas delgadas se encuentra en un trabajo en donde se fabricaron películas delgadas súper-hidrofílicas con nanopartículas de titania [188]. Las partículas de dióxido de titanio fueron compradas a la compañía Sigma Aldrich, son una mezcla de la fase de anatasa y de rutilo, y cuentan con un diámetro de 21 nm. Las suspensiones de titania a utilizarse en el proceso de recubrimiento por flujo se prepararon dispersando las nanopartículas de TiO_2 en agua desionizada con diferentes proporciones para obtener fracciones volumétricas en un rango entre 0.00024 y 0.026. Se utilizaron sustratos de vidrio, el ángulo de la cuchilla se mantuvo en $\alpha = 36^\circ$, la distancia entre la cuchilla y el sustrato fue de $d = 300 \mu\text{m}$. En la Figura 4.58a se muestra una imagen obtenida con el MEB de las nanopartículas de titania depositadas mediante el proceso de recubrimiento por flujo con una fracción volumétrica de $\phi = 0.00024$ y con una velocidad de desplazamiento del sustrato de $800 \mu\text{m/s}$. Pueden distinguirse “parches” de grupos de nanopartículas separados por grandes distancias en donde no se depositaron partículas en el sustrato y por lo tanto se puede concluir que con estos parámetros no se obtuvo una película delgada. Por otro lado, la imagen de MEB de la Figura 4.58b corresponde a una película delgada con una fracción volumétrica en la suspensión coloidal de $\phi = 0.026$ y velocidad del sustrato de $1200 \mu\text{m/s}$. Los incrementos tanto en la fracción volumétrica como en la velocidad de desplazamiento del sustrato permitieron fabricar adecuadamente una película delgada de nanopartículas de titania. En esta película existe una cobertura casi homogénea, con excepción de algunos huecos o vacíos de partículas.

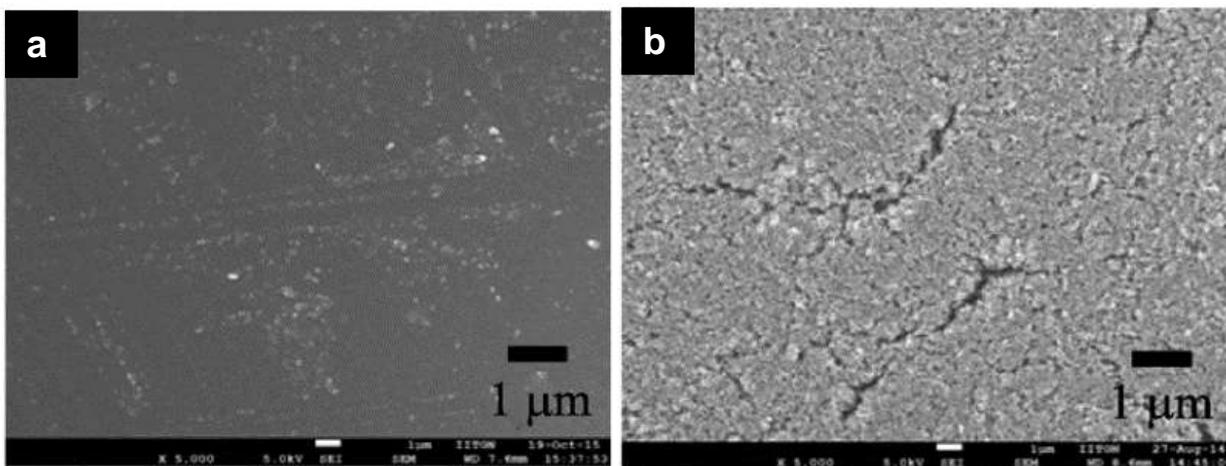


Figura 4.58 Imágenes del MEB de películas delgadas de nanopartículas de titania con (a) $\phi = 0.00024$ y velocidad del sustrato de $800 \mu\text{m/s}$, y (b) $\phi = 0.026$ y velocidad del sustrato de $1200 \mu\text{m/s}$ [188].

Adicionalmente a las imágenes del MEB, se observaron también algunas de las muestras empleando un Microscopio de Fuerza Atómica (MFA). Las imágenes obtenidas con el MFA de la Figura 4.59 corresponden a películas delgadas fabricadas con una fracción volumétrica de $\phi = 0.026$ a diferentes velocidades de desplazamiento del sustrato: (a) $200 \mu\text{m/s}$, (b) $800 \mu\text{m/s}$ y (c) $1200 \mu\text{m/s}$. En las tres imágenes puede notarse que presentan una microestructura desigual, con desniveles y picos de nanopartículas. Es importante mencionar además que a medida que se incrementó la velocidad del sustrato, hubo un aumento en la rugosidad de las películas delgadas, es decir, los picos de nanopartículas y los desniveles son más pronunciados.

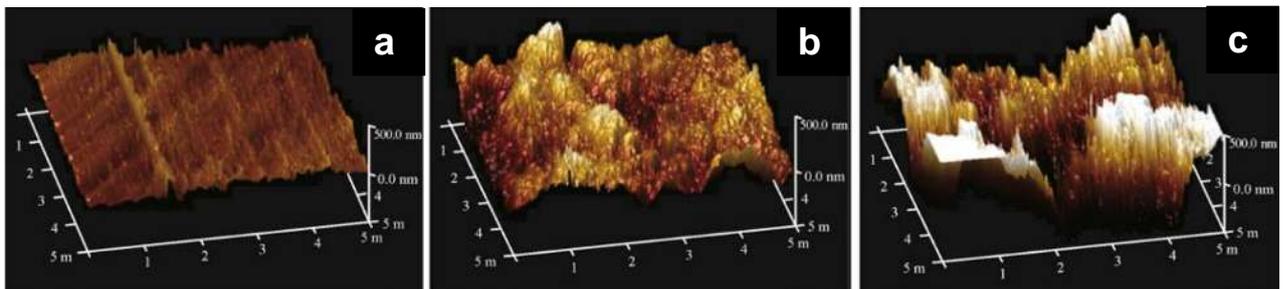


Figura 4.59 Imágenes del MFA de películas delgadas de nanopartículas de titanio con $\phi = 0.026$ y velocidades de desplazamiento del sustrato de (a) $200 \mu\text{m/s}$, (b) $800 \mu\text{m/s}$ y (c) $1200 \mu\text{m/s}$ [188].

4.3.4 Características del espectro de absorción UV-vis y determinación de la Energía de banda prohibida de la fase anatasa y del nano compuesto Grafeno-Anatasa

En la Figura 4.60 se presentan los espectros de absorción resultantes de las muestras de titanio sol-gel y con diferentes tiempos de tratamiento hidrotérmico. Todas las muestras presentan una fuerte absorción en la región ultravioleta del espectro. El borde de absorción de la titanio sintetizada con el método sol-gel se encuentra a alrededor de 370 nm , mientras que los bordes de absorción de las muestras de titanio tratadas hidrotérmicamente presentan un corrimiento hacia el rojo, rondando los 400 nm [189]. Estos bordes de absorción son similares al de la titanio comercial P25, que también se encuentra a aproximadamente a 400 nm . La titanio tratada por 24 horas presenta un ligero corrimiento hacia el rojo, presentando su borde de absorción a alrededor de 400 nm . Por otra parte, las muestras de titanio con tratamiento hidrotérmico de 48 y 72 horas presentan un mayor corrimiento hacia el rojo, con un borde de absorción en 420 nm aproximadamente. Por lo tanto, el corrimiento hacia el rojo en los bordes de absorción pareciera presentar una relación directamente proporcional con los tiempos de

tratamiento hidrotermal, aunque cabe mencionar, que este corrimiento fue mínimo cuando el tiempo de tratamiento se incrementó de 48 a 72 horas. Como se mencionó anteriormente, los tiempos de tratamiento incrementan el tamaño de partícula de las muestras, por lo que se puede concluir que esta variable está relacionada con el corrimiento hacia el rojo de los bordes de absorción de las muestras de titania tratadas hidrotermalmente.

Además, las muestras de titania con tratamiento hidrotermal presentan una absorción disminuida entre 300 y 1100 nm comparadas con la titania sin tratamiento. Estos cambios se deben posiblemente al incremento en el tamaño de partícula de las muestras provocado por los tratamientos hidrotermales.

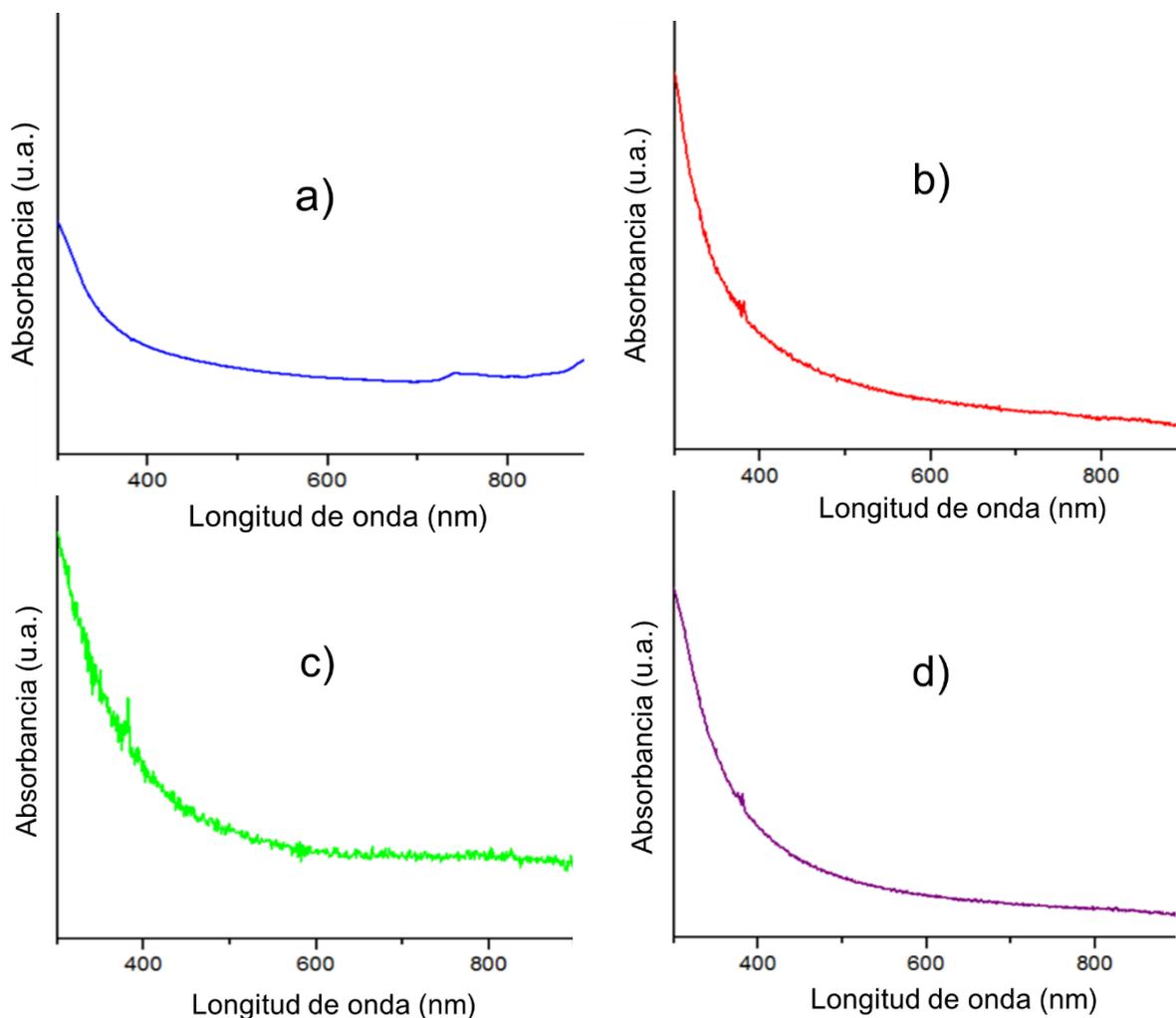


Figura 4.60 Espectros de absorción de a) la titania sol-gel y las muestras de titania con b) 24, c) 48 y d) 72 horas de tratamiento hidrotermal.

Se realizó además, una comparación entre los espectros de absorción de los nanocompuestos obtenidos, tanto con titania sin tratamiento hidrotérmal (grafeno/TiO₂), como con la titania tratada hidrotérmalmente por 72 horas (grafeno/72 h TiO₂). Como puede observarse en la Figura 4.61, el borde de absorción del nanocompuesto grafeno/TiO₂ se encuentra a 400 nm, mientras que el nanocompuesto grafeno/72 h TiO₂ tiene su borde de absorción a alrededor de 370 nm.

Cabe destacar también que el nanocompuesto con titania sin tratamiento hidrotérmal presenta una mayor absorbancia entre 300 y 1100 nm que el compuesto con titania tratada hidrotérmalmente por 72 horas. La principal diferencia que existe entre los nanocompuestos es el tamaño de partícula de la anatasa, ya que la titania sin tratamiento tiene partículas de alrededor de 6 nm de diámetro, mientras que la titania tratada por 72 horas tiene partículas de aproximadamente 17 nm de diámetro, por lo tanto es probable que esta variación en los espectros se deba a la diferencia en el tamaño de las partículas del TiO₂.

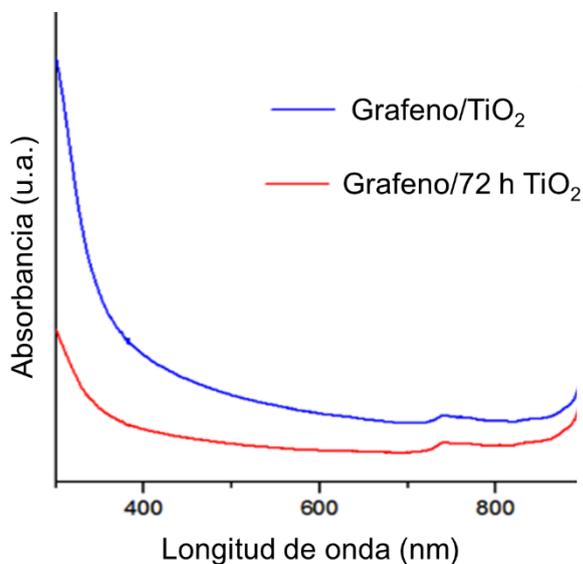


Figura 4.61 Comparación de espectros de absorción de los nanocompuestos grafeno/TiO₂ y grafeno/72 h TiO₂.

Por último se llevó a cabo una comparación de los espectros de absorbancia del coloide de titania obtenido mediante el método sol-gel y el nanocompuesto grafeno/TiO₂ (Figura 4.62). Es evidente un incremento en la absorbancia entre las longitudes de onda de 300 y 1100 nm en el nanocompuesto.

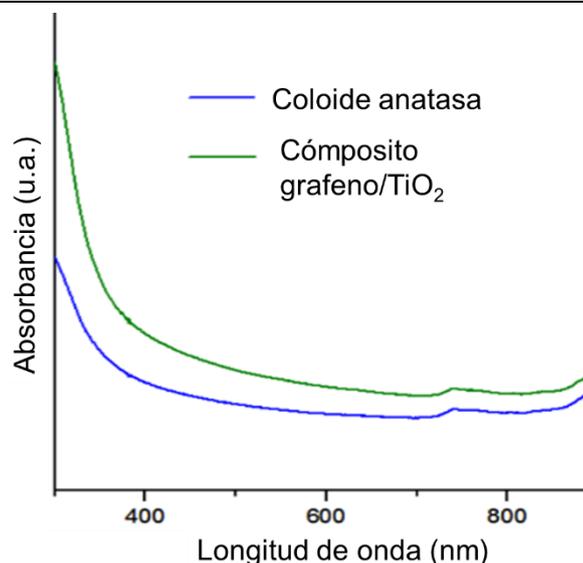


Figura 4.62 Comparación de espectros de absorción de la titania coloidal obtenida con el método sol-gel y el nanocompuesto grafeno/TiO₂.

Además del incremento en la absorbancia, el borde de absorción del nanocompuesto grafeno/titania presenta un claro corrimiento hacia la región visible del espectro (>400 nm). Puede observarse que el borde de la absorción de la titania sol-gel se encuentra a alrededor de 370 nm, mientras que para el nanocompuesto grafeno/titania, el borde está en 400 nm aproximadamente. El incremento en la absorbancia del espectro y el corrimiento hacia la región visible del borde de absorción en el nanocompuesto se deben a la presencia de grafeno. En la literatura se encuentran ejemplos de dopajes a la titania que provocan un corrimiento hacia la región visible del borde de absorción en el espectro de UV-vis, En la Figura 4.63a se presenta la comparación de espectros de absorbancia de polvos de TiON y titania comercial P25. Las nanopartículas de TiON fueron sintetizadas mediante un proceso sol-gel, calcinando xerogeles en aire a 500 °C por 3 horas con varias relaciones iniciales de hidróxido de tetrametilamonio (TMA)/tetrakispropóxido de titanio (TTIP). En las muestras con relación 1:5 y 1:10 de TMA/TTIP se observa un claro corrimiento hacia la región visible con respecto a la titania comercial P25. Los autores concluyeron que con el incremento en el contenido de N, la muestra absorbe una mayor cantidad de luz visible. También es evidente un efecto en la banda prohibida de las muestras de titania dopadas con N (Figura 4.63b), en particular en la muestra con relación de 1:5 (TMA/TTIP) que presenta una banda prohibida de 2.9 eV, mientras que la banda prohibida de la titania comercial P25 es de 3.2 eV.

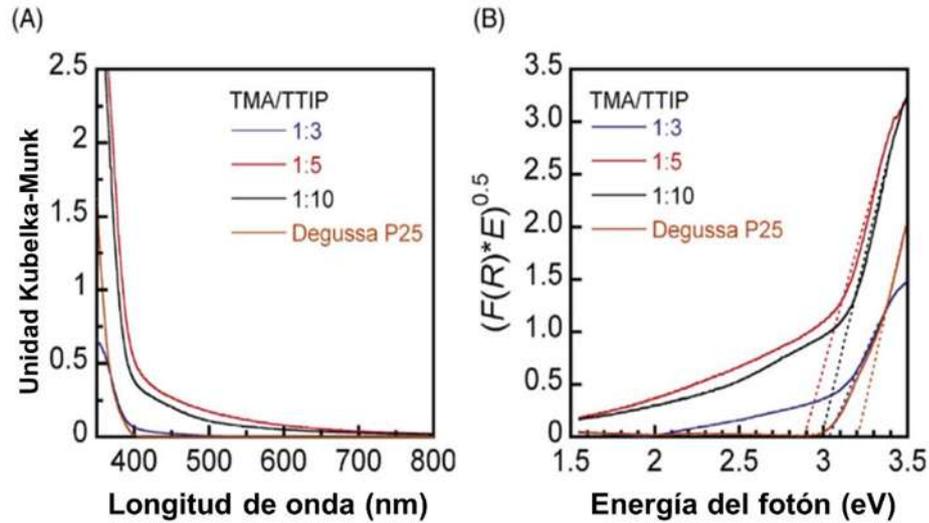


Figura 4.63 Comparación de espectros de absorción de polvos de TiON y titania comercial P25 (A) comparación de gráficas de Tauc de las muestras (B) [190].

El método utilizado para la determinación de la banda prohibida de las muestras fue la gráfica de Tauc: $(\alpha hv)^2$ contra hv . En la Figura 4.64 se presentan las gráficas utilizadas para calcular la banda prohibida de las muestras de anatasa sol-gel y con diferentes tiempos de tratamiento hidrotermal. El coloide de anatasa obtenido con el método sol-gel presentó un valor de banda prohibida de 3.5 eV, por otra parte, la anatasa con 24 horas de tratamiento hidrotermal tuvo un valor de banda prohibida resultante de 3.67 eV, para la titania con 48 horas de tratamiento hidrotermal se obtuvo 3.47 eV y con 72 horas de tratamiento la banda prohibida fue de 3.52 eV. En comparación, la banda prohibida reportada para la anatasa comercial es de 3.2 eV [191]. Se ha demostrado en otras investigaciones que la banda prohibida se incrementa cuando se reduce el tamaño de partícula [129], sin embargo, las muestras de titania obtenidas, que son la anatasa sintetizada con el método sol-gel y las muestras de titania tratadas hidrotermalmente por 24, 48 y 72 horas, no presentan una relación directa del tamaño de partícula con la banda prohibida, es decir, a pesar de que el tamaño de partícula de la titania se incrementa con el tiempo de tratamiento hidrotermal, la banda prohibida no disminuye en una proporción similar, ya que el valor de banda prohibida más alto es el de la titania tratada por 24 horas (3.67 eV) y el valor más bajo el de la titania con tratamiento hidrotermal por 48 horas (3.47 eV). Como se mencionó en la revisión bibliográfica, la relación entre el tamaño de partícula y el valor de la banda prohibida no es necesariamente lineal en partículas nanométricas y depende de factores como la deslocalización de los orbitales moleculares en el

borde de la banda de conducción y el efecto de tamaño cuántico [130], por lo que es posible que estos factores estén relacionados con los valores de banda prohibida obtenidos.

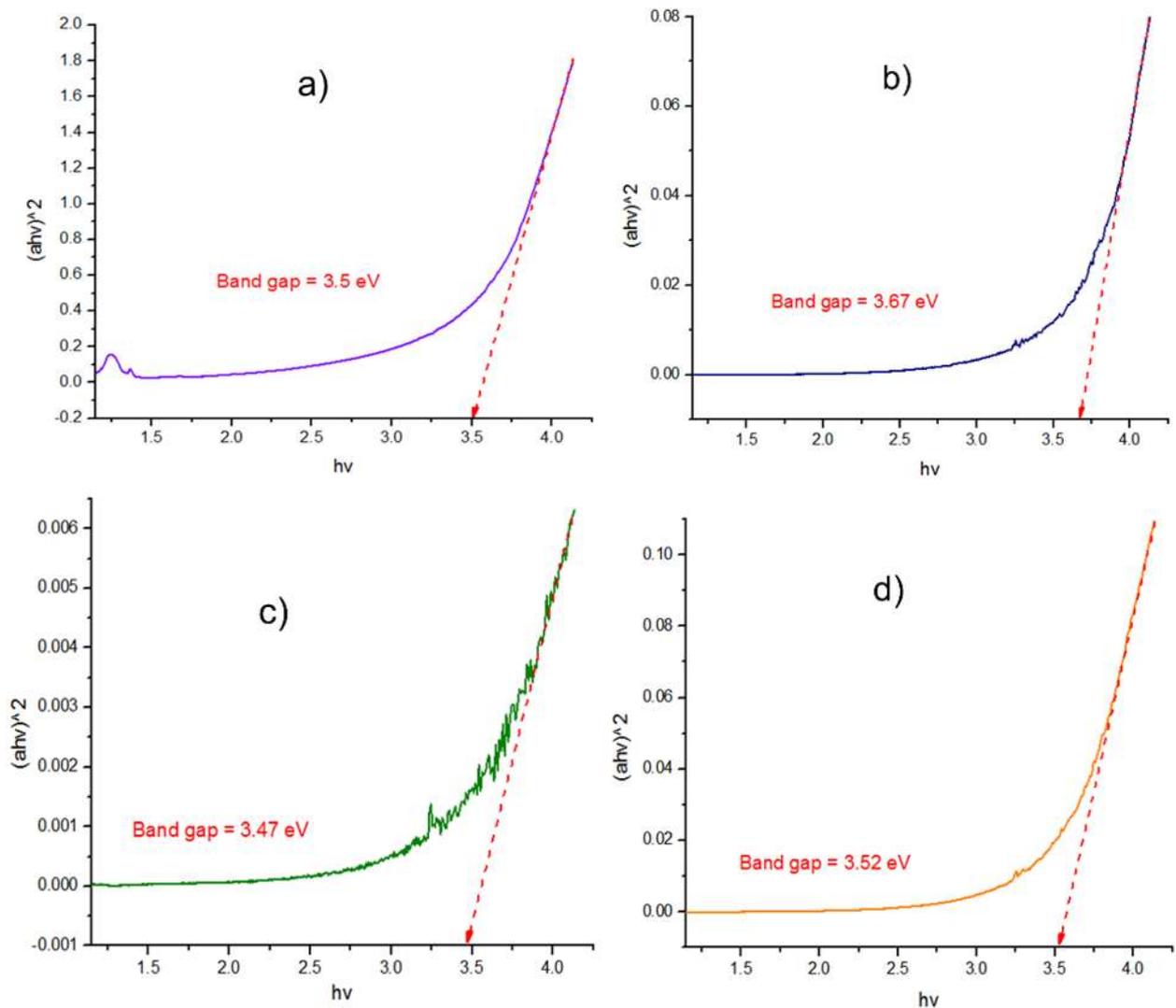


Figura 4.64 Relación de Tauc para la determinación de la banda prohibida de las muestras de anatasa: a) coloide de anatasa, b) 24 horas, c) 48 horas, d) 72 horas.

Otra posible explicación al hecho de que no hay correspondencia entre los valores del band gap y el tamaño de partícula de las diferentes muestras de anatasa; es que las variaciones del tamaño de partícula son pequeñas y no se registran en la técnica espectral, por lo tanto, no hay variaciones significativas en el espectro que sean reproducibles en el band gap. Como se demostró mediante la ecuación de Scherrer, el tamaño de partícula de la fase de anatasa no varió considerablemente con los tiempos de tratamiento hidrotérmico y este factor es responsable de la variación en el band gap, por lo tanto, el band gap tampoco presentó

variaciones considerables.

Las bandas prohibidas calculadas de los compósitos de anatasa sol-gel/grafeno y anatasa 72 horas/grafeno son de 3.61 eV y 3.57 eV, respectivamente, (Figura 4.65). El tamaño de partícula de la anatasa con tratamiento hidrotérmal de 72 horas es mucho mayor que el de la anatasa obtenida con el método sol-gel, sin embargo en las gráficas de Tauc de la Figura 4.64, la diferencia de la banda prohibida es de sólo 0.02 eV. En cambio, el nanocompósito grafeno/72h TiO₂ presenta una reducción de 0.04 eV en la banda prohibida con respecto al compósito grafeno/ TiO₂. Es importante mencionar además, que en ambos compósitos se presenta un aumento en la banda prohibida con respecto a la titania sola.

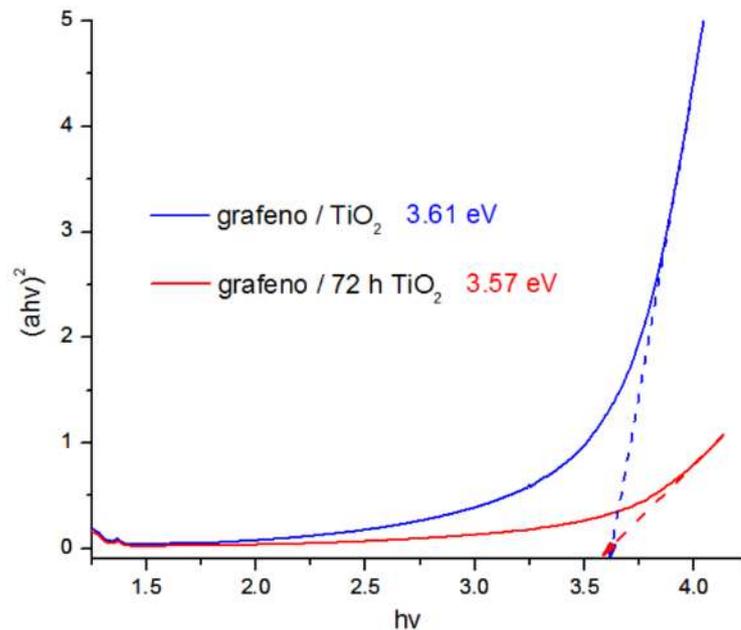


Figura 4.65 Comparación de la relación de Tauc de los nanocompuestos grafeno/TiO₂ y grafeno/72 h TiO₂ y su respectiva banda prohibida.

Adicionalmente, se realizó una comparación entre las bandas prohibidas de las nanopartículas de TiO₂ y del nanocompósito grafeno/TiO₂ utilizando la relación de Tauc [192], [193], como se muestra en la Figura 4.66. Para las nanopartículas de TiO₂ (anatasa), la banda prohibida se calculó en 3.5 eV, que es superior a 3.2 eV para el TiO₂ (anatasa) comercial [194]. Este aumento en la banda prohibida se produce porque las nanopartículas de TiO₂ que se

sintetizaron con el método sol-gel tienen un tamaño relativamente menor en comparación con el TiO₂ comercial y se sabe que la disminución en el tamaño de partícula produce un incremento en el valor de la banda prohibida [129]. La banda prohibida del nanocompósito grafeno/TiO₂ se calculó en 3.61 eV, que es un valor ligeramente mayor que la fase anatasa. Este ligero incremento en los valores de banda prohibida podría ocurrir debido a la alta concentración de nanopartículas de TiO₂ que rodean a las hojuelas de grafeno por las interacciones electrostáticas. Otra posible explicación al incremento en la banda prohibida, es la relación de concentración del compuesto grafeno/titania (50/50) y se podría esperar que diferentes relaciones de concentración de grafeno y TiO₂ en el nanocompósito disminuyan significativamente la banda prohibida combinada, ya que la dependencia de la cantidad de grafeno en relación a la titania con el valor de banda prohibida ha sido demostrada en otros nanocompuestos de grafeno / TiO₂ [86], [92], [195].

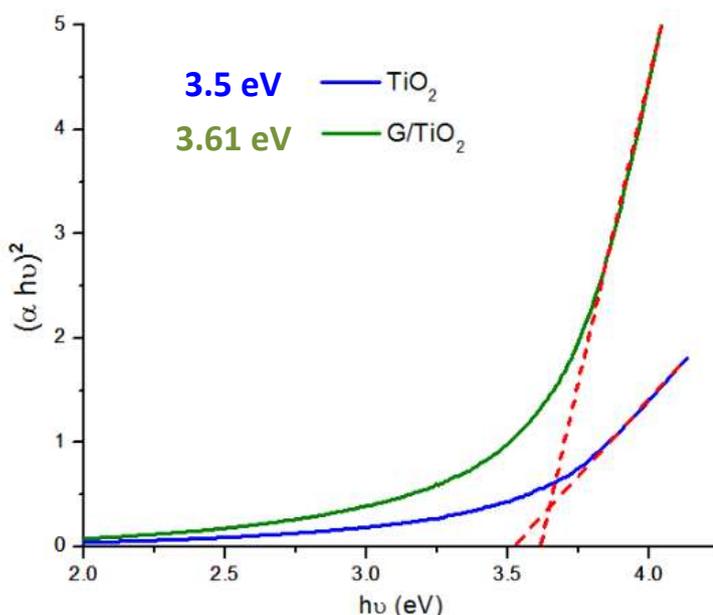


Figura 4.66 Relación de Tauc de las nanopartículas de TiO₂ y el nanocompuesto grafeno/TiO₂ para la determinación de la banda prohibida.

La presencia de grafeno en compósitos grafeno/titania ha demostrado provocar la disminución del valor de la banda prohibida de la titania comercial (3.2 eV), generando en consecuencia una mejora en la capacidad de degradación de compuestos orgánicos comparada con la titania

sola. Esto ocurre generalmente en compósitos con menor cantidad de grafeno con respecto a la titania.

Como ejemplo de la disminución de la banda prohibida de la titania en compósitos grafeno/TiO₂ se encuentra una investigación en donde se obtuvo un nanocompósito con óxido de grafeno reducido (rGO) y titania comercial (P25) mediante un tratamiento hidrotérmal a 120 °C por 24 horas usando metanol y agua como solvente [126]. El tratamiento hidrotérmal sirvió para reducir el óxido de grafeno sintetizado con el método Hummers y permitió que la titania comercial se depositara en las láminas de grafeno. Fueron preparados varios nanocompósitos con diferentes cantidades de óxido de grafeno reducido: 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, y 30% en peso.

En la Figura 4.67a se presenta el resultado de la caracterización con Espectroscopía de UV-vis por reflectancia difusa de la titania comercial y los nanocompósitos rGO/TiO₂. La presencia del óxido de grafeno reducido en los compósitos incrementa la absorción de la luz en la región ultravioleta de manera proporcional a la cantidad de rGO agregado al compósito. Los valores de banda prohibida fueron calculados mediante la gráfica de la función de Kubelka-Munk transformada como función de la energía de la luz (Figura 4.67b) y se obtuvieron los siguientes valores: 2.83, 3.02, 2.96, 3.17, 3.16, 3.19, 3.15, y 3.36 eV, que corresponden a las muestras de P25-30% GR, P25-10% GR, P25-5% GR, P25-2% GR, P25-1% GR, P25-0.5% GR, P25-0.2% GR y la titania comercial (P25), respectivamente. Es importante destacar que la muestra con la cantidad más alta de rGO (30% en peso) presentó el valor más bajo de banda prohibida (2.83 eV) y el valor más alto de banda prohibida corresponde a la titania comercial. Los demás compósitos con cantidades de rGO entre 0.2 y 10% en peso presentaron una disminución de la banda prohibida comparados con el TiO₂ (P25) pero no se observa una relación proporcional entre la cantidad de rGO y el valor de banda prohibida.

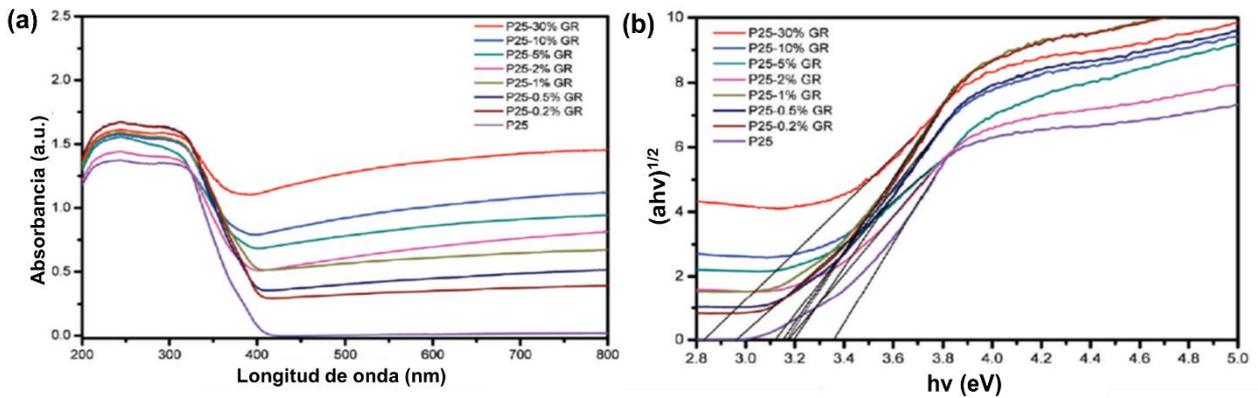


Figura 4.67 Espectros de UV de reflectancia difusa del P25 y nanocompuestos rGO/TiO₂ (a) y gráfica de la función Kubelka-Munk transformada contra la energía de la luz (b) [126].

Adicionalmente al cálculo de la banda prohibida para las diferentes muestras, se evaluaron las propiedades fotocatalíticas de las mismas por medio de la degradación de azul de metileno. El resultado de las pruebas de degradación fotocatalítica del azul de metileno bajo luz ultravioleta y luz visible utilizando al P25 y a los compósitos rGO/TiO₂ como catalizadores se presenta en la Figura 4.68. La eficiencia de los catalizadores en la degradación del compuesto orgánico tiene el siguiente orden: P25-5% GR > P25-10% GR > P25-2% GR > P25-1% GR > P25-0.5% GR > P25-0.2% GR > titania comercial P25 > P25-30% GR. Como se puede observar, cuando la cantidad de rGO presente en el compósito es de 10%, la actividad fotocatalítica disminuye en lugar de aumentar, este fenómeno es todavía más evidente en el compósito con un contenido de rGO de 30%, que presenta una eficiencia incluso menor que la titania comercial en la degradación del azul de metileno a pesar de poseer el valor de banda prohibida más bajo entre los diferentes compósitos (2.83 eV). Sin embargo, los compósitos con 0.2, 0.5, 1, 2 y 5% de rGO presentaron una mejora en la actividad fotocatalítica y en particular el compósito con 5% de rGO mostró la mayor eficiencia en la degradación del azul de metileno.

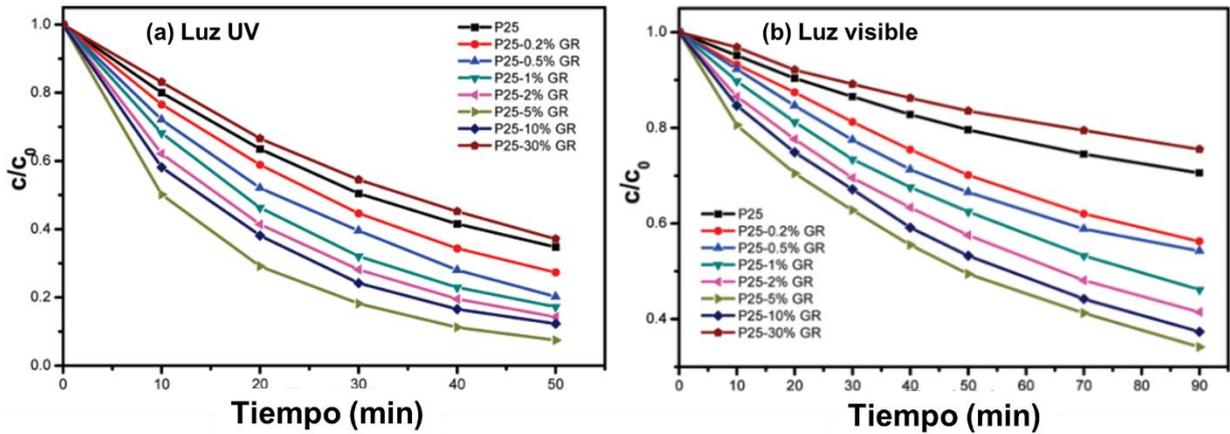


Figura 4.68 Degradación fotocatalítica de azul de metileno bajo luz ultravioleta (a) y luz visible (b) empleando P25 y nanocompuestos rGO/TiO₂ como catalizadores [126].

4.4 Propuesta de un modelo Físico-Químico basado en observaciones MET que considera la interacción de las fases Grafeno-Anatasa con implicaciones en fotocátalisis

4.4.1 Observaciones nano estructurales MET concernientes a la interacción de las fases de grafeno y anatasa

Se analizaron las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión del nanocompuesto anatasa/grafeno con la finalidad de comprender la interacción entre ambos materiales y de desarrollar un modelo que explique dicha interacción.

En la Figura 4.69a se presenta una imagen a muy altas ampliaciones del nanocompuesto anatasa-grafeno en donde se pueden ver diferentes planos cristalinos, así como algunas zonas aparentemente amorfas. Realizando una transformada de Fourier a esta imagen se obtiene el patrón de puntos y anillos de la Figura 4.69b, con el que se indexan los diferentes planos cristalinos de la muestra. A partir de los anillos y determinando la distancia interplanar para posteriormente comparar con las bases de datos, se confirma la presencia de los planos (101), (103), (200) y (211), pertenecientes al precursor de anatasa.

Las nanopartículas de TiO₂ tienen una longitud promedio de 6 nm y un ancho promedio de 4

nm según las mediciones que se realizaron y parecen concentrarse alrededor de las hojuelas o láminas de grafeno de unas cuantas capas.

Los puntos de difracción de grafeno resaltados en la transformada de Fourier de la Figura 4.69c corresponden a una distancia interplanar de aproximadamente 0.344 nm, que puede atribuirse al grafito turbostrático según la literatura [196], [197], es decir, grafito desordenado producto del proceso de exfoliación electroquímica, que tiene un espacio interplanar mayor que el del grafito ordenado (0.335 nm). Esto significa que, en la zona resaltada, hay grafeno de unas cuantas capas, junto con una nanopartícula de TiO_2 (anatasa) con un espacio interplanar de 0.351 nm (101).

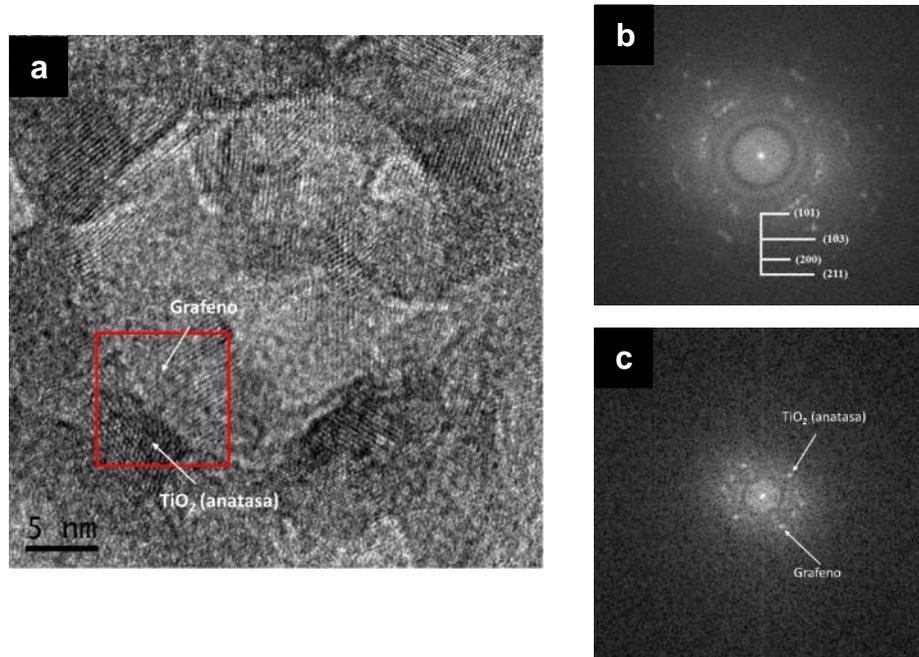


Figura 4.69 Imágenes de MET del compuesto de anatasa y grafeno mezclado con ultrasonido (a) vista general del compuesto a muy altas ampliaciones (b) patrón de anillos de los planos cristalinos de anatasa, (c) patrón de puntos correspondientes a las fases de grafeno y anatasa.

En la Figura 4.70 se muestra la imagen original de Microscopía Electrónica de Transmisión del compuesto titania/grafeno (izquierda) y también una imagen ilustrativa en donde se delinearon los bordes tanto de las hojuelas de grafeno de unas cuantas capas como las nanopartículas de dióxido de titanio.

Esta imagen es la conclusión de calcular los espaciamentos interplanares en cada una de las zonas marcadas para identificar los planos cristalinos presentes y en consecuencia distinguir si se trata de grafeno o de anatasa. Como puede observarse, el grafeno se presenta como láminas desordenadas, mientras que en las partículas de titania puede distinguirse una morfología elipsoidal. Además, las nanopartículas de titania parecen concentrarse en los bordes de las láminas de grafeno y en menor medida en la superficie de las hojuelas.

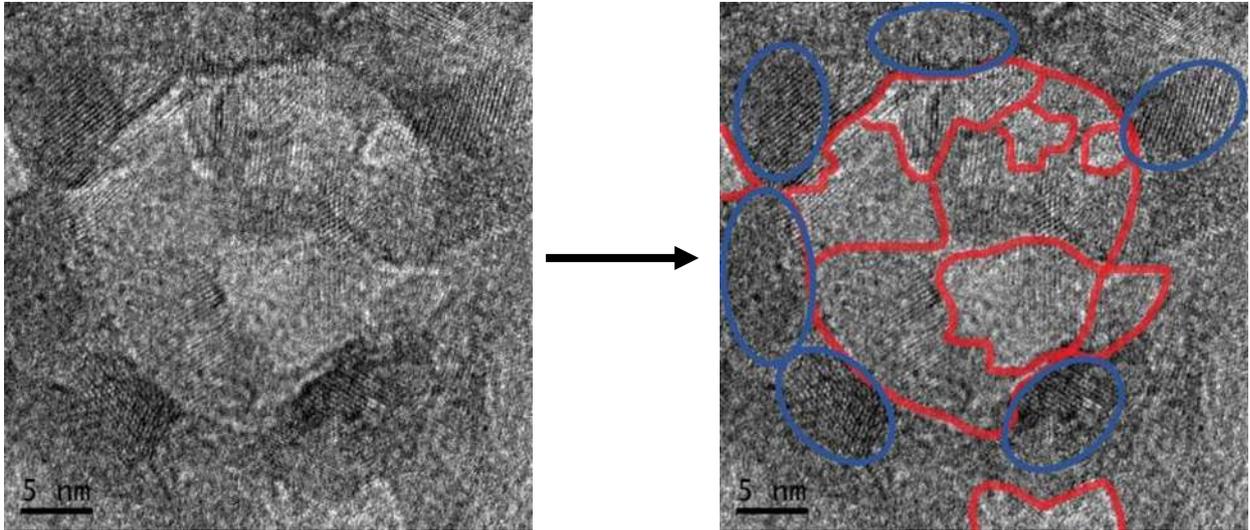


Figura 4.70 Comparación ilustrativa donde se marcan las zonas con grafeno (rojo) y las zonas con titania (azul).

Para el nanocompuesto grafeno/anatasa con tratamiento hidrotérmico por 72 horas se realizó de igual manera la identificación de ambas fases. Ya que se pudo identificar los puntos que corresponden a la anatasa y al grafeno, se aplicó una máscara de aro como referencia para identificar las demás zonas en donde se encuentran ambas fases. La manera en que se aplicó la máscara permite diferenciar a los puntos de la anatasa, que coinciden con el aro dibujado, de los puntos del grafeno, los cuales se observan fuera del aro dibujado. En la Figura 4.71a se seleccionó una zona y se obtuvo la transformada de Fourier de la misma en la Figura 4.71c. En esta zona todos los puntos coinciden con el aro dibujado por lo que se concluye que únicamente se encuentra presente la fase de anatasa. Por otra parte, en la Figura 4.71b se seleccionó otra zona y la transformada de Fourier, presentada en la Figura 4.71d muestra que hay puntos que están fuera del aro dibujado, estos puntos corresponden al grafeno por lo que se concluye que en esta zona está presente de manera predominante la fase de grafeno. Este

análisis permitió confirmar que el grafeno se presenta como listones alargados.

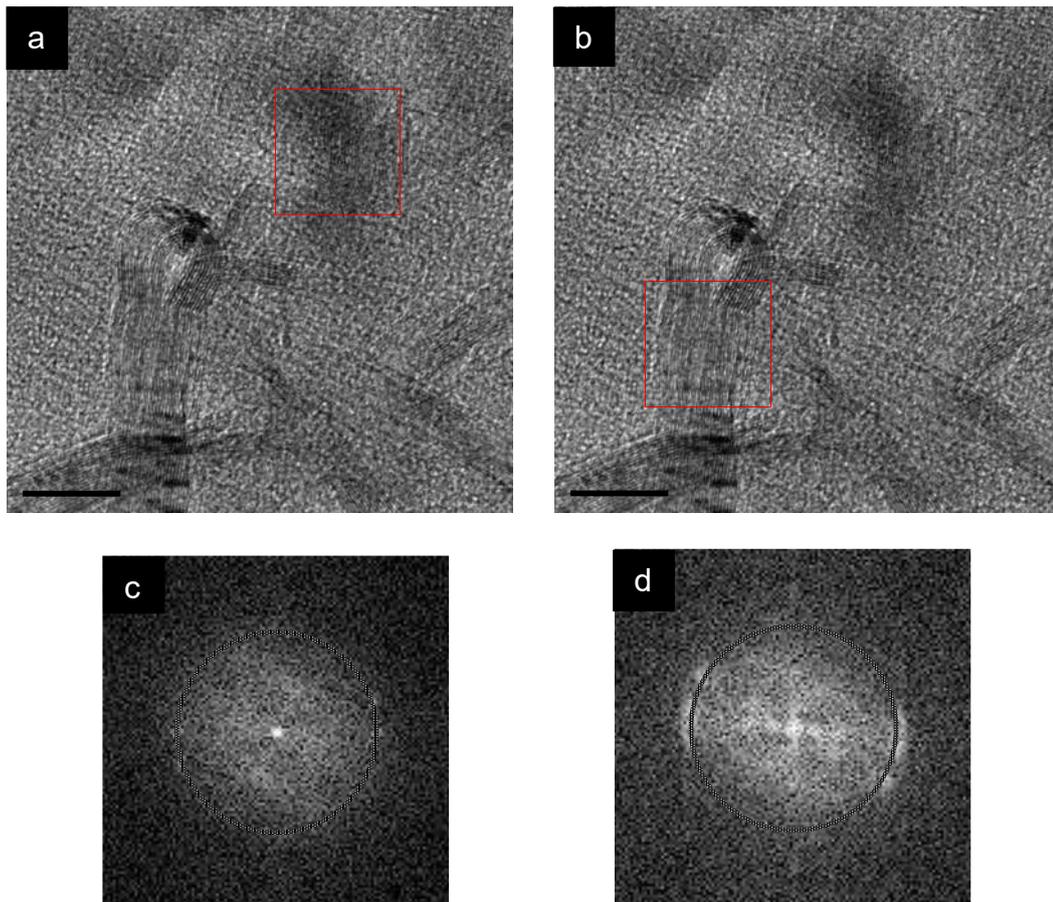


Figura 4.71 Imágenes y patrones obtenidos a partir de imágenes de MET del compuesto anatasa 72 horas/grafeno: área de anatasa (101) seleccionada (a), transformada de Fourier de la imagen seleccionada, resaltando el área con anatasa (b), área de grafeno (002) seleccionada (c) y transformada de Fourier de la imagen seleccionada con grafeno (d).

Observando detenidamente el patrón generado por la imagen completa a altas ampliaciones del compuesto grafeno/anatasa 72 horas, se pueden distinguir una serie de puntos que forman un patrón, es decir, a cierto ángulo y distancia se encuentran otros puntos. Los planos cristalinos no pueden formar este patrón, ya que forman únicamente puntos según la orientación de los planos o aros, que son un conjunto de puntos que corresponden al mismo plano cristalino orientado en diferentes ángulos. El patrón que se presenta en la Figura 4.72, corresponde al grafeno, que al poseer una matriz hexagonal, genera puntos a ángulos determinados.

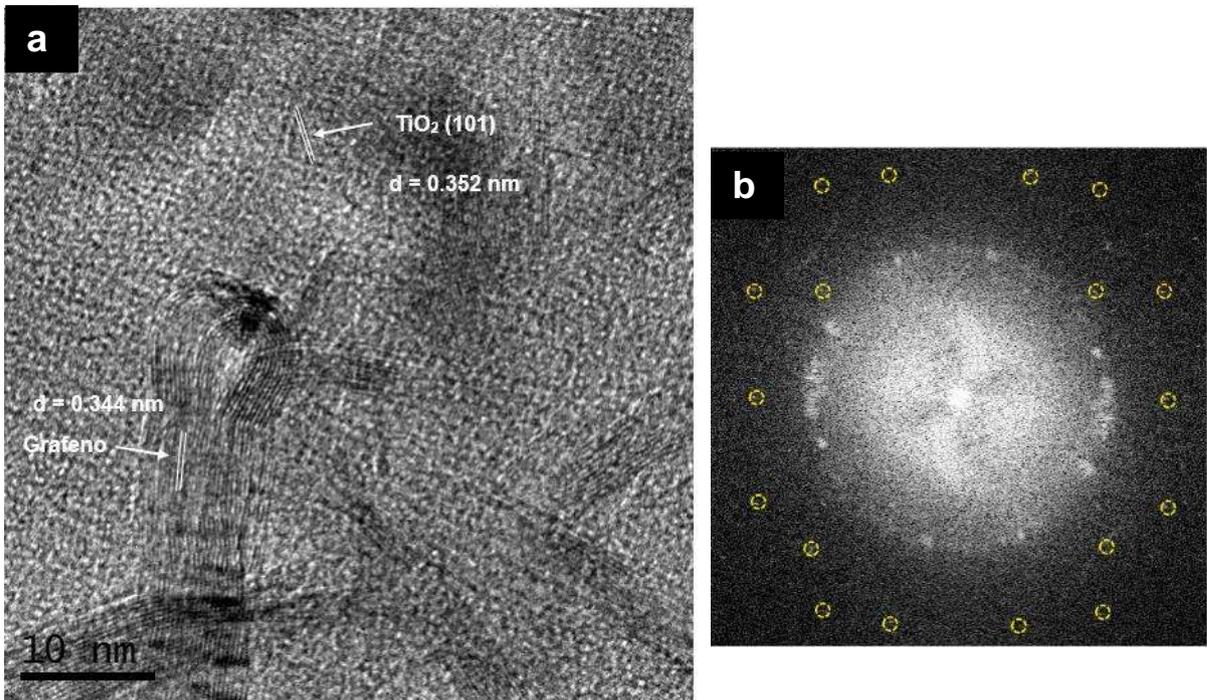


Figura 4.72 Imagen del MET del compuesto anatasa 72 horas/grafeno en donde se distinguen las fases de anatasa y de grafeno (a). Transformada de Fourier de la Imagen del MET del compuesto anatasa 72 horas/grafeno en donde se resaltan los puntos correspondientes al patrón creado por el grafeno monocapa (b).

Las imágenes de MET permitieron observar la nanoestructura del nanocompuesto grafeno/TiO₂ y la interacción entre ambas fases. El cálculo de los espaciamentos interplanares mediante el software Gatan tuvo por objetivo identificar las fases y los planos cristalinos. Las nanopartículas elipsoidales de titanio rodean las láminas grafeno y también se encuentran ancladas en la superficie de estas láminas. Puede concluirse que existe una atracción entre las fases de grafeno y de titanio. Además, cabe mencionar que los planos cristalinos predominantes en las imágenes son el (101) para la titanio-anatasa y (002) para el grafeno.

La técnica de MET ha sido utilizada en la literatura para comprender la interacción entre el grafeno y la titanio en compósitos. Como ejemplo se puede mencionar un trabajo en donde se produjeron compósitos grafeno-TiO₂ para aplicación en fotocatalisis, la cual fue evaluada mediante la degradación de azul de metileno bajo luz solar simulada. El óxido de grafeno fue preparado mediante el método de Hummers modificado. Los compósitos de grafeno-TiO₂

fueron obtenidos por medio de una reacción solvotermal empleando el óxido de grafito y titanato de tetrabutilo como precursores.

En la Figura 4.73a se presenta una imagen del nanocompuesto obtenida con el MEB. Puede distinguirse que las láminas de grafeno se encuentran cubiertas por nanopartículas de TiO_2 , por lo que no son visibles. Por otra parte, las imágenes del mismo compuesto obtenidas con el MET permiten observar con mayor claridad las nanopartículas de titanía (Figura 4.73b). Estas partículas presentaron un tamaño promedio de cristalita de 15 nm. Además, también pueden distinguirse las hojuelas de grafeno que se encuentran debajo de las nanopartículas de titanía (Figura 4.73c). La imagen del MET en alta resolución (Figura 4.73d) fue utilizada para calcular el espaciamiento interplanar de la fase de titanía, en particular del plano cristalino (101), que posee un espaciamiento de $d = 0.352$ nm.

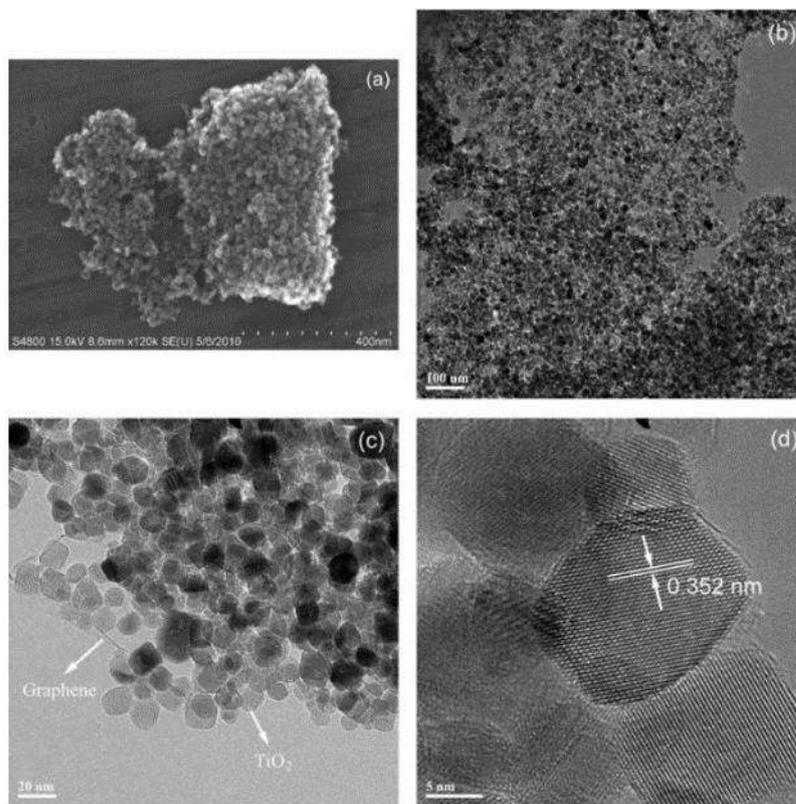


Figura 4.73 Imágenes de MEB (a), MET (b) y (c), y MET de alta resolución (d) de compósitos G- TiO_2 [10].

Los autores diseñaron además un diagrama esquemático que muestra el comportamiento de cargas en la interfase entre el grafeno y el TiO_2 con la finalidad de destacar la función del grafeno para evitar la recombinación de pares electrón-hueco (Figura 4.74). En el caso del TiO_2 , cuando es irradiado por sí sólo, los electrones son foto-excitados desde la banda de valencia (BV) hacia la banda de conducción (BC), dejando huecos cargados positivamente en la BV y los electrones regresan a la banda de valencia debido a la inestabilidad de los estados excitados y por lo tanto, la actividad fotocatalítica se ve afectada. En el compuesto G- TiO_2 , se forma una hetero-unión en la interfase entre ambos componentes, lo que provoca que el grafeno pueda aceptar electrones foto-excitados de la titania y en consecuencia, disminuye la recombinación de pares electrón-hueco. En el diagrama presentado por los autores puede distinguirse la estructura del grafeno y las bandas de conducción y de valencia de la titania. También se encuentra representado el efecto de la irradiación en los electrones del TiO_2 y cómo estos electrones son aceptados por el grafeno.

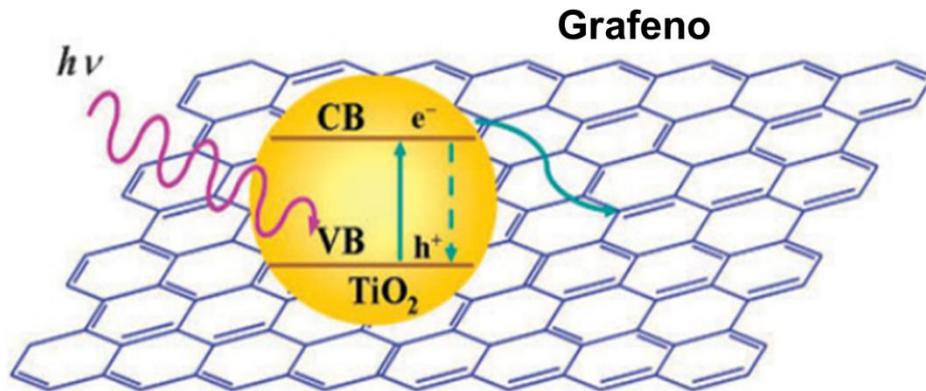


Figura 4.74 Diagrama esquemático que describe el comportamiento de cargas en la superficie del grafeno y la titania [10].

4.4.2 Modelo teórico del nanocompuesto grafeno/ TiO_2 y sus implicaciones

La estrategia experimental permitió obtener un nano-compósito anatasa-grafeno con una alta homogeneidad prácticamente a nivel atómico. La estructura resultante corresponde a la mezcla mecánica de las dos fases anatasa y grafeno, a una escala nanométrica, lo cual fue confirmado mediante difracción electrónica (MET) y difracción de Rayos X.

La Figura 4.75 muestra un modelo de nanocompósito de grafeno / TiO_2 que se desarrolló a partir de las imágenes MET, las mediciones de los espaciamentos interplanares (identificación de planos cristalinos) y la distinción de fases de titania y de grafeno. Como se mencionó anteriormente, las nanopartículas de anatasa parecen acumularse alrededor de las hojuelas de grafeno y también en menor cantidad en la superficie. Esta característica se representó en el modelo del nanocompósito.

La atracción entre las dos fases puede deberse a la carga positiva en el grafeno y la carga negativa en las partículas de TiO_2 , que genera un enlace débil, posiblemente Van der Waals, que no produce una reacción química pero sí se realiza la agregación de ambos nanomateriales. También en el modelo se representó la banda de valencia y la banda de conducción, los huecos positivos (h^+) y los electrones negativos (e^-), la radiación proveniente de una fuente de luz ($h\nu$) y las estructuras cristalinas tanto del dióxido de titanio como del grafeno. Al aplicar radiación al nanocompósito grafeno / TiO_2 , los electrones en la titania son foto-excitados desde la banda de conducción hacia la banda de valencia y el grafeno acepta electrones provenientes de la titania, evitando la recombinación de pares electrón-hueco.

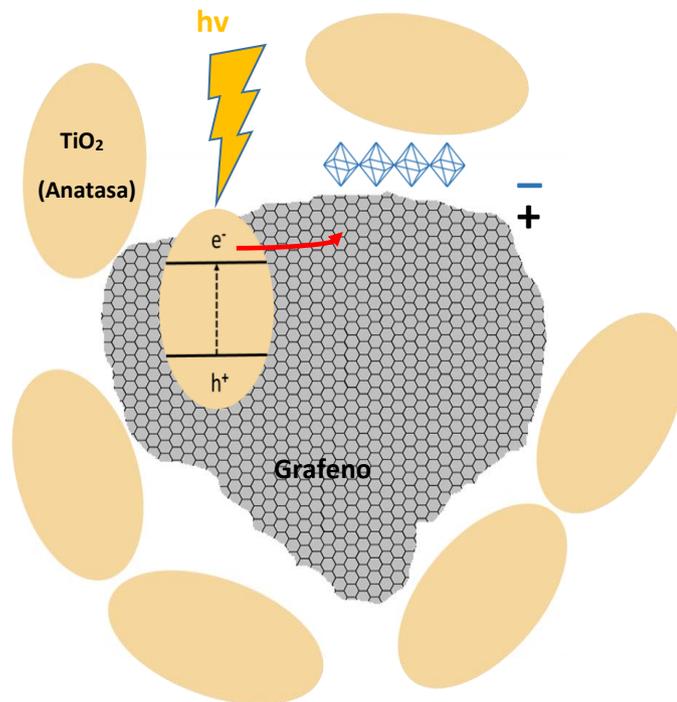


Figura 4.75 Modelo de nanocompósito grafeno/ TiO_2 desarrollado a partir de la información del MET.

5. CONCLUSIONES

La metodología experimental realizada permitió obtener un nano compuesto de grafeno y titania-anatasa. Además, fue posible fabricar películas delgadas con el nanocompuesto grafeno/TiO₂ mediante el proceso de recubrimiento por flujo.

La aplicación del enfoque “top down” en la síntesis de grafeno mediante exfoliación electroquímica de grafito produjo grafeno de unas cuantas capas. La adecuada separación de las capas de grafito y la presencia de grafeno bicapa en la muestra fueron comprobadas mediante espectroscopía Raman. Las propiedades del grafeno bicapa obtenido son similares a las del grafeno monocapa, con una alta conductividad eléctrica, flexibilidad y transparencia, entre otras. Además, mediante DRX se identificó el plano cristalino (002), característico del grafito y del grafeno. El ensanchamiento de los picos cristalinos en los espectros de DRX está asociado a la reducción del tamaño de cristalita y en el caso particular de la síntesis de grafeno, indica la separación de las capas del grafito para formar hojuelas de grafeno. Por lo tanto, el ensanchamiento del pico correspondiente al plano (002) en el grafeno permite comprobar que se realizó correctamente la exfoliación del grafito y se produjo grafeno exfoliado. La morfología del grafeno exfoliado es de hojuelas desordenadas de diferentes tamaños, como pudo observarse mediante MEB y MET. La ventaja principal del grafeno obtenido en este trabajo comparado con el grafeno sintetizado por medios químicos es la pureza intercapa del grafeno, es decir, la ausencia de grupos funcionales oxigenados que provocan el ensanchamiento de la distancia interplanar entre capas en el óxido de grafeno reducido, por lo que no es necesario un proceso de reducción. El grafeno exfoliado electroquímicamente mantiene la distancia interplanar del grafito precursor (0.335 nm), como pudo confirmarse en los espectros de DRX, en donde se observa una perfecta coincidencia de los picos de difracción correspondientes al plano cristalino (002) tanto del grafito precursor como del grafeno.

Por otra parte, el enfoque “bottom up” para sintetizar la titania-anatasa a partir del método sol-gel dio como resultado un coloide con nanopartículas de titania. El coloide obtenido puede

mezclarse con facilidad con el grafeno y es idóneo para utilizarse en el proceso de recubrimiento por flujo. Una característica importante del coloide de titania, es la formación de la fase de anatasa a temperaturas relativamente bajas, debido a la utilización de ácido nítrico y ácido acético durante el método de síntesis sol-gel. Las nanopartículas elipsoidales de titania presentaron un tamaño de partícula extremadamente pequeño, de alrededor de 6 nm y por lo tanto, poseen una alta área de superficie específica. Se produjo en consecuencia también un incremento en la banda prohibida con respecto a la titania comercial. Los tratamientos hidrotermales a la titania produjeron un incremento tanto en el tamaño de partícula como en la cristalinidad de la anatasa, que fue directamente proporcional a los tiempos de tratamiento hidrotermal. Los tratamientos hidrotermales a 110 °C no produjeron la fase de rutilo en la titania y las partículas mantienen un tamaño nanométrico; es importante destacar que ambos aspectos constituyen ventajas considerables en comparación con tratamientos a temperaturas más elevadas, como por ejemplo la calcinación. El incremento en el tamaño de partícula de las muestras de titania asociado a los tiempos de tratamiento hidrotermal provocó un corrimiento hacia el rojo (región visible) en los bordes de absorción de los espectros de UV-vis de las muestras de titania tratadas con respecto a la titania obtenida con el método sol-gel. Adicionalmente, el valor de la banda prohibida de las muestras de titania con tratamiento hidrotermal no presenta una disminución proporcional al incremento en el tamaño de partícula, esto se debe a que la relación entre tamaño de partícula y la banda prohibida no es lineal en partículas nanométricas y depende de factores como la deslocalización de los orbitales moleculares y el efecto de tamaño cuántico.

La mezcla mecánica del grafeno y la titania-anatasa a escala nanométrica fue comprobada mediante las técnicas de DRX, MET y MEB en el modo de análisis químico, confirmándose la presencia de ambas fases en el nanocompuesto. El nanocompuesto grafeno/TiO₂ presenta algunas ventajas considerables con respecto a otros nanocompuestos similares reportados en la literatura, como por ejemplo una nanoestructura tipo sándwich que pudo observarse en las imágenes del MET, con grafeno en forma de hojuelas irregulares y nanopartículas elipsoidales de titania que se concentran alrededor del grafeno y también se anclan en su superficie, evidenciando la atracción y el contacto íntimo entre ambas fases. En los espectros de UV-vis pudo distinguirse que la presencia del grafeno en el nanocompuesto grafeno/TiO₂ provoca un

incremento en la absorbancia con respecto a la titania obtenida con el método sol-gel y un corrimiento hacia la región visible del borde de absorción y por lo tanto el nanocompósito absorbe una mayor cantidad de luz visible que la titania por sí sola. El nanocompósito grafeno/TiO₂ presenta prácticamente el mismo valor de banda prohibida que la titania sola debido probablemente a la alta concentración de nanopartículas de titania alrededor de las hojuelas de grafeno o a la proporción de grafeno y titania utilizada en el nanocompósito (50/50). Puede esperarse sin embargo, que diferentes relaciones de concentración entre ambas fases disminuyan significativamente la banda prohibida del nanocompósito.

El proceso de recubrimiento por flujo permitió fabricar películas delgadas del nanocompósito grafeno/TiO₂ sobre sustratos de vidrio. A velocidades de desplazamiento del sustrato tanto bajas como altas y con una fracción volumétrica elevada fue posible obtener películas delgadas en donde las nanopartículas de titania se orientaron en la dirección del flujo, formando dominios con una orientación preferencial como pudo distinguirse mediante MFA. También se observaron con el MEB, zonas que presentaron una distribución homogénea de las nanopartículas de titania y fue posible identificar hojuelas de grafeno. Estas nanoestructuras de compósitos de grafeno/TiO₂ obtenidas con la técnica de recubrimiento por flujo no se encuentran reportadas en la literatura, por lo que representan una innovación en este tipo de nanomateriales.

La comprensión de la estructura del nanocompósito grafeno/TiO₂ condujo al desarrollo de un modelo conceptual que incluye un compósito de dos fases unido por fuerzas electrostáticas de Van der Waals en el que las cargas de oxígeno negativas son atraídas por las fuerzas de carbono positivas de la red de grafeno. Se espera que esta configuración del nanocompósito favorezca la recolección de energía por la fase anatasa y la posterior inyección de electrones generados en la red altamente conductiva de grafeno, evitando la recombinación de los pares electrón-hueco. Por lo tanto, este nanomaterial puede resultar prometedor en aplicaciones relacionadas con la fotocatalisis.

6. RECOMENDACIONES Y TRABAJO FUTURO

En este trabajo se evaluó la composición 50/50 del nanocompósito anatasa/grafeno, por lo que sería importante evaluar todo el rango de composiciones del nanocompósito, por ejemplo: 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20 y 90/10. Esto permitiría comprender de mejor manera el rol tanto del grafeno como de la anatasa dentro del nanocompósito y el efecto de la composición en la banda prohibida.

Adicionalmente podrían evaluarse las propiedades fotocatalíticas del nanocompósito anatasa/grafeno con diferentes composiciones mediante la degradación de un compuesto orgánico como azul de metileno, naranja de metilo, 4 clorofenol, etc. Con la finalidad de conocer el desempeño de estos materiales en aplicaciones de fotocatálisis y compararlo con la titania comercial P25, que es un referente para este tipo de aplicaciones. De manera similar, se pueden evaluar estas propiedades fotocatalíticas en las muestras de titania con tratamiento hidrotermal, para comprender la relación entre el tamaño de partícula junto con la cristalinidad, en la eficiencia para la degradación de compuestos orgánicos.

Otro aspecto que se podría investigar, es el método de mezclado de la anatasa y el grafeno para producir el nanocompósito. En este trabajo se realizó este mezclado de manera sencilla, sonicando el nanocompósito. Sin embargo, pueden explorarse otros métodos para sintetizar el nanocompósito en un paso, como por ejemplo: el método hidrotermal, solvotermal, síntesis asistida por microondas, etc. Esto podría redundar en un contacto más íntimo entre las fases de grafeno y anatasa.

En cuanto al recubrimiento por flujo, sería interesante fabricar películas delgadas con diferentes composiciones del nanocompósito anatasa/grafeno para posteriormente observar su nanoestructura mediante Microscopía de Fuerza Atómica o incluso evaluar algún tipo de aplicación para estas películas delgadas como por ejemplo la fotocatálisis o las celdas solares.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] T. Lavanya, K. Satheesh, M. Dutta, N. V. Jaya, and N. Fukata, “Superior photocatalytic performance of reduced graphene oxide wrapped electrospun anatase mesoporous TiO₂ nanofibers,” *J. Alloys Compd.*, vol. 615, pp. 643–650, 2014.
- [2] M. Li, G. Huang, Y. Qiao, J. Wang, and Z. Liu, “Biocompatible and freestanding anatase TiO₂ nanomembrane with enhanced photocatalytic performance,” *Nanotechnology*, vol. 24, p. 305706, 2013.
- [3] E. X. Bingan Lu, Chengquan Zhu, Zhenxing Zhang, Wei Lan, “Preparation of highly porous TiO₂ nanotubes and their catalytic applications,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 1375–1379, 2012.
- [4] M. S. A. Sher Shah, A. R. Park, K. Zhang, J. H. Park, and P. J. Yoo, “Green synthesis of biphasic TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 3893–3901, 2012.
- [5] 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,” *Nano Energy*, vol. 1, pp. 534–551, 2010.
- [6] 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.
- [7] E. L. Wolf, *Applications of Graphene: An Overview*. Springer US, 2014.
- [8] W. Geng, H. Liu, and X. Yao, “Enhanced photocatalytic properties of titania–graphene nanocomposites: a density functional,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, pp. 6025–6033, 2013.
- [9] H. I. Lee and S. Park, “One-Pot Synthesis of Reduced Graphene Oxide/Anatase Titanium Dioxide Composites for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, no. 9, pp. 6173–6179, 2018.
- [10] 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.

-
- [11] S. X. Nguyen, T. Thanh Tung, P. T. Lan Huong, N. H. Tho, and D. Losic, "Heterojunction of graphene and titanium dioxide nanotube composites for enhancing photocatalytic activity," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 26, 2018.
- [12] L. Chen, S. Yang, L. Mu, and P. Ma, "Three-dimensional titanium dioxide/graphene hybrids with improved performance for photocatalysis and energy storage," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 512, pp. 647–656, 2017.
- [13] T. Lavanya, K. Satheesh, M. Dutta, N. V. Jaya, and N. Fukata, "Superior photocatalytic performance of reduced graphene oxide wrapped electrospun anatase mesoporous TiO₂ nanofibers," *J. Alloys Compd.*, 2014.
- [14] M. Mittal, R. K. Niles, and E. M. Furst, "Flow-directed assembly of nanostructured thin films from suspensions of anisotropic titania particles," *Nanoscale*, vol. 2, no. 10, p. 2237, 2010.
- [15] S. Mohan Bhagyaraj and O. S. Oluwafemi, *Nanotechnology: The Science of the Invisible*. Elsevier Ltd., 2018.
- [16] D. Vollath, *Nanomaterials: An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*, Second Edi. Wiley-VCH, 2013.
- [17] M. S. A. Ramazani S.A. , Y. Tamsilian, "Synthesis of Nanomaterials," *Nanocomposite Materials*, CRC Press, 2016.
- [18] O. Kanoun *et al.*, "Potential of Flexible carbon nanotube films for high performance strain and pressure sensors," *Nanotechnology for optics and sensors*, One Central Press, 2014, pp. 148–183.
- [19] P. Iqbal, J. A. Preece, and P. M. Mendes, "Nanotechnology: The 'Top-Down' and 'Bottom-Up' Approaches," *Supramol. Chem.*, 2012.
- [20] V. M. Arole and S. V Munde, "Fabrication of Nanomaterials Top-Down and Bottom-Up Approaches - An Overview," *JAASMaterial Sci. (Special Issue)*, vol. 1, no. 2, pp. 89–93, 2014.
- [21] J. Rose, M. Auffan, O. Proux, V. Niviere, and J. Y. Bottero, *Encyclopedia of Nanotechnology*. 2012.
- [22] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 3, pp. 183–191, 2007.
- [23] S. Das, P. Sudhagar, Y. S. Kang, and W. Choi, "Graphene synthesis and application for

- solar cells,” *J. Mater. Res.*, vol. 29, no. 03, pp. 299–319, 2014.
- [24] W. Choi and J. Lee, *Graphene Synthesis and Applications*. CRC Press, Taylor and Francis Group, 2012.
- [25] X. Li, *Synthesis, Properties and Application of Graphene Woven Fabrics*. Springer, 2015.
- [26] 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.
- [27] J. Wintterlin and M. L. Bocquet, “Graphene on metal surfaces,” *Surf. Sci.*, vol. 603, no. 10–12, pp. 1841–1852, 2009.
- [28] L. M. Viculis, J. J. Mack, and R. B. Kaner, “A chemical route to carbon nanoscrolls,” *Science*, vol. 299, no. 5611, p. 1361, 2003.
- [29] J. William S. Hummers and R. E. Offeman, “Preparation of Graphitic Oxide,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 80, no. 1937, p. 1339, 1958.
- [30] R. Singh, D. Kumar, and C. C. Tripathi, “Graphene: Potential material for nanoelectronics applications,” *Indian J. Pure Appl. Phys.*, vol. 53, no. 8, pp. 501–513, 2015.
- [31] 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.
- [32] D. C. Marcano *et al.*, “Improved Synthesis of Graphene Oxide,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 8, 2010.
- [33] S. Sahoo, G. Hatui, P. Bhattacharya, S. Dhibar, and C. K. Das, “One Pot Synthesis of Graphene by Exfoliation of Graphite in ODCB,” *Sci. Res.*, vol. 2013, no. January, pp. 42–48, 2013.
- [34] F. S. Zulhelmi Ismail, Nurul Farhana Abu Kassim, Abu Hannifa Abdullah, Anis Sakinah Zainal Abidin and K. Y. Ismail, “Black tea assisted exfoliation by kitchen mixer allow one-step production of graphene,” *Mater. Res. Express*, vol. 4, no. 7, pp. 0–6, 2017.
- [35] P. Yu, S. E. Lowe, G. P. Simon, and Y. L. Zhong, “Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene,” *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*,

-
- vol. 20, no. 5–6, pp. 329–338, 2015.
- [36] K. S. Novoselov, V. I. Fal, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, and K. Kim, “REVIEW A roadmap for graphene,” *Nature*, vol. 490, no. 7419, pp. 192–200, 2012.
- [37] J. Wang, K. K. Manga, Q. Bao, and K. P. Loh, “High-Yield Synthesis of Few-Layer Graphene Flakes through Electrochemical Expansion of Graphite in Propylene Carbonate Electrolyte,” *J. Am. Chem. Soc.*, pp. 8888–8891, 2011.
- [38] C. Su, A. Lu, Y. Xu, F. Chen, A. N. Khlobystov, and L. Li, “High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 3, pp. 2332–2339, 2011.
- [39] J. M. Munuera *et al.*, “High quality, low oxygen content and biocompatible graphene nanosheets obtained by anodic exfoliation of different graphite types,” *Carbon N. Y.*, vol. 94, pp. 729–739, 2015.
- [40] M. Sevilla, G. A. Ferrero, and A. B. Fuertes, “Aqueous Dispersions of Graphene from Electrochemically Exfoliated Graphite,” *Chem. - A Eur. J.*, vol. 22, no. 48, pp. 17351–17358, 2016.
- [41] F. Liu *et al.*, “Synthesis of graphene materials by electrochemical exfoliation: Recent progress and future potential,” *Carbon Energy*, vol. 1, no. 2, pp. 173–199, 2019.
- [42] T. C. Achee *et al.*, “High-yield scalable graphene nanosheet production from compressed graphite using electrochemical exfoliation,” *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–8, 2018.
- [43] J. Shen *et al.*, “Surface Tension Components Based Selection of Cosolvents for Efficient Liquid Phase Exfoliation of 2D Materials,” *Small*, vol. 12, no. 20, pp. 2741–2749, 2016.
- [44] X. Cai, Z. Jiang, X. Zhang, and X. Zhang, “Effects of Tip Sonication Parameters on Liquid Phase Exfoliation of Graphite into Graphene Nanoplatelets,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, 2018.
- [45] X. Chen, “Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications,” *Chinese J. Catal.*, vol. 30, no. 8, pp. 839–851, 2009.
- [46] Y. Ma, X. L. Wang, Y. S. Jia, X. B. Chen, H. X. Han, and C. Li, “Titanium Dioxide-Based Nanomaterials for Photocatalytic Fuel Generations,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9987–10043, 2014.

- [47] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, "Photoinduced reactivity of titanium dioxide," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [48] T. P. Feist and P. K. Davies, "The soft chemical synthesis of TiO₂ (B) from layered titanates," *J. Solid State Chem.*, vol. 101, no. 2, pp. 275–295, 1992.
- [49] M. Dahl, Y. Liu, and Y. Yin, "Composite Titanium Dioxide Nanomaterials.," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 9853–9889, 2014.
- [50] U. Diebold, "The surface science of titanium dioxide," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 48, no. 5–8, pp. 53–229, 2003.
- [51] M. Qamar *et al.*, "Preparation of titanium oxide nanotube by hydrothermal process," *Solid State Phenom.*, vol. 124–126, pp. 1165–1168, 2007.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] H. Tuller, "Solid state electrochemical systems—opportunities for nanofabricated or nanostructured materials," *J. Electroceramics*, pp. 211–218, 1997.
- [57] Y. Chiang, "Introduction and Overview: Physical Properties of Nanostructured Materials," *J. Electroceramics*, pp. 205–209, 1997.
- [58] J. Y. Ying and T. a O. Sun, "Research Needs Assessment on Nanostructured Catalysts," *Nanostructured Mater.*, vol. 1, pp. 219–238, 1997.
- [59] P. Nyamukamba, O. Okoh, H. Mungondori, R. Taziwa, and S. Zinya, "Synthetic Methods for Titanium Dioxide Nanoparticles: A Review," *Titanium Dioxide - Material for a Sustainable Environment*, D. Yang, Ed. Intech Open, 2018, pp. 151–175.
- [60] M. Malekshahi Byranvand, A. Nemati Kharat, L. Fatholahi, and Z. Malekshahi Beiranvand, "A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods," *J.*

-
- Nanostructures*, vol. 3, no. 1, pp. 1–9, 2013.
- [61] M. S. Kim, G. Liu, W. K. Nam, and B. W. Kim, “Preparation of porous carbon-doped TiO₂ film by sol-gel method and its application for the removal of gaseous toluene in the optical fiber reactor,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 17, no. 2, pp. 223–228, 2011.
- [62] S. Eiden-Assmann, J. Widoniak, and G. Maret, “Synthesis and Characterization of Porous and Nonporous Monodisperse Colloidal TiO₂ Particles,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 6–11, 2004.
- [63] K. Nakaso, K. Okuyama, M. Shimada, and S. E. Pratsinis, “Effect of reaction temperature on CVD-made TiO₂ primary particle diameter,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 58, no. 15, pp. 3327–3335, 2003.
- [64] H. G. Bazin, L. S. Bess, and M. T. Livesay, “Synthesis and Applications of nano-TiO₂ : A Review,” *Org. Prep. Proced. Int.*, vol. 50, no. 2, pp. 109–244, 2018.
- [65] Y. Wang, Y. He, Q. Lai, and M. Fan, “Review of the progress in preparing nano TiO₂ : An important environmental engineering material,” *J. Environ. Sci. (China)*, vol. 26, no. 11, pp. 2139–2177, 2014.
- [66] L. González-Reyes *et al.*, “Temperature effects during Ostwald ripening on structural and bandgap properties of TiO₂ nanoparticles prepared by sonochemical synthesis,” *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, vol. 175, no. 1, pp. 9–13, 2010.
- [67] Y. Q. Wang, G. Q. Hu, X. F. Duan, H. L. Sun, and Q. K. Xue, “Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 365, no. 5–6, pp. 427–431, 2002.
- [68] H. G. Yang *et al.*, “Solvothermal Synthesis and Photoreactivity of Anatase TiO₂ Nanosheets with Dominant {001} Facets,” *J. Am. Chem. Soc.*, no. 8, pp. 4078–4083, 2009.
- [69] D. Gong *et al.*, “Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation,” *J. Mater. Res.*, vol. 16, no. 12, pp. 3331–3334, 2001.
- [70] J. M. Wu, T. W. Zhang, Y. W. Zeng, S. Hayakawa, K. Tsuru, and A. Osaka, “Large-scale preparation of ordered titania nanorods with enhanced photocatalytic activity,” *Langmuir*, vol. 21, no. 15, pp. 6995–7002, 2005.
- [71] W. H. Ryu, C. J. Park, and H. S. Kwon, “Synthesis of highly ordered TiO₂ nanotube in malonic acid solution by anodization,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 10, pp.

- 5467–5470, 2008.
- [72] R. Roy, “Ceramics by the Solution-Sol-Gel Route,” *Science*, vol. 238, pp. 1664–1669, 1987.
- [73] A. C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel Processing*. Springer Science+Business Media, LLC, 1998.
- [74] S. C. Pillai and S. Hehir, *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*. Springer, 2017.
- [75] D. L. Segal, “Sol-gel processing: Routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 63, no. 1–2, pp. 183–191, 1984.
- [76] C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.” Academic Press, Inc. An Imprint of Elsevier, 1990.
- [77] I. H. Sugimoto T, Okada K, “Synthesis of Uniform Spindle-Type Titania Particles by the Gel–Sol Method,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 193, pp. 140–143, 1997.
- [78] D. Vorkapic and T. Matsoukas, “Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 11, pp. 2815–2820, 2005.
- [79] S. G. Ullattil and P. Periyat, “Sol-Gel Synthesis of Titanium Dioxide,” *Sol-gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*, no. October, 2017, pp. 271–283.
- [80] O. Muñoz-Serrato and J. Serrato-Rodríguez, “Nanostructuring anatase through the addition of acetic acid by the sol-gel low temperature aqueous processing,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8631–8635, 2014.
- [81] C. Charbonneau, “Aqueous solution synthesis of nanocrystalline TiO₂ powders: kinetics, characterization and application to fabrication of dye-sensitized solar cell photoanodes [Tesis de Doctorado, McGill University].,” 2011.
- [82] A. Kopp Alves, C. P. Bergmann, and F. A. Berutti, *Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials*. Springer, 2013.
- [83] K. Yanagisawa and J. Ovenstone, “Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique : Effects of Starting Material and Temperature,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 103, pp. 7781–7787, 1999.

-
- [84] K. K. Chawla, *Composite materials*, Third Edit. Springer, 1985.
- [85] Y. Wen, H. Ding, and Y. Shan, "Preparation and visible light photocatalytic activity of Ag/TiO₂ /graphene nanocomposite," *Nanoscale*, vol. 3, no. 10, p. 4411, 2011.
- [86] 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.
- [87] P. Fernández-Ibáñez *et al.*, "Solar photocatalytic disinfection of water using titanium dioxide graphene composites," *Chem. Eng. J.*, vol. 261, pp. 36–44, 2014.
- [88] B. Bukowski and N. A. Deskins, "The interactions between TiO₂ and graphene with surface inhomogeneity determined using density functional theory," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 44, pp. 29734–29746, 2015.
- [89] Z. Zhang, F. Xiao, Y. Guo, S. Wang, and Y. Liu, "One-Pot Self-Assembled Three-Dimensional TiO₂ - Graphene Hydrogel," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 6, pp. 2227–2233, 2013.
- [90] B. Tang, H. Chen, H. Peng, Z. Wang, and W. Huang, "Graphene Modified TiO₂ Composite Photocatalysts: Mechanism, Progress and Perspective," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 2, p. 105, 2018.
- [91] T. F. Yeh, J. Cihlář, C. Y. Chang, C. Cheng, and H. Teng, "Roles of graphene oxide in photocatalytic water splitting," *Mater. Today*, vol. 16, no. 3, pp. 78–84, 2013.
- [92] 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, pp. 380–386, 2009.
- [93] 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 [Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid]," 1992.
- [94] J. P. Sibilía, *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, Second Edi. Wiley, 1988.
- [95] M. Bouroushian and T. Kosanovic, "Characterization of Thin Films by Low Incidence X-Ray Diffraction," *Cryst. Struct. Theory Appl.*, vol. 1, no. December, pp. 35–39, 2012.
- [96] M. Nauer, K. Ernst, W. Kautek, and M. Neumann-Spallart, "Depth profile characterization of electrodeposited multi-thin-film structures by low angle of

- incidence X-ray diffractometry,” *Thin Solid Films*, vol. 489, no. 1–2, pp. 86–93, 2005.
- [97] P. Colombi, P. Zanola, E. Bontempi, R. Roberti, M. Gelfi, and L. E. Depero, “Glancing-incidence X-ray diffraction for depth profiling of polycrystalline layers,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 39, no. 2, pp. 176–179, 2006.
- [98] and J. E. M. A. A. Williams, J. M. C. Thornton, “Ge/Si(001) Strain relaxation during the initial stages of growth in Ge/Si(001),” *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 6, pp. 5001–5011, 1991.
- [99] N. Soin, S. Roy, C. O. Kane, J. A. D. Mclaughlin, and H. Lim, “Exploring the fundamental effects of deposition time on the microstructure of graphene nanoflakes by Raman scattering and X-ray diffraction,” *CrystEngComm*, vol. 13, no. 1, pp. 312–318, 2010.
- [100] X. Chen and S. S. Mao, “Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 7, pp. 2891–2959, 2007.
- [101] M. Niederberger, M. H. Bartl, and G. D. Stucky, “Benzyl alcohol and titanium tetrachloride - A versatile reaction system for the nonaqueous and low-temperature preparation of crystalline and luminescent titania nanoparticles,” *Chem. Mater.*, vol. 14, no. 10, pp. 4364–4370, 2002.
- [102] 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.
- [103] A. C. Ferrari *et al.*, “Raman spectrum of graphene and graphene layers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, pp. 1–4, 2006.
- [104] E. Lancelot, “Graphene Studies using Raman Spectroscopy,” *Horiba Sci.*, 2004.
- [105] N. Vázquez, G. Echeverría, and O. Echeverría, *Introducción a la Microscopía Electrónica Aplicada a Las Ciencias Biológicas*. FCE, UNAM/FC, 2000.
- [106] C. L. C. Gerard J. Tortora, Berdell R. Funke, “Introducción a la microbiología.” Médica Panamericana, 2007.
- [107] P. H. Salame, V. B. Pawade, and B. A. Bhanvase, *Characterization Tools and Techniques for Nanomaterials*. Elsevier Inc., 2018.
- [108] A. V. Girão, G. Caputo, and M. C. Ferro, “Application of Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS),” *Compr. Analyt.*

-
- Chem.*, vol. 75, pp. 153–168, 2017.
- [109] L. Bai *et al.*, “A sandwich structure of mesoporous anatase TiO₂ sheets and reduced graphene oxide and its application as lithium-ion battery electrodes,” *RSC Adv.*, vol. 4, no. 81, pp. 43039–43046, 2014.
- [110] F. J. Poole, Charles P., Owens, “Introducción a la nanotecnología.” Reverte, 2007.
- [111] B. J. Inkson, *Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization*. Elsevier Ltd, 2016.
- [112] C. S. S. R. Kumar, *Transmission Electron Microscopy Characterization of Nanomaterials*. Springer, 2014.
- [113] H. C. Lee *et al.*, “Review of the synthesis, transfer, characterization and growth mechanisms of single and multilayer graphene,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 26, pp. 15644–15693, 2017.
- [114] Z. Tu *et al.*, “Controllable growth of 1-7 layers of graphene by chemical vapour deposition,” *Carbon N. Y.*, vol. 73, pp. 252–258, 2014.
- [115] C. De Caro, “UV / VIS Spectrophotometry,” *Mettler-Toledo Int.*, no. September 2015, pp. 4–14, 2015.
- [116] X. Y. Zhang, H. P. Li, X. L. Cui, and Y. Lin, “Graphene/TiO₂ nanocomposites: Synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 14, pp. 2801–2806, 2010.
- [117] G. A. Ozin *et al.*, “Nanofabrication by self-assembly,” *Mater. Today*, vol. 12, no. 5, pp. 12–23, 2009.
- [118] G. M. Whitesides, J. K. Kriebel, and B. T. Mayers, “Self-Assembly and Nanostructured Materials,” *Nanoscale Assem.*, pp. 217–239, 2005.
- [119] Y. Liu, A. Wang, and R. Claus, “Molecular Self-Assembly of TiO₂ /Polymer Nanocomposite Films,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no. 8, pp. 1385–1388, 1997.
- [120] N. Li, G. Liu, C. Zhen, F. Li, L. Zhang, and H. M. Cheng, “Battery performance and photocatalytic activity of mesoporous anatase TiO₂ nanospheres/graphene composites by template-free self-assembly,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, no. 9, pp. 1717–1722, 2011.
- [121] R. L. Penn, “Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals,” *Science*, vol. 281, no. 5379, pp. 969–971, 1998.

- [122] X. Xue, R. L. Penn, E. R. Leite, F. Huang, and Z. Lin, "Crystal growth by oriented attachment: kinetic models and control factors," *CrystEngComm*, vol. 16, no. 8, p. 1419, 2014.
- [123] C. M. Stafford, K. E. Roskov, T. H. Epps, and M. J. Fasolka, "Generating thickness gradients of thin polymer films via flow coating," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 77, no. 2, 2006.
- [124] J. H. Park, D. Y. Lee, W. Seung, Q. Sun, S. W. Kim, and J. H. Cho, "Metallic grid electrode fabricated via flow coating for high-performance flexible piezoelectric nanogenerators," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 14, pp. 7802–7808, 2015.
- [125] H. S. Kim, C. H. Lee, P. K. Sudeep, T. Emrick, and A. J. Crosby, "Nanoparticle stripes, grids, and ribbons produced by flow coating," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 41, pp. 4600–4604, 2010.
- [126] Y.-J. X. Yanhui Zhang, Zi-Rong Tang, Xianzhi Fu, "TiO₂ -graphene nanocomposites for gas-phase photocatalytic degradation of volatile aromatic pollutant: is TiO₂ -graphene truly different from other TiO₂ -carbon composite materials?," *ACS Nano*, vol. 4, no. 12, pp. 7303–7314, 2010.
- [127] R. López and R. Gómez, "Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂ : A comparative study," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 61, no. 1, pp. 1–7, 2012.
- [128] A. Vancu, J. Tauc, and R. Grigorovici, "Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium," *phys. stat. sol.*, vol. 15, pp. 627–637, 1966.
- [129] S. Bagheri, K. Shameli, S. Bee, and A. Hamid, "Synthesis and Characterization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles Using Egg White Solution via Sol-Gel Method," *J. Chem.*, vol. 2013, 2013.
- [130] H. Lin, C. P. Huang, W. Li, C. Ni, S. I. Shah, and Y. Tseng, "Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 68, pp. 1–11, 2006.
- [131] D. Li *et al.*, "Effects of particle size on the structure and photocatalytic performance by alkali-treated TiO₂ ," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 3, pp. 1–14, 2020.
- [132] M. M. Khan, S. F. Adil, and A. Al-Mayouf, "Metal oxides as photocatalysts," *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 19, no. 5, pp. 462–464, 2015.

-
- [133] X. Li, J. Yu, S. Wageh, A. A. Al-Ghamdi, and J. Xie, "Graphene in Photocatalysis: A Review," *Small*, vol. 12, no. 48, pp. 6640–6696, 2016.
- [134] Q. Xiang, J. Yu, and M. Jaroniec, "Graphene-based semiconductor photocatalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 782–796, 2012.
- [135] F. Han, H. Li, J. Yang, X. Cai, and L. Fu, "One-pot synthesis of cuprous oxide-reduced graphene oxide nanocomposite with enhanced photocatalytic and electrocatalytic performance," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 77, pp. 122–126, 2016.
- [136] Z. Khan, T. R. Chetia, A. K. Vardhaman, D. Barpuzary, C. V. Sastri, and M. Qureshi, "Visible light assisted photocatalytic hydrogen generation and organic dye degradation by CdS-metal oxide hybrids in presence of graphene oxide," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 32, pp. 12122–12128, 2012.
- [137] S. Liu, Z. Zhao, Y. Gao, and Z. Sun, "Graphene and its Hybrids for Photocatalysis," *Curr. Graphene Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 79–96, 2018.
- [138] Y. Z. Fan Donga, Ting Xionga, Yanjuan Suna, Yuxin Zhangb, "Controlling interfacial contact and exposed facets for enhancing photocatalysis via 2D–2D heterostructures," *Chem. Commun.*, vol. 51, no. 39, pp. 8249–8252, 2015.
- [139] J. Liu, H. Bai, Y. Wang, Z. Liu, X. Zhang, and D. D. Sun, "Self-assembling TiO₂ nanorods on large graphene oxide sheets at a two-phase interface and their anti-recombination in photocatalytic applications," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 23, pp. 4175–4181, 2010.
- [140] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review," *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010.
- [141] A. F. Kazuya Nakataa, "TiO₂ photocatalysis: Design and applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012.
- [142] B. Liu *et al.*, "Mesoporous TiO₂ core-shell spheres composed of nanocrystals with exposed high-energy facets: Facile synthesis and formation mechanism," *Langmuir*, vol. 27, no. 13, pp. 8500–8508, 2011.
- [143] Z. Liu, X. Zhang, S. Nishimoto, T. Murakami, and A. Fujishima, "Efficient photocatalytic degradation of gaseous acetaldehyde by highly ordered TiO₂ nanotube

- arrays,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 22, pp. 8547–8551, 2008.
- [144] T. Shibata, N. Sakai, K. Fukuda, Y. Ebina, and T. Sasaki, “Photocatalytic properties of titania nanostructured films fabricated from titania nanosheets,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 19, pp. 2413–2420, 2007.
- [145] J. Yu, Y. Su, and B. Cheng, “Template-free fabrication and enhanced photocatalytic activity of hierarchical macro-/mesoporous titania,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 17, no. 12, pp. 1984–1990, 2007.
- [146] N. Wang, J. Li, L. Zhu, Y. Dong, and H. Tang, “Highly photocatalytic activity of metallic hydroxide/titanium dioxide nanoparticles prepared via a modified wet precipitation process,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 198, no. 2–3, pp. 282–287, 2008.
- [147] S. Morales-Torres, L. M. Pastrana-Martínez, J. L. Figueiredo, J. L. Faria, and A. M. T. Silva, “Graphene oxide-P25 photocatalysts for degradation of diphenhydramine pharmaceutical and methyl orange dye,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 275, pp. 361–368, 2013.
- [148] A. Fattahi *et al.*, “Photocatalytic degradation using TiO₂ -graphene nanocomposite under UV-LED illumination: Optimization using response surface methodology,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 7, no. 5, p. 103366, 2019.
- [149] M. S. Adly and S. M. El-dafrawy, “Application of nanostructured graphene oxide / titanium dioxide composites for photocatalytic degradation of rhodamine B and acid green 25 dyes,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 6, pp. 5610–5622, 2019.
- [150] T. D. Nguyen-Phan *et al.*, “The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites,” *Chem. Eng. J.*, vol. 170, no. 1, pp. 226–232, 2011.
- [151] H. M. Yadav and J. S. Kim, “Solvothermal synthesis of anatase TiO₂ -graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance,” *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 123–129, 2016.
- [152] S. F. Adil, M. Khan, and D. Kalpana, *Graphene-based nanomaterials for solar cells*. Elsevier Ltd., 2018.
- [153] L. Kavan, J. H. Yum, and M. Grätzel, “Optically Transparent Cathode for Dye-Nanoplatelets,” *ACS Nano*, vol. XXX, no. Xx, pp. 165–172, 2010.
- [154] Y. Bai, I. Mora-Seró, F. De Angelis, J. Bisquert, and P. Wang, “Titanium dioxide

-
- nanomaterials for photovoltaic applications,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 19, pp. 10095–10130, 2014.
- [155] S. Y. Choi, M. Mamak, N. Coombs, N. Chopra, and G. A. Ozin, “Thermally stable two-dimensional hexagonal mesoporous nanocrystalline anatase, meso-nc-TiO₂ : Bulk and crack-free thin film morphologies,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 14, no. 4, pp. 335–344, 2004.
- [156] 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.
- [157] P. K. M. K., S. Shanthini, and C. Srivastava, “Electrochemical exfoliation of graphite for producing graphene using saccharin,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 66, pp. 53865–53869, 2015.
- [158] H. Ding *et al.*, “Reduction of graphene oxide at room temperature with vitamin C for RGO–TiO₂ photoanodes in dye-sensitized solar cell,” *Thin Solid Films*, vol. 584, pp. 29–36, 2015.
- [159] W. Chen and L. Yan, “In situ self-assembly of mild chemical reduction graphene for three-dimensional architectures,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 8, p. 3132, 2011.
- [160] C. Xu, R. Yuan, and X. Wang, “Selective reduction of graphene oxide,” *New Carbon Mater.*, vol. 29, no. 1, pp. 61–66, 2014.
- [161] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, and Z. Luo, “X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon,” *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 8, pp. 1686–1695, 2007.
- [162] L.-L. Tan, W.-J. Ong, S.-P. Chai, and A. R. Mohamed, “Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide,” *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, p. 465, 2013.
- [163] K. Raidongia, A. T. L. Tan, and J. Huang, *Graphene Oxide : Some New Insights into an Old Material*, Second Edi. Elsevier Ltd, 2014.
- [164] F. T. Johra, J. W. Lee, and W. G. Jung, “Facile and safe graphene preparation on solution based platform,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, no. 5, pp. 2883–2887, 2014.
- [165] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, and C. Stampfer, “Spatially resolved Raman spectroscopy of single-and few-layer graphene,” *Nano Lett.*, vol. 7, pp. 238–242, 2007.
- [166] E. M. and M. Koshino and Mikito, “The electronic properties of bilayer graphene,”

- Reports Prog. Phys.*, vol. 76, no. 5, p. 56503, 2013.
- [167] P. R. Blakey and B. Micklethwaite, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1978.
- [168] W. Zhu, C. Dimitrakopoulos, M. Freitag, and P. Avouris, “Layer number determination and thickness-dependent properties of graphene grown on SiC,” *IEEE Trans. Nanotechnol.*, vol. 10, no. 5, pp. 1196–1201, 2011.
- [169] K. Kakaei, M. D. Esrafil, and A. Ehsani, “Characterization,” *Interface Science and Technology*, vol. 27, 2019, pp. 109–151.
- [170] J. M. Munuera *et al.*, “Electrochemical Exfoliation of Graphite in Aqueous Sodium Halide Electrolytes toward Low Oxygen Content Graphene for Energy and Environmental Applications,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 28, pp. 24085–24099, 2017.
- [171] D. Verhovšek, N. Veronovski, U. Lavrenčič Štangar, M. Kete, K. Žagar, and M. Čeh, “The synthesis of anatase nanoparticles and the preparation of photocatalytically active coatings based on wet chemical methods for self-cleaning applications,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, 2012.
- [172] C. Fu *et al.*, “Scalable synthesis and superior performance of TiO₂ -reduced graphene oxide composite anode for sodium-ion batteries,” *Ionics (Kiel)*, 2015.
- [173] M. Catauro, E. Tranquillo, G. Dal Poggetto, M. Pasquali, A. Dell’Era, and S. V. Cipriotti, “Influence of the heat treatment on the particles size and on the crystalline phase of TiO₂ synthesized by the sol-gel method,” *Materials (Basel)*, vol. 11, no. 12, 2018.
- [174] R. K. Wahi, Y. Liu, J. C. Falkner, and V. L. Colvin, “Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 302, pp. 530–536, 2006.
- [175] H. Tong, Y. Zhou, G. Chang, P. Li, R. Zhu, and Y. He, “Anatase TiO₂ single crystals with dominant {0 0 1} facets: Synthesis, shape-control mechanism and photocatalytic activity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 444, pp. 267–275, 2018.
- [176] J. Andrés, L. Gracia, A. F. Gouveia, M. M. Ferrer, and E. Longo, “Effects of surface stability on the morphological transformation of metals and metal oxides as investigated by first-principles calculations,” *Nanotechnology*, vol. 26, no. 40, 2015.

-
- [177] R. Raliya, C. Avery, S. Chakrabarti, and P. Biswas, "Photocatalytic degradation of methyl orange dye by pristine titanium dioxide, zinc oxide, and graphene oxide nanostructures and their composites under visible light irradiation," *Appl. Nanosci.*, vol. 7, no. 5, pp. 253–259, 2017.
- [178] M. M. Khan *et al.*, "Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 3, pp. 637–644, 2014.
- [179] H. Liu *et al.*, "Graphene Grown on Anatase – TiO₂ Nanosheets : Enhanced Photocatalytic Activity on Basis of a Well-Controlled Interface," *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, no. 11, pp. 6388–6396, 2018.
- [180] E. Pulido Melián, O. González Díaz, J. M. Doña Rodríguez, G. Colón, J. A. Navío, and J. Pérez Peña, "Effect of hydrothermal treatment on structural and photocatalytic properties of TiO₂ synthesized by sol-gel method," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 411–412, pp. 153–159, 2012.
- [181] Y. L. Zhong, Z. Tian, G. P. Simon, and D. Li, "Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges," *Mater. Today*, vol. 18, no. 2, pp. 73–78, 2015.
- [182] T. N. Lambert *et al.*, "Synthesis and Characterization of Titania - Graphene Nanocomposites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 19812–19823, 2009.
- [183] L. Gu, J. Wang, H. Cheng, Y. Zhao, L. Liu, and X. Han, "One-step preparation of graphene-supported anatase TiO₂ with exposed {001} facets and mechanism of enhanced photocatalytic properties," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 5, no. 8, pp. 3085–3093, 2013.
- [184] 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.
- [185] P. Fernández-Ibáñez *et al.*, "Solar photocatalytic disinfection of water using titanium dioxide graphene composites," *Chem. Eng. J.*, vol. 261, no. July, pp. 36–44, 2015.
- [186] X. Pan, Y. Zhao, S. Wang, and Z. Fan, "TiO₂ /graphene nanocomposite for photocatalytic application," *Mater. Process. energy Commun. Curr. Res. Technol. Dev.*, pp. 913–920, 2013.

- [187] A. Trapalis *et al.*, “TiO₂ /Graphene Composite Photocatalysts for NO_x Removal: A Comparison of Surfactant-stabilized Graphene and Reduced Graphene Oxide,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 180, pp. 637–647, 2015.
- [188] A. Ojha, M. Thakker, D. O. Shah, and P. Thareja, “Flow-directed assembly of non-spherical titania nanoparticles into superhydrophilic thin films,” *Front. Mater. Sci.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–7, 2016.
- [189] M. Diallo, A. Street, R. Sustich, J. Duncan, and N. Savage, *Nanotechnology Applications for Clean Water: Solutions for Improving Water Quality*, Second Edi. Elsevier, 2009.
- [190] Q. Li, R. Xie, J. K. Shang, and E. A. Mintz, “Effect of precursor ratio on synthesis and optical absorption of TiON photocatalytic nanoparticles,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 4, pp. 1045–1050, 2007.
- [191] M. M. Karkare, “Estimation of Band Gap and Particle size of TiO₂ nanoparticle synthesized using Sol gel technique,” *Proceedings - 2014 IEEE International Conference on Advances in Communication and Computing Technologies, ICACACT 2014*, 2014.
- [192] A. Katoch, R. Bhardwaj, N. Goyal, and S. Gautam, “Synthesis, structural and optical study of Ni-doped Metal-organic framework for adsorption based chemical sensor application,” *Vacuum*, vol. 158, pp. 249–256, 2018.
- [193] H. Liu, G. Zhang, W. Sun, Z. Shen, and M. Shi, “ZnO hierarchical nanostructure photoanode in a CdS quantum dot-sensitized solar cell,” *PLoS One*, vol. 10, no. 9, 2015.
- [194] D. Reyes-Coronado, G. Rodríguez-Gattorno, M. E. Espinosa-Pesqueira, C. Cab, R. De Coss, and G. Oskam, “Phase-pure TiO₂ nanoparticles: Anatase, brookite and rutile,” *Nanotechnology*, vol. 19, no. 14, p. 145605, 2008.
- [195] M. Faraldos and A. Bahamonde, “Environmental applications of titania-graphene photocatalysts,” *Catal. Today*, vol. 285, pp. 13–28, 2017.
- [196] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cançado, A. Jorio, and R. Saito, “Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 11, pp. 1276–1291, 2007.
- [197] S. Dimovski, A. Nikitin, H. Ye, and Y. Gogotsi, “Synthesis of graphite by chlorination

of iron carbide at moderate temperatures,” *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 2, pp. 238–243, 2004.

8. ANEXOS

8.1 Artículos publicados:

- “Synthesis and characterization of titania/graphene nanocomposite for application in photocatalysis”. *Revista Mexicana de Física*; Vol 66, No 5 Sept-Oct (2020), páginas: 610-616, DOI: <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.66.610>
- “Síntesis y Caracterización de nanocompósito Titania/Grafeno para aplicación en fotocatalisis”, Congreso Internacional de Energía, Conference proceedings CIE (2019), páginas : 72-75, ISSN: 2448-5624
- “Electron Microscopy Characterization of Graphene/TiO₂ Nanocomposite for Application in Photocatalysis”. *Electron Microscopy Characterization of Graphene/TiO₂ Nanocomposite for Application in Photocatalysis. Microscopy and Microanalysis* 26 (2020), páginas 2326 y 227, DOI: 10.1017/S1431927620021212

A continuación se presentan los artículos publicados:

Synthesis and characterization of titania/graphene nanocomposite for application in photocatalysis

A. Aguilera-Mandujano and J. Serrato-Rodriguez

Instituto de Metalurgia y Ciencias de los Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Fco. J. Mujica S/N, Morelia, Mich., 58030, México.

Received 28 February 2020; accepted 26 June 2020

Titanium dioxide has been extensively investigated as a photocatalyst for water purification, presenting limitations such as the recombination of electron-hole pairs generated by photons. The titania/graphene nanocomposites are promising materials to overcome these limitations due to the high specific area of graphene and unique electronic properties. In this work, an anatase-graphene nanocomposite was synthesized by a simple mixture assisted by ultrasound. Graphene was obtained by electrochemical exfoliation of graphite using the electrolysis technique. On the other hand, anatase was synthesized using the sol-gel method. The obtained graphene, anatase and the nanocomposite material, were characterized with the X-ray diffraction technique (DRX), scanning electron microscopy (MEB) and transmission electron microscopy (MET). Using Raman spectroscopy, it was possible to verify that the graphite exfoliated correctly producing few layer-graphene. The lamellar nanostructure of the exfoliated graphite has crystallographic planes characteristic of graphite, graphene, and graphene oxide. The presence of the anatase phase is shown in the diffraction spectrum of titania. The images obtained with SEM and TEM of the graphene sample show a layered lamellar structure, and the TiO₂ images show agglomerates of ellipsoidal nanoparticles. Obtained titania nanoparticles have a size of about 6 nm. Bandgap value for such extremely low particle size nanocomposite is around 3.6 eV and presumably corresponds to the TiO₂ (anatase) phase that surrounds the graphene. A nanocomposite model based on HRTEM observations is proposed. Considering the graphene electrical properties and the photocatalytic properties of TiO₂, this nanocomposite promises to have applications in photocatalysis.

Keywords: Graphene; titania; nanomaterials; photocatalysis; composites.

El dióxido de titanio ha sido extensamente investigado como fotocatalizador para la purificación de agua; etc presenta limitantes como la recombinación de pares electrón-hueco generados por fotones. Los nanocompuestos titania/grafeno han resultado prometedores para superar estas limitaciones debido a la alta área específica del grafeno y sus propiedades electrónicas únicas. En este trabajo se sintetizó un nanocompuesto anatasa-grafeno mediante una mezcla simple asistida por ultrasonido. El grafeno se obtuvo mediante la exfoliación electroquímica de grafito (electrolisis) y la anatasa se sintetizó usando el método sol-gel. El material nanocompuesto, el grafeno y la anatasa obtenidos se caracterizaron con las técnicas de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Mediante espectroscopia Raman se comprobó que el grafito se exfolió correctamente produciendo grafeno de unas cuantas capas. La estructura nanométrica laminar capeada del grafito exfoliado presenta planos cristalográficos característicos del grafito, grafeno y óxido de grafeno. En el espectro de difracción de la titania se observa la presencia de la fase de anatasa. Las imágenes obtenidas con el MEB y MET de la muestra de grafeno permiten observar una estructura laminar capeada y en las imágenes del dióxido de titanio se pueden distinguir aglomerados formados de nanopartículas elipsoidales. Las nanopartículas de titania obtenidas tienen un tamaño de aproximadamente 6 nm. El valor de banda prohibida para un nanocompuesto de tamaño de partícula tan extremadamente bajo es de alrededor de 3.6 eV y probablemente corresponde a la fase TiO₂ (anatasa) que rodea completamente al grafeno. Se propone un modelo de nanocompuesto basado en observaciones HRTEM. Al considerar las propiedades eléctricas de grafeno y las propiedades fotocatalíticas de TiO₂, este nanocompuesto promete tener aplicaciones en la fotocatálisis.

Descriptores: Grafeno; titania; nanomateriales; fotocatálisis; compósitos.

PACS: 81.05.ue; 81.07.-b; 61.46.Df

DOI: <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.66.610>

1. Introduction

Titanium dioxide (TiO₂) has been investigated with a special interest in recent decades because it is considered the most promising material among semiconductors used in photocatalysis, due to its high photocatalytic performance, low cost, controllable structure and morphology, chemical stability, and its non-toxicity [1-3]. However, it has two main limitations: its high bandgap that is approximately 3.05 eV, and 3.20 eV for the rutile and anatase phases, respectively. As a consequence of this relatively high bandgap, the titania can only absorb the UV light from the solar spectrum, which carries only about 4% of the incident solar energy, which considerably limits its overall photocatalytic efficiency [4] and

also, the high speed of recombination of electron-hole pairs. Due to these deficiencies, many studies have been dedicated to the construction of composite materials with TiO₂, particularly with graphene. It is considered an excellent base material for conversion applications and energy storage since it has very favorable properties for this type of application, such as good electrical conductivity, flexible and ultra-thin nature, chemical stability, and a high theoretical surface area of 2,600 m²/g [5-7]. Consequently, it is an ideal candidate for the development of graphene-metal oxide composite nanomaterials for energy-related applications. When titania is combined with graphene, there is the possibility of improving absorption in the visible region, as has been confirmed in theoretical studies [8]. Therefore, multiple efforts have been made

to obtain anatase-graphene nanocomposites with applications in photocatalysis. A strategy to grow graphene on a TiO₂ (anatase) nanosheet via an ambient pressure chemical vapor deposition method using acetylene as a precursor was developed [9]. Sandwich structures of mesoporous anatase sheets and reduced graphene oxide have been obtained to be applied as electrodes in lithium-ion batteries [10]. These nanocomposites were easily synthesized from tetrabutyl titanate by acid-assisted hydrolysis and a subsequent thermal reduction process. TiO₂ (anatase)/graphene nanocomposites were also synthesized by thermal plasma, dielectric barrier discharge, and heat treatment [11]. This method allowed to obtain well dispersed anatase nanoparticles below 50 nm and few-layer graphene nanosheets. Titania/graphene hybrids were synthesized by self-assembly and gas reduction in a hydrothermal system [12]. The method was based on electrostatic attraction between positively charged titanium glycolic acid and negatively charged graphene oxide in an aqueous medium. The ultrathin and flexible graphene layers were distributed around the surface of titania nanospheres, resulting in a new interface between titania and graphene.

In this work, the synthesis of an anatase-graphene nanocomposite is proposed, having as its main characteristic, the extremely small size of the TiO₂ nanoparticles synthesized by the sol-gel method, the production of few-layer graphene by electrochemical exfoliation and the simplicity of the synthesis of the nanocomposite with ultrasonic mixing. A fixed 50/50 wt% graphene/TiO₂ phase ratio was used in an attempt to understand how both phases interact. Due to the combination of the electrical properties of zero-bandgap graphene and the photocatalytic properties of TiO₂, this nanocomposite promises to have applications in photocatalysis.

2. Methodology

2.1. Synthesis of graphene/TiO₂ nanocomposite

Graphene (G) was synthesized by the electrochemical graphite exfoliation method. First, a 1 M sulfuric acid solution was prepared to subsequently place the electrodes that constitute the electrochemical array in a beaker. A graphite bar was used as a working electrode and a copper wire as a counter electrode. The operating voltage used was 12 Volts.

The synthesis of titanium dioxide (anatase) was performed using the sol-gel method [13], and it is described below. To start, 20 ml of titanium butoxide was added to 200 ml of distilled water in a beaker, which generated a white precipitate that was separated from the liquid by decantation. Then, the precipitate was redispersed in distilled water containing a 0.1 M solution of nitric acid and glacial acetic acid in a 9/1 molar ratio (acetic acid/titanium butoxide). Subsequently, the graphene/TiO₂ nanocomposite was generated from the above-mentioned precursors through mixing with a

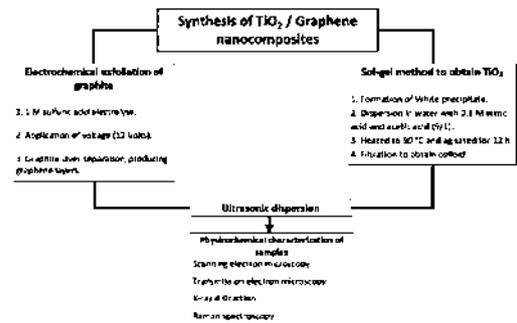


FIGURE 1. The experimental diagram to obtain graphene/TiO₂ nanocomposites.

50/50 wt % ratio inside a cylindrical vial. After mixing, sonication was performed for one hour to disperse the respective phases. Figure 1 shows the complete methodology followed to obtain and characterize the TiO₂/graphene nanocomposite.

2.2. Sample characterization

The equipment used to identify the crystalline phases of the precursors was the X-ray diffraction system model D8 ADVANCE DAVINCI. The samples were analyzed with the conventional technique (Bragg-Brentano geometry). In general, the samples were run in a range of 2θ from 5° to 80°, with a 0.2° increase in the reading angle, every 0.5 seconds. For the analysis of the morphology of the samples, several types of equipment were used: a JEOL brand Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), model JSM 7600F in the secondary electron modes and topographic mode, a Transmission Electron Microscope (TEM), Tecnai Supertwin model with field emission. The instrument used to obtain the Raman spectrum of the graphene sample is a Bruker Optics Senterra Dispersive Microscope equipped with 532 nm, 785 nm and 633 nm laser. The configuration used was: 532 nm laser, 5 mW power, and 5 seconds of acquisition time. UV-vis spectroscopy was carried out on a Perkin Elmer (Lambda 25) spectrophotometer at wavelengths of 300-1100 nm to determine the bandgap energy of TiO₂ nanoparticles.

3. Results and Discussion

3.1. Raman spectroscopy to confirm the exfoliation of the graphite layers

The Raman spectrums of the exfoliated graphene sample and the graphite precursor are shown in Fig. 2. The peaks obtained in the graphene sample correspond to the characteristic bands of graphene: D (1344), G (1569), D' (2689), G' (3220). Band D indicates the presence of defects or edges in graphene samples [14], which could be observed by SEM

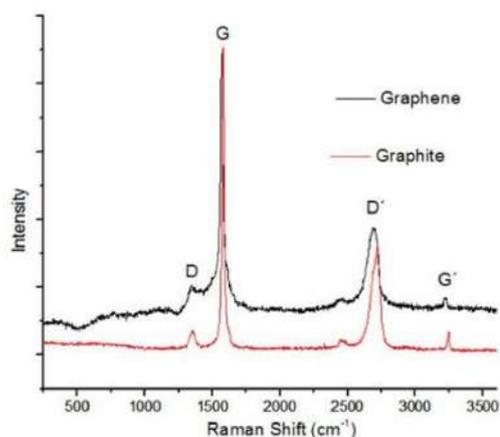


FIGURE 2. Raman spectrum of the graphene and graphite samples.

and TEM. The intensity of the G peak is relatively high, compared to the intensity that occurs in monolayer graphene samples, which is much lower. A slight shift to the left of the D' band after exfoliation can be observed. The D' band of monolayer graphene does not have sub-peaks, unlike bilayer graphene that has 4 sub-peaks and few-layer graphene and graphite that both have 2 sub-peaks [15]. The band D' in the graphene sample spectrum resembles that of graphene of a few layers, indicating the proper exfoliation of graphite layers.

3.2. Identification of crystalline phases present in the graphene/TiO₂ nanocomposite

The graph in Fig. 3 shows a comparison of the diffractograms obtained from anatase, graphene, and the G/TiO₂ nanocomposite. In the graphene precursor sample, the peak

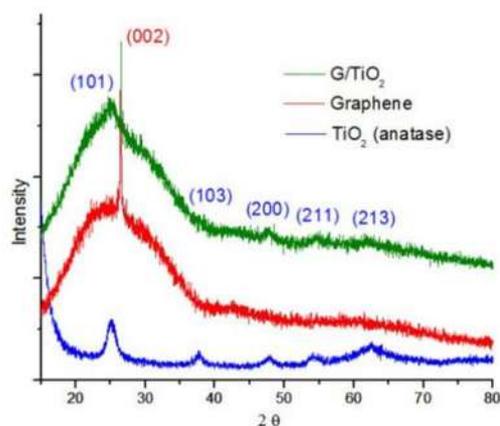


FIGURE 3. Comparison of the DRX patterns of graphene, anatase, and G/TiO₂ nanocomposite.

at $2\theta = 26.4^\circ$ (002) is characteristic of graphite [16,17], and it may also be attributed to graphene or reduced graphene oxide. In the latter case, the peak is much wider, resembling an amorphous signal [18,19].

The most relevant peak in the TiO₂ sample obtained with the sol-gel method appears at around 25.3° , and it is characteristic of the crystalline phase of anatase [20]. Other peaks are also attributed to anatase and can be observed in the resulting diffractogram: 37.9° (103), 47.7° (200), 54.8° (211) and 62.5° (213). Both characteristic peaks of graphite and graphene, as well as the different TiO₂ anatase peaks, are still present in the diffractogram of the anatase/graphene nanocomposite. Such nanocomposite corresponds to a mixture of anatase and graphene phases, and no chemical reaction has taken place that would have ended up in an additional phase. The average crystallite size of TiO₂ nanoparticles was calculated to be around 6.14 nm by applying the Scherrer equation:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

where K is a dimensionless constant with a value close to unity, λ is the X-ray wavelength, β is the full width at half-maximum (FWHM) of the diffraction peak, and θ is the diffraction angle [21].

3.3. Morphology of the graphene/TiO₂ nanocomposite

Figure 4 shows the images obtained with the SEM of the synthesized composite. With high amplification (Fig. 4a), a graphene base with some TiO₂ particles deposited on the surface can be observed, and some titania particles are below the graphene layers. The observed morphology is similar to that reported in the literature and corresponds to the physical mixture between the graphene and titania phases [22,23]. The EDS analysis with elemental mapping mode allows to distinguish the areas where each element is located. In Fig. 4b, the carbon is colored in red and titanium in green, the resulting mixture of both elements and, consequently, of both colors is shown in yellow. It can be noted that the most present color in the sample is yellow (a mixture of titanium and carbon), followed by areas where only green (titanium) is seen, and finally, some red dots (carbon). Besides a measurement of the green (titanium) and red (carbon) zones areas was carried out and nanometric particles of titanium (42 nm) and carbon (31 nm) were measured.

The titania-graphene composite mixed by agitation and ultrasound was also analyzed with a Transmission Electron Microscope to observe the interaction between the crystalline phases of the precursors. In Fig. 5a an image is presented at very high amplification of the titania-graphene composite, where different crystalline planes can be seen, as well as some amorphous areas. By performing a Fourier transform to this image, the pattern of dots and rings showed in Fig. 5b is obtained, from which the different crystalline planes of the sample are indexed. From the rings

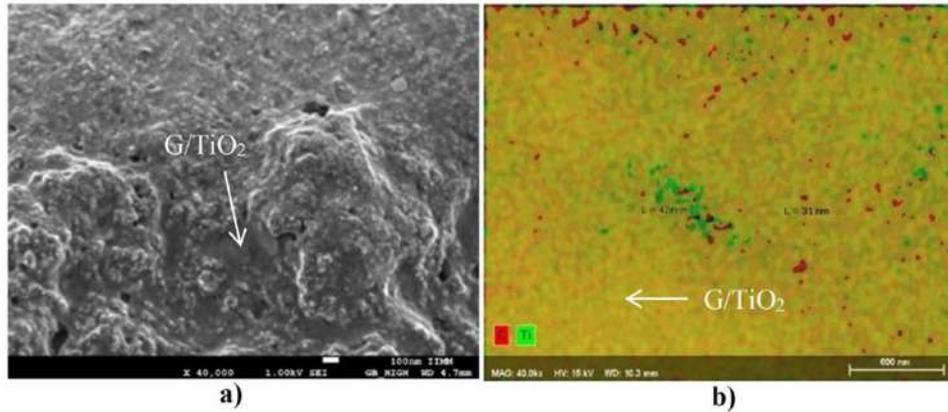


FIGURE 4. FESEM images showing (a) the obtained G/TiO₂ nanocomposite at low magnification and (b) EDS mapping of the same area showing the nano-scale dispersion and mixing of the TiO₂ and graphene phases that constitute de nanocomposite.

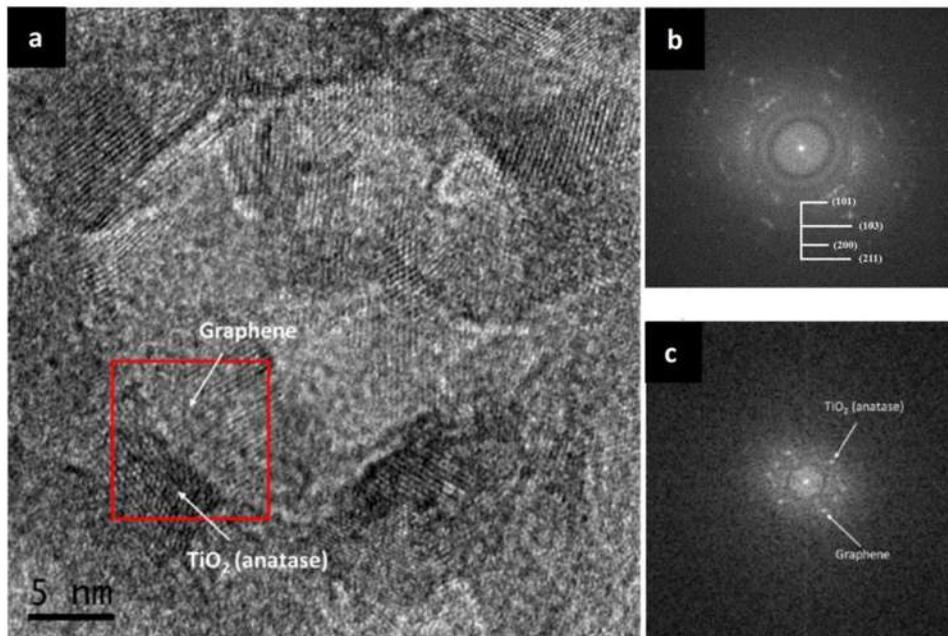


FIGURE 5. TEM images of the anatase and graphene composite mixed with ultrasound (a) general view of the nanocomposite at very high magnifications (b) ring pattern of the anatase crystalline planes, (c) point pattern corresponding to the graphene and TiO₂ (anatase) phases.

displayed in the image and determining the interplanar distance to later compare with the databases, the presence of the planes (101), (103), (200), and (211), which correspond to the TiO₂ (anatase) precursor is confirmed. The TiO₂ nanoparticles have an average length of 6 nm and an average width of 4 nm according to measurements. The graphene diffraction points highlighted in the Fourier transform of Fig. 5c corresponds to an interplanar distance of approximately 0.344 nm, which can be attributed to turbostraphic

graphite according to the literature [24,25], that is to say, disordered graphite product of the electrochemical exfoliation process, which has an interplanar spacing greater than that of the ordered graphite (0.335 nm). This means that in the highlighted zone, few-layer graphene is present, alongside a TiO₂ (anatase) nanoparticle with an interplanar spacing of 0.351 nm (101).

TiO₂ nanoparticles were also measured from several TEM micrographs, and the average crystallite size was calcu-

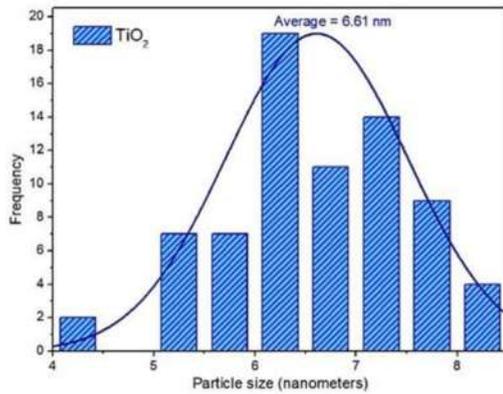


FIGURE 6. TiO_2 statistical particle size distribution from TEM images measurements.

lated to be 6.61 nm, as shown in Fig. 6, which is close to the value obtained from the Scherrer equation (6.14 nm). This extremely small TiO_2 particle size, coupled with an enhanced transport of electrons on the highly conductive graphene phase, is expected to halt the recombination process of electrons and holes.

3.4. Bandgap energies of TiO_2 and graphene/ TiO_2 nanocomposite

The bandgap energies of TiO_2 nanoparticles and G/ TiO_2 nanocomposite were calculated using Tauc-relation [26,27], as shown in Fig. 7, where α is the absorption coefficient, and $h\nu$ is the photon energy, which is calculated with Eq. (2). In this equation, λ is the wavelength in nanometers, h is the Planck's constant (6.626×10^{-34} Js), and c is the speed of light (3×10^8 m/s).

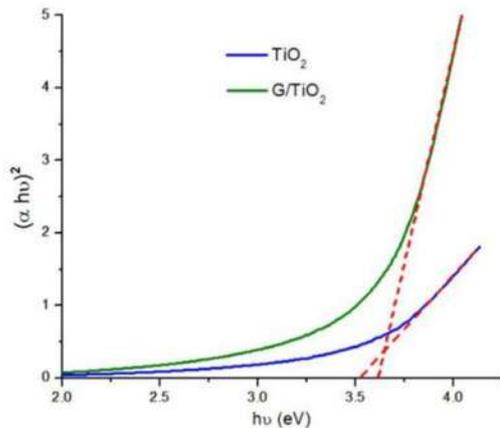


FIGURE 7. Bandgap energies of TiO_2 nanoparticles and G/ TiO_2 nanocomposite calculated using Tauc-relation.

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \text{ eV.} \quad (2)$$

The value of $h\nu$ extrapolated to $\alpha = 0$ gives and absorbs energy, which corresponds to a bandgap. For the TiO_2 nanoparticles, the bandgap was calculated to be 3.54 eV, which is higher than 3.2 eV for bulk TiO_2 (anatase) [28]. This increase in the bandgap value occurs because the synthesized TiO_2 nanoparticles have a relatively smaller size compared to bulk TiO_2 , and it is known that the decrease in particle size produces a larger bandgap [29]. The bandgap energy of G/ TiO_2 nanocomposite was calculated to be 3.6 eV, which is practically the same bandgap value of the anatase phase. This similarity in bandgap values occurs presumably due to the high concentration of TiO_2 nanoparticles surrounding the graphene flakes caused by electrostatic interactions. However it can be expected that in future studies, different concentration ratios of TiO_2 and graphene in the nanocomposite will significantly decrease the combined bandgap, as this concentration ratio dependence on the bandgap value has been demonstrated in other graphene/ TiO_2 nanocomposites [30-32].

3.5. A theoretical model of graphene/ TiO_2 nanocomposite

Figure 8 shows a graphene/ TiO_2 nanocomposite model that was developed from the TEM images. Anatase nanoparticles appear to aggregate around graphene flakes and also on the surface. This attraction between the two phases may be due to the positive charge in graphene and the negative charge in TiO_2 particles, generating a weak bond, possibly Van der Waals, that does not generate a chemical reaction but does produce an aggregation of both nanomaterials.

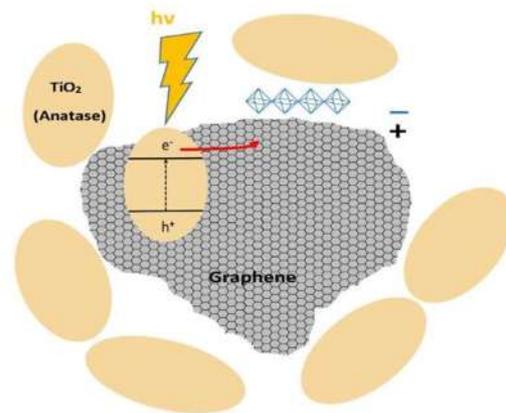


FIGURE 8. Graphene/ TiO_2 nanocomposite model developed from TEM data.

4. Conclusions

The obtained graphene/TiO₂ composite structure corresponds to the mechanical mixing of the graphene and titania phases on a nanometric scale, which was confirmed by electronic diffraction (MET), X-ray diffraction and high-resolution field emission microscopy in chemical analysis mode. The Raman spectrum of the electrochemically exfoliated graphene sample allowed to confirm that the separation of the graphite layers was performed properly and few-layer graphene was obtained. The produced TiO₂ has an extremely small particle size of around 6 nm which even though renders high bandgap energy, has a high specific surface area and provides the potential to stop the recombination process of electrons and holes coupled by an enhanced transport of electrons on the highly conductive graphene. The understanding of the

obtained nanocomposite structure led to the development of a conceptual model that includes a two-phase composite held together by Vander Waals electrostatic forces in which the negative oxygen charges are attracted to the positive carbon forces of the graphene network. This nanocomposite configuration is expected to favor the energy collection by the anatase phase and the subsequent injection of generated electrons into the graphene network. Therefore, this nanomaterial may be promising in applications related to photocatalysis.

Acknowledgments

Authors acknowledge the financial support of the "Coordinación de la Investigación Científica de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo".

1. T. Lavanya, K. Satheesh, M. Dutta, N. V. Jaya, and N. Fukata, Superior photocatalytic performance of reduced graphene oxide wrapped electropun anatase mesoporous TiO₂ nanofibers, *N. J. Alloys Compd.* **615** (2014) 643, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.05.088>.
2. M. Li, G. Huang, Y. Qiao, J. Wang, and Z. Liu, Bio-compatible and freestanding anatase TiO₂ nanomembrane with enhanced photocatalytic performance, *Nanotechnology* **24** (2013) 305706, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/30/305706>.
3. E. X. Bingan Lu, Chengquan Zhu, Zhenxing Zhang, Wei Lan, Preparation of highly porous TiO₂ nanotubes and their catalytic applications, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 1375, <https://doi.org/10.1039/C1JM15242D>.
4. M. S. A. Sher Shah, A. R. Park, K. Zhang, J. H. Park, and P. J. Yoo, Green synthesis of biphasic TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4** (2012) 3893, <https://doi.org/10.1021/am301287m>.
5. H. J. Choi *et al.*, Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors, *Nano Energy* **1** (2010) 534, <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.05.001>.
6. F. Liu, C. W. Lee, and J. S. Im, Graphene-Based Carbon Materials for Electrochemical Energy Storage, *J. Nanomater.* **2013** (2013) 1, <https://doi.org/10.1155/2013/642915>.
7. E. L. Wolf, "Applications of Graphene: An Overview" Springer, New York, (2014), <https://doi.org/10.1007/978-3-319-03946-6>.
8. W. Geng, H. Liu, and X. Yao, Enhanced photocatalytic properties of titania-graphene nanocomposites: a density functional, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** (2013) 6025, <https://doi.org/10.1039/C3CP43720E>.
9. H. Liu *et al.*, Graphene Grown on Anatase-TiO₂ Nanosheets: Enhanced Photocatalytic Activity on Basis of a Well-Controlled Interface, *J. Phys. Chem. C* **122** (2018) 6388, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12305>.
10. L. Bai *et al.*, A sandwich structure of mesoporous anatase TiO₂ sheets and reduced graphene oxide and its application as lithium-ion battery electrodes, *RSC Adv.* **4** (2014) 43039, <https://doi.org/10.1039/C4RA04979A>.
11. U. S. Heo, D. W. Kim, K. S. Kim, and D. W. Park, A facile synthesis of anatase TiO₂-Graphene nanocomposites using plasma and heat treatment, *Appl. Surf. Sci.* **474** (2019) 118, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.083>.
12. L. Chen, S. Yang, L. Mu, and P. Ma., Three-dimensional titanium dioxide/graphene hybrids with improved performance for photocatalysis and energy storage, *J. Colloid Interface Sci.* **512** (2017) 647, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.10.103>.
13. O. Muñiz-Serrato and J. Serrato-Rodríguez, Nanostructuring anatase through the addition of acetic acid by the sol-gel low temperature aqueous processing, *J. Ceram. Int.* **40** (2014) 8631, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.080>.
14. Z. Tu *et al.*, Controllable growth of 1-7 layers of graphene by chemical vapour deposition, *Carbon N. Y.* **73** (2014) 252, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.02.061>.
15. D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, and C. Stampfer, Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene, *Nano Lett.* **7** (2007) 238, <https://doi.org/10.1021/nl061702a>.
16. Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, and Z. Luo, X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon, *Carbon N. Y.* **45** (2007) 1686, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.03.038>.
17. 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.* **50** (2012) 3229, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.014>.

18. H. Ding *et al.*, Reduction of graphene oxide at room temperature with vitamin C for RGO-TiO₂ photoanodes in dye-sensitized solar cell, *Thin Solid Films* **584** (2015) 29, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.02.038>.
19. C. Xu, R. Yuan, and X. Wang, Selective reduction of graphene oxide, *New Carbon Mater.* **29** (2014) 61, [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(14\)60126-8](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(14)60126-8).
20. R. K. Wahi, Y. Liu, J. C. Falkner, and V. L. Colvin, Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area, *J. Colloid Interface Sci.* **302** (2006) 530, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.003>.
21. X. Chen and S. S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications, *Chem. Rev.* **107** (2007) 2891, <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
22. Y. L. Zhong, Z. Tian, G. P. Simon, and D. Li, Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges, *Mater. Today* **18** (2015) 73, <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.08.019>.
23. T. N. Lambert *et al.*, Synthesis and Characterization of Titania - Graphene Nanocomposites, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 19812, <https://doi.org/10.1021/jp905456f>.
24. M. A. Pimenta *et al.*, Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9** (2007) 1276, <https://doi.org/10.1039/B613962K>.
25. S. Dimovski, A. Nikitin, H. Ye, and Y. Gogotsi, Synthesis of graphite by chlorination of iron carbide at moderate temperatures, *J. Mater. Chem.* **14** (2004) 238, <https://doi.org/10.1039/B311938F>.
26. A. Katoch, R. Bhardwaj, N. Goyal, and S. Gautam, Synthesis, structural and optical study of Ni-doped Metal-organic framework for adsorption based chemical sensor application, *Vacuum* **158** (2018) 249, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.09.019>.
27. H. Liu, G. Zhang, W. Sun, Z. Shen, and M. Shi, ZnO hierarchical nanostructure photoanode in a CdS quantum dot-sensitized solar cell, *PLoS One* **10** (2015) 9, <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0138298>.
28. D. Reyes-Coronado *et al.*, Phase-pure TiO₂ nanoparticles: Anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology* **19** (2008) 145605, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/14/145605>.
29. S. Bagheri, K. Shameli, S. Bee, and A. Hamid, Synthesis and Characterization of Anatase Titanium Dioxide Nanoparticles Using Egg White Solution via Sol-Gel Method, *J. Chem.* **2013** (2013), <https://doi.org/10.1155/2013/848205>.
30. M. Faraldos and A. Bahamonde, Environmental applications of titania-graphene photocatalysts, *Catal. Today* **285** (2017) 13, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.029>.
31. 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* **115** (2011) 10694, <https://doi.org/10.1021/jp2008804>.
32. H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, and J. Li, P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst, *ACS Nano* **4** (2009) 380, <https://doi.org/10.1021/nn901221k>.



Síntesis y caracterización de nanocompuesto Titania/Grafeno para aplicación en fotocátalisis

A. Aguilera Mandujano, J. Serrato Rodriguez
Instituto de Metalurgia y Ciencias de los Materiales
UMSNH
Morelia, Michoacán, México.
aragma7@hotmail.com, jserrato@umich.mx

Resumen— El dióxido de titanio ha sido extensamente investigado como fotocatalizador para la purificación de agua, presentando limitantes como la recombinación de pares electrón-hueco generados por fotones. Los nanocompuestos titania/grafeno han resultado prometedores para superar estas limitaciones debido a la alta área específica del grafeno y propiedades electrónicas únicas. En este trabajo se sintetizó un nanocompuesto anatasa-grafeno mediante una mezcla simple asistida por ultrasonido. El grafeno se obtuvo mediante la exfoliación electroquímica de grafito utilizando la técnica de electrolisis. Por otra parte, la anatasa se sintetizó usando el método sol gel. El material nanocompuesto, el grafeno y la anatasa obtenidos se caracterizaron con la técnica de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET). Mediante la técnica de espectroscopía Raman se pudo comprobar que el grafito se exfolió correctamente produciendo grafeno de unas cuantas capas. La estructura nanométrica laminar capeada del grafito exfoliado presenta planos cristalográficos característicos del grafito, grafeno y óxido de grafeno. En el espectro de difracción de la titania se muestra la presencia de las fases de anatasa y de rutilo. Las imágenes obtenidas con el MEB y MET de las muestras de grafeno permiten observar una estructura laminar capeada y en las imágenes del dióxido de titanio se pueden distinguir aglomerados formados de nanopartículas elipsoidales de aproximadamente 10 nm). Las propiedades fotocatalíticas de los materiales serán evaluadas mediante la degradación del compuesto 4 clorofenol.

Palabras Clave: grafeno, anatasa, nanomateriales, fotocátalisis, compósitos.

I. INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO_2) ha sido investigado con especial interés en las últimas décadas debido a que es considerado el material más prometedor de entre los semiconductores aplicados en fotocátalisis, por su elevado desempeño fotocatalítico, bajo costo, estabilidad prolongada, estructura y morfología controlables y su no toxicidad [1][2][3]. Sin embargo presenta dos limitantes principales: su alto band gap que es de aproximadamente 3,05 eV y 3,20 eV para las fases de rutilo y anatasa, respectivamente, por lo que en consecuencia, la titania sólo puede absorber la luz UV del espectro solar, que transporta únicamente alrededor del 4% de la energía solar incidente lo que limita considerablemente su eficiencia

fotocatalítica en general [4] y además, la alta velocidad de recombinación de pares electrón-hueco. Debido a estas deficiencias, muchos estudios se han dedicado a la construcción de materiales compósitos con titania, como por ejemplo el grafeno, el cual se considera un excelente material base para aplicaciones de conversión y almacenamiento de energía, ya que cuenta con propiedades muy favorables para este tipo de aplicaciones como son una buena conductividad eléctrica, naturaleza flexible y ultradelgada, estabilidad química y una alta área de superficie teórica 2,600 m^2/g [5],[6],[7] y en consecuencia resulta un candidato ideal para el desarrollo de nanomateriales compuestos grafeno-óxido de metal para aplicaciones relacionadas con la energía [6]. Cuando se combina la titania con grafeno, existe la posibilidad de mejorar la absorción en la región visible, como ha sido confirmado en estudios teóricos [8]. Por lo tanto, múltiples esfuerzos se han llevado a cabo para obtener nanocompuestos de anatasa-grafeno con aplicaciones en fotocátalisis. En algunos trabajos se ha usado óxido de grafeno reducido en lugar de grafeno puro mediante la reducción de óxido de grafeno usando diversos métodos debido a que los costos de producción son menores. Los compósitos óxido de grafeno reducido/ TiO_2 se han obtenido, por ejemplo, mediante un tratamiento hidrotérmal con óxido de grafeno y $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ como precursores y etanol y agua como agentes reductores [9], produciendo un compuesto que fue evaluado en la degradación de Rodamina B y presenta una mejora considerable en esta aplicación con respecto a la titania sola debido a las excelentes propiedades de retención y transporte de electrones. Otro ejemplo es un trabajo en donde se sintetizó un compuesto óxido de grafeno reducido/ TiO_2 por medio de una reacción solvotérmal, en donde el compuesto obtenido después de 8 horas de tratamiento solvotérmal presentó una mejora considerable en su capacidad de fotocátalisis bajo luz solar simulada con respecto al P25 comercial [10]. Se han producido además, compósitos con grafeno y nanotubos de titanio [11], con arreglos tridimensionales de TiO_2 /grafeno [12] y con nanofibra de titania mesoporosa envolviendo a óxido de grafeno reducido [13], por mencionar algunos. En los trabajos mencionados se comprobó que añadir grafeno a la titania, mejora sus propiedades fotocatalíticas considerablemente.





II. METODOLOGÍA

A. Síntesis de grafeno

Se sintetizó grafeno mediante el método de exfoliación electroquímica de grafito. Primero se preparó una solución de ácido sulfúrico al 1 M para posteriormente colocar en un vaso de precipitados los electrodos que constituyen el arreglo electroquímico. Se colocó una barra de grafito como electrodo de trabajo y un alambre de cobre como contra-electrodo. El voltaje de operación utilizado fue de 12 Volts.

B. Síntesis de titanía

La síntesis del dióxido de titanio (anatasa) se realizó mediante el método sol-gel [14] y se menciona a continuación: Para comenzar se añadieron 20 ml de butóxido de titanio a 200 ml de agua destilada en un vaso de precipitados. Esto generó un precipitado blanco que fue separado del líquido mediante decantación. Posteriormente el precipitado fue redispersado en agua destilada que contenía una solución al 0.1 M de ácido nítrico y ácido acético glacial en una relación molar 9/1 (ácido acético/butóxido de titanio).

C. Síntesis de nanocompuestos de titanía/grafeno

La obtención de los compósitos de titanía /grafeno se realizó mediante el mezclado de los precursores en una proporción 50/50 dentro de viales cilíndricos. Después del mezclado se realizó una sonicación por una hora.

D. Caracterización de las muestras

El equipo empleado para la identificación de las fases cristalinas de los precursores fue el Sistema de difracción de rayos X modelo D8 ADVANCE DAVINCI. Las muestras se analizaron con la técnica convencional (geometría Bragg-Brentano) y el grafeno adicionalmente con la técnica de haz rasante. De manera general, las muestras se corrieron en un rango de 2θ de 5° a 80° , con un incremento de 0.2° en el ángulo de lectura, cada 0.5 segundos. Para el análisis de la morfología de las muestras, se utilizaron varios equipos: un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) de la marca JEOL, modelo JSM 7600F en los modos de electrones secundarios y modo topográfico, un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), modelo Tecnai Supertwin con emisión de campo. El instrumento empleado para la obtención del espectro Raman de la muestra de grafeno exfoliado en solución de té negro es un microscopio Bruker Optics Senterra dispersiva Raman equipado con 532nm, 785nm y 633 nm láser. La configuración utilizada fue: láser de 532 nm, potencia de 5mW y tiempo de 5 segundos.

E. Evaluación de propiedades fotocatalíticas de los materiales.

La evaluación de las propiedades fotocatalíticas de los materiales obtenidos consiste en medir la degradación del compuesto orgánico 4 clorofenol debido a la acción del fotocatalizador bajo luz ultravioleta. Los parámetros establecidos para las pruebas de fotocatalisis son: concentración de 30 ppm del 4 clorofenol, volumen de 150 ml de la solución de 4 clorofenol, 0.8 g de fotocatalizador por litro

de solución de 4 clorofenol, que con un volumen de 150 ml corresponde a 0.12 g de fotocatalizador. La luz de ultravioleta tiene una potencia de 8 W y genera la luz que genera tiene una longitud de onda de 24 nm. El tiempo de cada prueba es de 120 minutos y se retira una muestra cada 15 minutos.

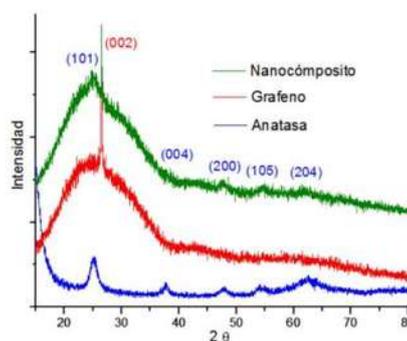
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Identificación de fases cristalinas presentes en el compuesto anatasa-grafeno

En la gráfica de la Fig.1 se observa una comparación de los difractogramas obtenidos de los precursores de anatasa y grafeno, además del compuesto. En la muestra de grafeno precursor destaca principalmente el pico que se encuentra a $2\theta = 26.4^\circ$ (002), el cual es característico del grafito [15][16], y también se atribuye al grafeno u óxido de grafeno reducido, tomando en cuenta que con este último, el pico es mucho más ancho, pareciendo una señal amorfa [16][17][18].

El pico más relevante en la muestra de anatasa obtenida con el método sol-gel es el que se encuentra alrededor de 25.3° y que es característico de la fase cristalina de anatasa [19][20]. Otros picos también se atribuyen a la anatasa y se pueden observar en el patrón resultante: 37.8° (004), 48° (200), 53.9° (105) y 62.7° (204). Tanto los picos característicos del grafito y del grafeno, así como los distintos picos de la anatasa continúan presentes en el difractograma del nanocompuesto anatasa/grafeno.

Fig. 1. Comparación de los patrones de DRX de grafeno, anatasa y compuesto anatasa-grafeno.



B. Morfología del compuesto titanía/grafeno

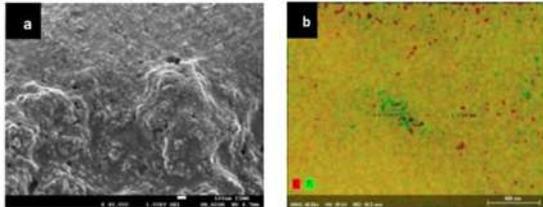
En la Fig.2 se muestran las imágenes obtenidas con el MEB del compuesto sintetizado (sólo con agitación). Con altas ampliificaciones (Fig.2a) pareciera observarse una base de grafito exfoliado con algunas partículas de anatasa sobre dicha base, o incluso por debajo, en capas más profundas. Se observa una morfología distinta a la que se observaba en las muestras de grafito sonificado y anatasa por sí solos, lo cual es congruente con otras investigaciones [21][22]. El análisis de EDS con el modo de mapeo elemental nos permite distinguir las zonas en donde se encuentra cada elemento. En la Fig.2b, el carbono está en color rojo y el titanio en color verde, la mezcla





resultante de ambos elementos y en consecuencia de ambos colores se muestra en amarillo. Se puede notar que el color que más está presente en la muestra es el amarillo (mezcla de titanio y carbono), seguido de unas zonas en donde sólo se ve verde (titanio) y por último, algunos puntos rojos (carbono). Además se llevó a cabo una medición de las zonas verdes (titanio) y rojas (carbono) que indican la presencia de zonas de partículas nanométricas de titanio (42 nm) y carbono (31 nm).

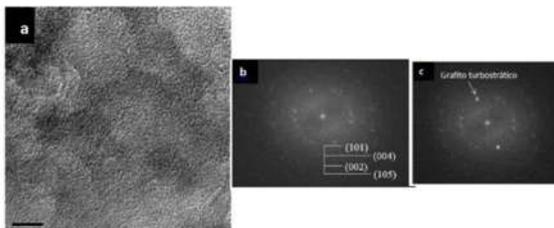
Fig. 2. Imágenes de MEB del compuesto anatasa-grafeno (a) Vista general del compuesto obtenido (b) mapeo elemental del compuesto.



C. Identificación de planos cristalinos y fases presentes en el compuesto titanio/grafeno

El compuesto anatasa-grafeno mezclado mediante agitación y ultrasonido también fue analizado con el Microscopio Electrónico de Transmisión con el objetivo de observar la interacción de las fases cristalinas de los precursores. En la Fig.3a se presenta una imagen a muy altas ampliaciones del compuesto anatasa-grafeno en donde se pueden ver diferentes planos cristalinos, así como algunas zonas aparentemente amorfas. Realizando una transformada de Fourier a esta imagen se obtiene el patrón de puntos y anillos de la Fig. 3b, con el que se indexan los diferentes planos cristalinos de la muestra. A partir de los anillos y determinando la distancia interplanar para posteriormente comparar con las bases de datos, se confirma la presencia de los planos (101), (004), (002) y (105) pertenecientes al precursor de anatasa. Los puntos de la transformada de Fourier de la Fig.3c corresponden a una distancia interplanar de 0.344 nm aproximadamente, que según la bibliografía se puede atribuir a grafito turbostrático [23][24], es decir, grafito desordenado producto del proceso de exfoliación electroquímica, que posee una distancia interplanar mayor a la del grafito ordenado (0.335 nm).

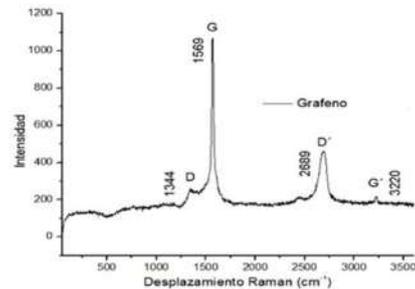
Fig. 3. Imágenes de TEM del compuesto de anatasa y grafeno mezclado con ultrasonido (a) vista general del compuesto a muy altas ampliaciones (b) patrón de anillos de los planos cristalinos de anatasa, (c) patrón de puntos correspondientes al grafito turbostrático.



D. Espectroscopia Raman para confirmar la exfoliación de las capas de grafito.

El espectro Raman de la muestra de grafeno exfoliado en solución de té negro se muestra en la Fig.4. Los picos obtenidos corresponden a las bandas características del grafeno: D (1344), G (1569) D' (2689) G' (3220). La banda D indica la presencia de defectos o bordes en las muestras de grafeno [25], que se pudieron observar mediante MEB y MET. La intensidad del pico G es relativamente elevada, comparada con la intensidad que se presenta en muestras de grafeno monocapa, que es bastante menor [26]. La banda D' en el espectro obtenido se asemeja bastante a la del grafeno de unas cuantas capas. La banda D' del grafeno monocapa no presenta sub-picos, a diferencia del grafeno bicapa que cuenta con 4 sub-picos y del grafeno de unas cuantas capas y el grafito que poseen 2 sub-picos [26].

Fig. 4. Espectro Raman de la muestra de grafeno exfoliado en solución de té negro.



IV. CONCLUSIONES

La estrategia experimental permitió obtener un nanocompuesto anatasa-grafeno con una alta homogeneidad prácticamente a nivel atómico. La estructura resultante corresponde a la mezcla mecánica de las dos fases anatasa y grafeno, a una escala nanométrica, lo cual fue confirmado mediante difracción electrónica (MET), difracción de Rayos X y microscopía de emisión de campo de alta resolución en modo de análisis químico. La difracción electrónica permitió identificar un tipo de grafeno desordenado del tipo reportado en la literatura como turbostrático, resultante del proceso electroquímico de exfoliación. El espectro Raman de la muestra de grafeno exfoliado mediante sonicación de grafito en solución de té negro permitió confirmar que se realizó adecuadamente la exfoliación de las capas de grafito unidas por enlaces de Van der Waals y se obtuvo grafeno de unas cuantas capas. Las pruebas de degradación de 4 clorofenol bajo luz ultravioleta en presencia de grafeno y anatasa como catalizadores permitirán comprobar la viabilidad de estos materiales en aplicaciones de fotocatalisis.





REFERENCIAS

- [1] T. Lavanya, K. Satheesh, M. Dutta, N. V. Jaya, and N. Fukata, "Superior photocatalytic performance of reduced graphene oxide wrapped electrospun anatase mesoporous TiO₂ nanofibers," *J. Alloys Compd.*, 2014.
- [2] M. Li, G. Huang, Y. Qiao, J. Wang, and Z. Liu, "Biocompatible and freestanding anatase TiO₂ nanomembrane with enhanced photocatalytic performance," vol. 305706, 2013.
- [3] E. X. Bingan Lu, Chengquan Zhu, Zhenxing Zhang, Wei Lan, "Preparation of highly porous TiO₂ nanotubes and their catalytic applications †," pp. 1375–1379, 2012.
- [4] M. S. A. Sher Shah, A. R. Park, K. Zhang, J. H. Park, and P. J. Yoo, "Green synthesis of biphasic TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites with highly enhanced photocatalytic activity," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 8, pp. 3893–3901, 2012.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] E. L. Wolf, *Applications of Graphene: An Overview*. 2014.
- [8] W. Geng, H. Liu, and X. Yao, "Enhanced photocatalytic properties of titania-graphene nanocomposites: a density functional," pp. 6025–6033, 2013.
- [9] H. I. Lee and S. Park, "One-Pot Synthesis of Reduced Graphene Oxide / Anatase Titanium Dioxide Composites for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue," vol. 18, no. 9, pp. 6173–6179, 2018.
- [10] 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.
- [11] D. Nguyen Xuan Sanga, Tran Thanh Tungb, Pham Thi Lan Huonga, Nguyen Huu Thoc and Losic, "Heterojunction of graphene and titanium dioxide nanotube composites for enhancing photocatalytic activity," 2018.
- [12] L. Chen, S. Yang, L. Mu, and P. Ma, *Three-dimensional titanium dioxide/graphene hybrids with improved performance for photocatalysis and energy storage*. 2017.
- [13] T. Lavanya, K. Satheesh, M. Dutta, N. V. Jaya, and N. Fukata, "Superior photocatalytic performance of reduced graphene oxide wrapped electrospun anatase mesoporous TiO₂ nanofibers," *J. Alloys Compd.*, 2014.
- [14] O. Muñiz-Serrato and J. Serrato-Rodríguez, "Nanostructuring anatase through the addition of acetic acid by the sol-gel low temperature aqueous processing," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 6, pp. 8631–8635, 2014.
- [15] Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, and Z. Luo, "X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon," *Carbon N. Y.*, vol. 45, no. 8, pp. 1686–1695, 2007.
- [16] 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.
- [17] H. Ding, S. Zhang, J.-T. Chen, X.-P. Hu, Z.-F. Du, Y.-X. Qiu, and D.-L. Zhao, "Reduction of graphene oxide at room temperature with vitamin C for RGO-TiO₂ photoanodes in dye-sensitized solar cell," *Thin Solid Films*, vol. 584, no. 0, pp. 29–36, 2015.
- [18] C. Xu, R. Yuan, and X. Wang, "Selective reduction of graphene oxide," *New Carbon Mater.*, vol. 29, no. 1, pp. 61–66, 2014.
- [19] K. Yanagisawa and J. Ovenstone, "Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique : Effects of Starting Material and Temperature," pp. 7781–7787, 1999.
- [20] R. K. Wahi, Y. Liu, J. C. Falkner, and V. L. Colvin, "Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area," vol. 302, pp. 530–536, 2006.
- [21] Y. L. Zhong, Z. Tian, G. P. Simon, and D. Li, "Scalable production of graphene via wet chemistry: Progress and challenges," *Mater. Today*, vol. 18, no. 2, pp. 73–78, 2015.
- [22] T. N. Lambert, C. a Chavez, B. Hernandez-sanchez, P. Lu, N. S. Bell, A. Ambrosini, T. Friedman, T. J. Boyle, D. R. Wheeler, and D. L. Huber, "Synthesis and Characterization of Titania - Graphene Nanocomposites," *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, pp. 19812–19823, 2009.
- [23] 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.
- [24] S. Dimovski, A. Nikitin, H. Ye, and Y. Gogotsi, "Synthesis of graphite by chlorination of iron carbide at moderate temperatures," *J. Mater. Chem.*, vol. 14, no. 2, pp. 238–243, 2004.
- [25] H. Scientific, "Graphene Studies using Raman Spectroscopy," pp. 1–3, 2004.
- [26] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, and C. Stampfer, "Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene," *Nano Lett.*, vol. 7, pp. 238–42, 2007.



Electron Microscopy Characterization of Graphene/TiO₂ Nanocomposite for Application in Photocatalysis

Arturo Aguilera-Mandujano, Juan Serrato-Rodriguez and Ismael Santos-Ramos

Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo, Morelia, Michoacan de Ocampo, Mexico

Titanium dioxide (TiO₂) has been investigated with special interest in recent decades because it is considered the most promising material among semiconductors applied in photocatalysis, due to its high photocatalytic performance, low cost, controllable structure and morphology, chemical stability, and its non-toxicity [1]. However, it has two main limitations: its high band gap that is approximately 3.05 eV and 3.20 eV for the rutile and anatase phases, respectively. When titania is combined with graphene, there is the possibility of improving absorption in the visible region, as has been confirmed in theoretical studies [2]. Therefore, multiple efforts have been made to obtain anatase-graphene nanocomposites with applications in photocatalysis [3].

This paper shows the characterization of a graphene/TiO₂ nanocomposite by Scanning Electron Microscopy (SEM), with a Jeol JSM 7600F Model field emission equipment, and Electron Microscopy of Transmission (TEM), using a Tecnai Supertwin Model equipment with field emission. SEM images of the synthesized precursors and the graphene/TiO₂ nanocomposite are shown in Figure 1. TiO₂ nanoparticles obtained by a low temperature sol-gel method and a subsequent hydrothermal treatment for 72 hours are mostly homogenous and form agglomerates, as shown in Figure 1(a). Graphene flakes obtained by electrochemical exfoliation of graphite (EEG) are appreciated in Figure 1(b), these flakes have different sizes and shapes and have a classic graphene morphology consistent with other work [4]. The EEG process consisted of an anodic exfoliation of a graphite rod, using a copper wire as a counter-electrode and 1 M sulfuric acid solution as electrolyte. With this arrangement, 12 V voltage was applied for 30 min to generate the separation of the graphite layers. Subsequently the exfoliation product was sonicated for 30 min. Observing the graphene/TiO₂ nanocomposite obtained by mixing and sonicating, it is clear that the graphene sheets and TiO₂ nanoparticles have been integrated by way of an intimate interfacial contact as shown in Figure 1(c). TEM images (Figure 2) allowed to measure the titania particles and identify the crystalline planes present in the samples. Titania ellipsoidal particles were measured to be approximately 17 nm in length and 10 nm in width, these particles form agglomerates as can be seen in Figure 2 (b). On the other hand, Figure 2(b) shows a folded graphene flake of only a few layers of thickness. In the image of the graphene/TiO₂ nanocomposite showed in Figure 2(c), the elliptic silhouette corresponding to anatase nanoparticles can be seen, in which the lattice plane (101) of the anatase predominates and forms a ring on the FFT. In contrast, few layer graphene is presented as ribbon-like structures and lattice plane (002) can be distinguished. The lattice spacings were measured to be 0.352 nm (101) for anatase and 0.346 nm (002) for graphene. TiO₂ particles tend to agglomerate at the edges of graphene flakes. These images are similar to what is found in other works of graphene/TiO₂ [5],[6]. TEM and SEM analysis allowed to confirm the successful synthesis of graphene/TiO₂ nanocomposite for possible application in photocatalysis.

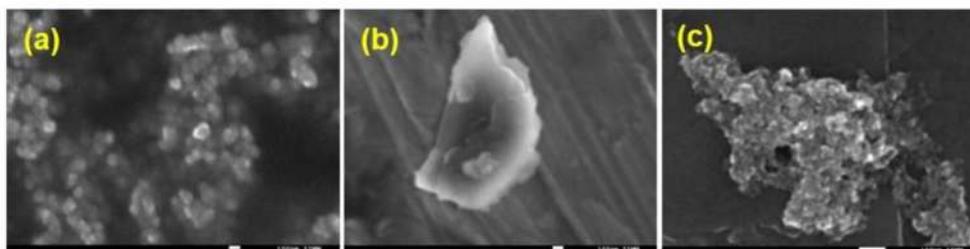


Figure 1. SEM images of (a) TiO₂ synthesized by sol-gel method, (b) graphene obtained by electrochemical exfoliation of graphite and (c) graphene/TiO₂ nanocomposite.

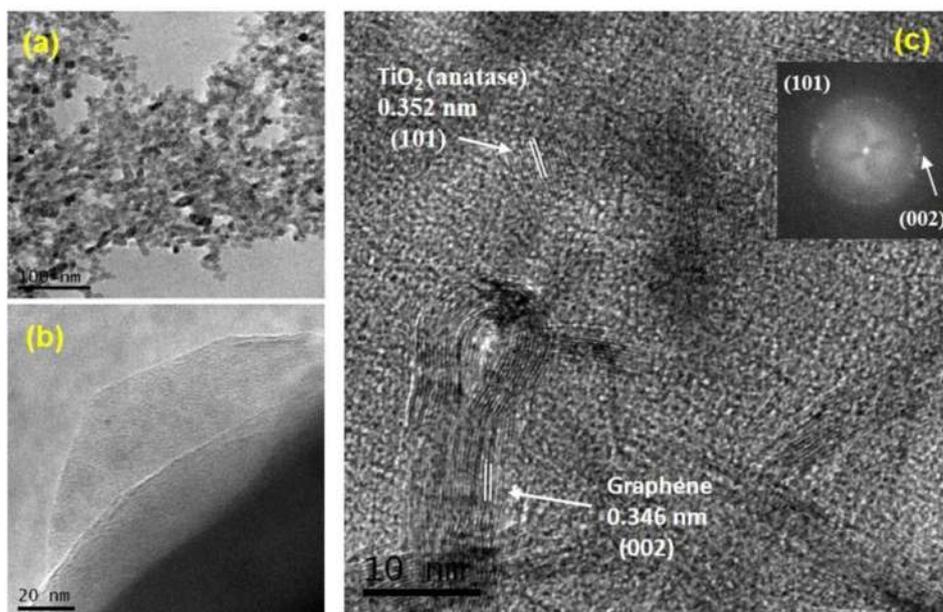


Figure 2. TEM images of (a) TiO₂ nanoparticles with 17 nm in length and 10 nm in width, (b) folded graphene flake and (c) graphene/TiO₂ nanocomposite and diffraction pattern FFT.

References

- [1] T. Lavanya, *et al*, *J. Alloys Compd.*, 2014.
- [2] W. Geng, H. Liu, and X. Yao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. 6025–6033, 2013.
- [3] B. Tang, H. *et al*, *Nanomaterials*, vol. 8, no. 2, p. 105, 2018.
- [4] X. Cai, *et al*, *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 13, 2018.
- [5] M. S. Adly & S. M. El-dafrawy, *Integr. Med. Res.*, no. x x, pp. 1–13, 2019.
- [6] H. I. Lee & S. Park, vol. 18, no. 9, pp. 6173–6179, 2018.

8.2 Participaciones en Congresos:

- Síntesis y Caracterización de nano-anatasa y grafeno, síntesis y caracterización de nanocompuestos de anatasa-grafeno (Presentación). 15° Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales. Morelia, Michoacán, México, 2018.
- Síntesis y Caracterización de partículas nanométricas de anatasa-titania y grafito-grafeno (Presentación). 1er Congreso de la D.E.S. “Ciencias Exactas Metalurgia y Materiales”, área: Metalurgia y Ciencias de los Materiales. Morelia, Michoacán, México, 2018.
- Síntesis y caracterización de precursores de compuesto anatasa-grafeno (Presentación). Eje 1: La investigación en las Ciencias Básicas, mesa 1. Ciencias Naturales y de Materiales, 13° Congreso Estatal de Ciencia, Tecnología e Innovación, 7° Encuentro de Jóvenes investigadores del Estado de Michoacán. Morelia, Michoacán, México, 2018.
- Synthesis and characterization of anatase-graphene nanocomposites for application in photocatalysis (Presentación). Nanostructured materials and nanotechnology: Synthesis, properties and theory symposium, XXVIII International Materials Research Congress, Cancún, Quintana Roo, Mexico, 2019.
- Flow directed assembly of graphene/anatase Nanocomposite thin films (Presentación). Nanostructured materials and nanotechnology: synthesis, properties and theory symposium, XXVIII International Materials Research Congress. Cancún, Quintana Roo, Mexico, 2019.
- Síntesis y Caracterización de Nanocompuesto Titania/Grafeno para aplicación en fotocatalisis (Cartel). Congreso Internacional de Energía 2019 (CIE 2019). Morelia, Michoacán, México, 2019.

-
- Nano estructura de nano compósitos de anatasa-titania/grafeno mediante microscopía electrónica de transmisión (Presentación). 16° Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales. Morelia, Michoacán, México, 2019.
 - Synthesis and Characterization of anatase-graphene nanocomposites for application in photocatalysis (Cartel). 1er Simposio de Materiales y 2do Coloquio de Investigación en Materiales. Morelia, Michoacán, México, 2019.
 - Electron microscopy characterization of graphene/TiO₂ nanocomposite for application in photocatalysis (Cartel). Microscopy and Microanalysis Virtual Meeting, 2020.