

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

LICENCIATURA EN TECNOLOGÍA

---

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES  
NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN GRAFENO Y TiO<sub>2</sub>.

---

TESIS

Para obtener el grado de  
Licenciado en Tecnología

*Presenta:*

LUIS ALFREDO AYALA FONSECA

*Director de tesis:*

DR. PEDRO SALAS CASTILLO

CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA

JURIQUILLA, Queretaro, 2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

### ***Agradecimientos personales***

Agradezco todo el apoyo y la confianza que han sido brindados por mis asesores el Dr. Pedro Salas Castillo, el Dr. Edgar Jiménez Cervantes Amieva y la Dra. Claramaría Rodríguez González durante el transcurso de este proyecto de tesis y la mayor parte de la carrera.

También cabe señalar el apoyo y las facilidades manifestadas por la Dra. Luz María López Marín, el Dr. Achim M. Loske Mehling y demás personal de los laboratorios de Nanobio-óptica y de Ondas de Choque del CFATA-UNAM en la etapa experimental de este proyecto.

De la misma forma agradezco a todos mis amigos, compañeros y en general a la comunidad de la UNAM campus Juriquilla por su tiempo, su apoyo, el profesionalismo y la solidaridad mostrada por cada uno de ellos.

De manera especial debo agradecer a mi familia, a mis padres, hermanos, abuelos y primos, pues han sido la base de mi formación y cada uno ha significado un aporte importante en mi vida, ayudando a encarar cada reto y dificultad que esta me ha presentado, pero también compartiendo y acompañando en los buenos tiempos.

“No man is an island, entire of itself; every man is a piece of the continent, a part of the main. If a clod be washed away by the sea, Europe is the less, as well as if a promontory were, as well as if a manor of thy friend's or of thine own were: any man's death diminishes me, because I am involved in mankind, and therefore never send to know for whom the bells tolls; it tolls for thee.”

JOHN DONNE

## ***Agradecimientos Técnicos***

Se agradece ampliamente al instituto de Neurobiología de la UNAM y en particular a la técnica titular de la unidad de microscopía María de Lourdes Palma Tirado, por su ayuda en la obtención de las micrografías TEM.

Al Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales del CFATA-UNAM, especialmente a la Dra. Beatriz Millán Malo por su apoyo en la realización de las caracterizaciones por difracción de rayos X y a la Dra. Genoveva Hernández Padrón por su apoyo con las técnicas espectroscópicas Raman y FTIR.

Al Centro de Geociencias, particularmente al Dr. Arturo Gómez Tuena y Manuel Albarrán Murillo por la ayuda y préstamo de equipos para la molienda del grafito precursor.

Un agradecimiento especialmente grande al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM campus Juriquilla y en particular a los laboratorios de Catálisis y Nanobio-óptica por permitirme emplear las instalaciones y equipos que hicieron posible el desarrollo de este proyecto.



# Índice

1	Introducción .....	6
1.1	Antecedentes .....	7
1.2	Justificación .....	8
2	Hipótesis.....	10
3	Objetivos .....	10
3.1	Objetivo general.....	10
3.2	Objetivos específicos .....	11
4	Marco Teórico.....	12
4.1	Grafeno .....	12
4.1.1	El carbono .....	12
4.1.2	Características del grafeno .....	14
4.1.3	Métodos de síntesis .....	16
4.1.4	Óxido de grafeno.....	19
4.1.5	Materiales Grafénicos y subestructuras.....	20
4.2	Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ).....	25
4.2.1	Síntesis sol-gel.....	27
4.3	Composite GO-TiO <sub>2</sub> .....	28
4.3.1	Método solvotermal.....	29
5	Metodología .....	31
5.1	Materiales y equipos .....	31
5.1.1	Equipos: Caracterización.....	32
5.2	Metodología para la síntesis de materiales .....	32
5.2.1	Precusores grafénicos.....	33
5.2.2	Composites GO-TiO <sub>2</sub> .....	36
5.2.3	Funcionalización: NGO-TiO <sub>2</sub> Coloidal.....	39
6	Resultados y discusión.....	40

6.1	Precursores grafénicos .....	40
6.1.1	Difracción de rayos X .....	40
6.1.2	Espectroscopía Raman .....	42
6.1.3	Espectroscopía FTIR.....	45
6.1.4	Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	47
6.2	Composite GO-TiO <sub>2</sub> .....	50
6.2.1	Difracción de rayos X .....	50
6.2.2	Espectroscopía Raman .....	52
6.2.3	Espectroscopía IR.....	54
6.2.4	Microscopía TEM .....	55
6.3	Funcionalización NGO-TiO <sub>2</sub> .....	56
6.3.1	Difracción de rayos X .....	56
6.3.2	Espectroscopía Raman .....	57
6.3.3	Espectroscopía IR.....	58
6.3.4	Microscopía TEM .....	59
6.4	Resultados adicionales: Nanocomposite GT3 .....	60
6.4.1	Variación de la relación en peso GO/TiO <sub>2</sub> (GT3A y GT3B).....	60
6.4.2	Pruebas de calcinación (GT3-400 y GT3-500) .....	61
6.4.3	Composite GO-TiO <sub>2</sub> (Crecimiento in situ).....	62
7	Conclusiones .....	63
8	Referencias.....	66

### **Abreviaturas utilizadas (orden de aparición)**

Gr	Grafito
GrO	Óxido de grafito
GO	Óxido de grafeno
NPs	Nanopartículas
rGO	Óxido de grafeno reducido
NGO	Óxido de grafeno fragmentado
GNSs	Nano láminas de grafeno
GNRs	Nanocintas de grafeno
GQDs	Puntos cuánticos de grafeno
CNT	Nanotubos de carbono
SWCNT	Nanotubos de carbono de pared sencilla
MWCNT	Nanotubos de carbono de pared múltiple
GT (1-6)	Composites de rGO y dióxido de titanio obtenidos por la ruta solvotermal
FS (I-VI)	Materiales obtenidos mediante los ensayos de fragmentación de GO
COLTIO	Coloide de dióxido de titanio obtenido mediante la técnica Sol-gel
MetOH	Metanol
DRX	Difracción de rayos X
TEM	Microscopía electrónica de transmisión

# 1 Introducción

La nanotecnología es una ciencia altamente multidisciplinaria, su relevancia en la actualidad se debe en gran parte al desarrollo de numerosas tecnologías de interés en diversas áreas del conocimiento, como la medicina, la química, la biología, la física y la ingeniería. El objeto de esta disciplina es el diseño, obtención y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales, así como el estudio dentro de la ciencia básica, de las propiedades electrónicas, fisicoquímicas, mecánicas y ópticas emergentes de estos materiales, y los fenómenos que rigen las características de la materia a escala nanométrica. En esta escala (1-100 nm), se presentan diversos efectos cuánticos los cuales determinan el comportamiento de la materia, modificando así, propiedades tales como su conductividad eléctrica, reactividad química, fluorescencia y absorbancia en función del tamaño de las estructuras. [1-5]

A la par con los avances de la nanotecnología, han sido descubiertas nuevas estructuras alotrópicas del carbono que han llamado la atención de la comunidad científica, debido a sus propiedades únicas y sus potenciales aplicaciones. Entre estos alótropos se encuentran los fullerenos (1985), los nanotubos de carbono (1991) y el grafeno (2004), siendo este último uno de los materiales más estudiados actualmente [2]. El grafeno, considerado el primer material bidimensional que logró ser sintetizado, ha obtenido el interés de un gran número de grupos de investigación en todo el mundo, por poseer propiedades tales como una alta transmitancia óptica, gran superficie específica, alta movilidad de portadores de carga y propiedades mecánicas igualmente destacables [3,4].

En los últimos años se ha reportado ampliamente, que las propiedades electrónicas, ópticas y biológicas del grafeno, pueden variar en función no únicamente de su número de capas, sino también de sus dimensiones laterales, obteniéndose así una nueva clasificación de materiales nanoestructurados basados en grafeno, entre los que se encuentran las nanocintas (nanoribbons), nanoláminas (nanosheets) y los puntos cuánticos de grafeno (GQDs), los cuales conservan gran parte de las propiedades interesantes que caracterizan al grafeno, a la vez que presentan propiedades emergentes o la posibilidad de modular las ya existentes [5,6].

Por otro lado, el TiO<sub>2</sub> es un material altamente estudiado en procesos de oxidación avanzada, con aplicaciones en el tratamiento de contaminantes mediante degradación fotocatalítica y en el diseño de dispositivos optoelectrónicos como es el caso de las celdas solares de tipo Gratzel (DSSC), en las que éste representa uno de los semiconductores más utilizados actualmente [7,8]. El TiO<sub>2</sub> es un material semiconductor fotocatalítico que posee una banda prohibida (Band Gap) de aproximadamente 3.2 eV, lo que le permite ser excitado con luz ultravioleta A, la cual puede ser aportada por la luz solar. Sin embargo, la rápida recombinación de los pares electrón-hueco generados en las nanopartículas (NPs) de TiO<sub>2</sub> resulta en una eficiencia cuántica baja y una reducción de la actividad fotocatalítica [7]. En la última década, varias estrategias se han desarrollado para reprimir la recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados en TiO<sub>2</sub>. El acoplamiento de TiO<sub>2</sub> con otros semiconductores u otros materiales para formar compuestos nano-estructurados ha sido un método eficaz para reducir la tasa de recombinación de los pares electrón-hueco [9].

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de un material nanoestructurado (nanocomposite), compuesto por láminas de óxido de grafeno funcionalizadas con nanopartículas de dióxido de titanio, así como una serie de ensayos para la fragmentación del óxido de grafeno a partir de una ruta alternativa de corte oxidativo asistido por ultrasonido, el análisis de las condiciones de síntesis en la estructura y morfología del nanocomposite y el efecto de las propiedades emergentes del óxido de grafeno dependientes del tamaño.

## 1.1 Antecedentes

El dióxido de titanio es conocido principalmente por ser un semiconductor ideal para ser utilizado como fotocatalizador, esto debido a propiedades tales como no ser tóxico, tener inercia química y biológica, poseer una gran estabilidad ante la corrosión fotoquímica y química, ser de bajo costo debido a su abundancia, así como resultar amigable al ambiente, razón por la que es altamente empleado en tratamientos de purificación de agua y aire [10]. El grafeno por otro lado es un material que posee una conductividad eléctrica excelente, alta superficie específica, estructura flexible y excepcional transparencia, las propiedades estructurales y electrónicas del grafeno son inusuales y es posible modificarlas externamente, mediante el control de sus dimensiones o la funcionalización de su superficie, resultando

conveniente para usarse como material de soporte. Numerosos informes indican que la funcionalización del grafeno con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, resulta ser una estrategia efectiva para atenuar las limitaciones intrínsecas del dióxido de titanio y conducir a una eficiente separación electrón-hueco y mejorar las propiedades electrónicas y fotocatalíticas del TiO<sub>2</sub> [11-16].

Uno de los principales retos que presenta la síntesis de este nanocomposite es la dificultad para alcanzar altos rendimientos y calidad en la obtención de hojas de grafeno y su posterior fragmentación, ya que muchas rutas de síntesis están limitadas por la complejidad de los procesos y sus altos costos [17]. La mayoría de los métodos que siguen una aproximación «bottom-up» requieren de equipos sofisticados y una instrumentación compleja, razones por las que se suele recurrir a los métodos de síntesis enfocados en la aproximación «top-down», con las ventajas de ser procesos altamente escalables y partir de precursores de bajo costo. En los últimos años, varios métodos de síntesis han sido desarrollados como alternativas eficientes en la obtención de éste y otros materiales compuestos, sin embargo, entre las desventajas de muchos de estos procesos, se encuentra la necesidad de realizar tratamientos posteriores para la eliminación de residuos producto de las reacciones de síntesis [18].

## 1.2 Justificación

La creciente preocupación por la contaminación global y el cambio climático, debido al consumo de hidrocarburos no renovables como combustibles y materias primas químicas, hace del desarrollo de tecnologías ecológicas para la reducción de contaminantes y fuentes de energía sustentables, el núcleo de gran parte de la investigación en la ciencia e ingeniería de materiales. El estado actual del conocimiento sobre el papel del grafeno en materiales compuestos es aún insuficiente y resulta imperativo comprender los mecanismos de interacción entre el grafeno y materiales como los semiconductores inorgánicos. El estudio detallado y la optimización de las características relacionadas con la interfaz de estos compuestos sigue siendo muy importante para obtener de forma eficiente fotocatalizadores dirigidos a una eventual comercialización.

La accesibilidad de los precursores del nanocomposite grafeno-TiO<sub>2</sub>, sus potenciales aplicaciones, así como las dificultades que presentan los procesos actuales para su obtención, tornan importante el estudio de metodologías que resulten altamente escalables y eficientes en la optimización de sus características mediante el control de los mecanismos de reacción.

El método solvotermal es una de las alternativas de síntesis que representa menor complejidad técnica y uno de los procesos más fácilmente escalables. Esto sin limitar el control del proceso, ya que permite modificar fácilmente diversos parámetros en la síntesis, a partir de los cuales controlar la morfología, el tamaño y la distribución de las nanopartículas. Características como tamaño de nanopartícula, la distribución, la superficie específica y la estructura cristalina son parámetros fundamentales para la catálisis y la fotoactividad en general del TiO<sub>2</sub>, ya que afectan directamente el número de sitios activos y sus propiedades electrónicas. Menores tamaños de nanopartícula se traducen en que la energía superficial y el número de sitios activos incrementa, aumentando también la velocidad de transferencia de los portadores de carga superficiales [19-22].

Por lo que la determinación de las condiciones óptimas del proceso de síntesis del composite GO-TiO<sub>2</sub>, desde un enfoque morfológico y estructural, resultan un tema de estudio particularmente importante. En este trabajo se plantea realizar dicho estudio en el laboratorio de Catálisis del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, el cual contribuirá a la investigación y desarrollo de aplicaciones tecnológicas para este material.

## 2 Hipótesis

En el diseño de un material nanoestructurado compuesto de NPs de TiO<sub>2</sub> incorporadas sobre nanoláminas de óxido de grafeno (NGO), se considera que el acoplamiento ocurre a través de sustituciones e interacciones generadas entre las NPs y los grupos funcionales (COOH, C=O, COC y COH) presentes en la superficie y bordes de las nanoláminas. La síntesis del composite NGO-TiO<sub>2</sub> y el control de características morfológicas y estructurales como el tamaño, la fase cristalina y la dispersión de las NPs de TiO<sub>2</sub> sobre el NGO, es posible a partir de la obtención de nanoláminas mediante un proceso de fragmentación por corte oxidativo de GO, basado en la implementación de una sonda de ultrasonido y el uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante, y del acondicionamiento de los parámetros de síntesis (temperatura, concentración del medio solvente, tiempo de reacción, proporción entre precursores y pH) en un proceso de funcionalización por vía solvotermal.

## 3 Objetivos

### 3.1 Objetivo general

Llevar a cabo la síntesis y caracterización de nanocomposites basados en la funcionalización de óxido de grafeno (GO) con nanopartículas de dióxido de titanio mediante dos rutas, una de crecimiento in-situ y otra de acoplamiento a partir de una suspensión coloidal de NPs de TiO<sub>2</sub> previamente obtenida en el laboratorio (COLTIO), de forma paralela, realizar una serie de ensayos para la fragmentación de las láminas de óxido de grafeno mediante una ruta alternativa de corte oxidativo asistido por ultrasonido. Ambos procesos con el fin de establecer las condiciones óptimas para la obtención del composite GO-TiO<sub>2</sub> desde el punto de vista de sus características morfológicas y estructurales, y determinar el efecto que tiene la miniaturización del GO en sus propiedades intrínsecas tales como su estabilidad en dispersión, así como en el proceso de funcionalización y en las características estructurales del nanocomposite.

### 3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar óxido de grafito a partir del método de oxidación química modificada de Hummers.
- Obtener óxido de grafeno por medio de la exfoliación física del óxido de grafito, a través de un proceso de tratamiento ultrasónico.
- Caracterizar los precursores grafénicos, así como del coloide COLTIO para las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, mediante técnicas de espectroscopía óptica, microscopías electrónicas de transmisión (TEM), y difracción de rayos X (DRX).
- Fragmentar las láminas de óxido de grafeno mediante una ruta de corte oxidativo asistido por ultrasonido, utilizando peróxido de hidrogeno como agente oxidante.
- Caracterizar los materiales obtenidos en los ensayos de fragmentación mediante microscopía TEM, espectroscopía Raman y espectroscopía IR.
- Sintetizar el composite GO-TiO<sub>2</sub> por medio del crecimiento in-situ de las nanopartículas sobre las láminas de GO
- Llevar a cabo la síntesis del composite GO-TiO<sub>2</sub>, mediante el acoplamiento de las NPs de TiO<sub>2</sub> a partir del coloide COLTIO sobre la superficie del GO.
- Determinar las condiciones óptimas del proceso de funcionalización solvotermal del composite GO-TiO<sub>2</sub>, a partir de la variación de condiciones de temperatura y medio solvente y de la caracterización de los materiales mediante microscopía TEM, DRX y espectroscopías Raman e IR.
- Sintetizar el composite NGO-TiO<sub>2</sub> utilizando el material obtenido mediante la fragmentación (NGO) y las condiciones determinadas previamente como óptimas para el proceso solvotermal de síntesis.
- Caracterizar los efectos en las características morfológicas y estructurales, de la reducción de dimensiones laterales del GO en el composite NGO-TiO<sub>2</sub>, por medio de microscopía TEM, DRX y espectroscopías Raman e IR.

## 4 Marco Teórico

### 4.1 Grafeno

#### 4.1.1 El carbono

La estructura del grafeno solo se puede entender a partir de las características intrínsecas del carbono, este elemento no metálico posee el número atómico 6, pertenece al grupo 14 o IV A dentro de la tabla periódica y cuenta con cuatro valencias, este carácter tetravalente es una de las razones por las cuales se encuentra en la naturaleza en una gran cantidad de formas y compuestos, llegando al grado de ser la piedra angular de toda la química orgánica. La capacidad para conformar una amplia gama de compuestos, así como diversas configuraciones alotrópicas, es también resultado de las diferentes hibridaciones que los átomos de carbono pueden adoptar. [23]

Mientras que el comportamiento normal de los enlaces en la teoría de orbitales moleculares se basa en la formación de uniones enlace-antienlace entre orbitales del mismo tipo, las interacciones entre átomos de carbono y con algunos otros elementos, difiere en muchos de los casos. Su configuración electrónica ( $1s^2, 2s^2, 2p^1_x, 2p^1_y$ ) y una reducida diferencia en la energía entre los orbitales s y p del nivel dos, dan origen a los tres tipos diferentes de dominios híbridos presentados en la Figura 4.1 y que se conocen como orbitales  $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ . [24]

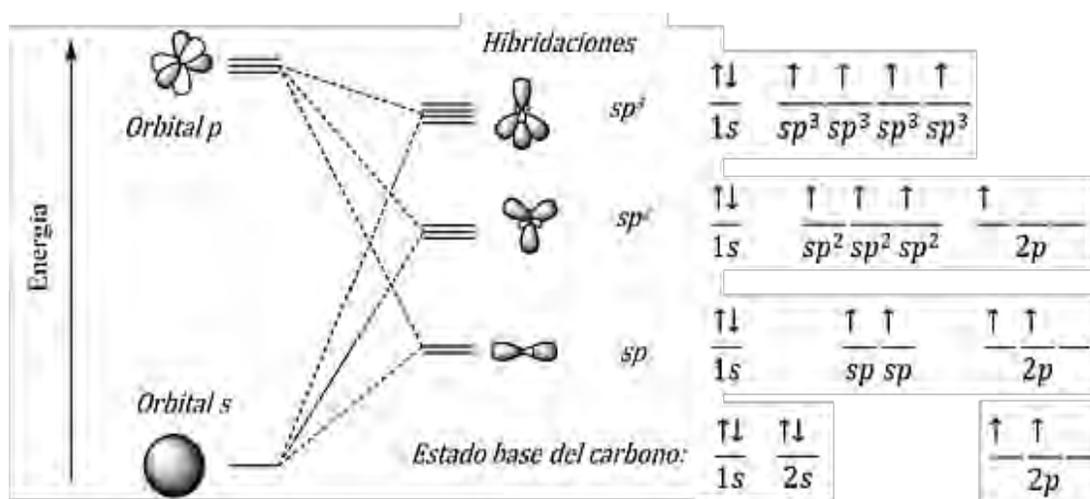


Fig. 4.1 Diagrama de hibridaciones del átomo de carbono. [Adaptada de Aniruddha Mukherji, 2016]

El término hibridación, hace referencia a la combinación de orbitales atómicos diferentes, aunque con niveles de energía cercanos como ocurre en el caso del carbono. En el caso de la hibridación  $sp^3$ , esta ocurre cuando el orbital 2s y los tres orbitales 2p se combinan generando así cuatro orbitales híbridos con la misma energía donde dicha energía será en consecuencia menor a la que tendrían originalmente los orbitales 2p. De la misma forma la hibridación  $sp^2$  se debe a la unión del orbital 2s con dos de los orbitales 2p, lo cual resulta en tres orbitales híbridos de igual energía y un orbital p sin hibridar, mientras que la hibridación  $sp$  surge de la unión del orbital 2s con uno de los orbitales 2p generando un solo orbital híbrido  $sp$  y manteniendo dos orbitales 2p sin hibridación. [25]

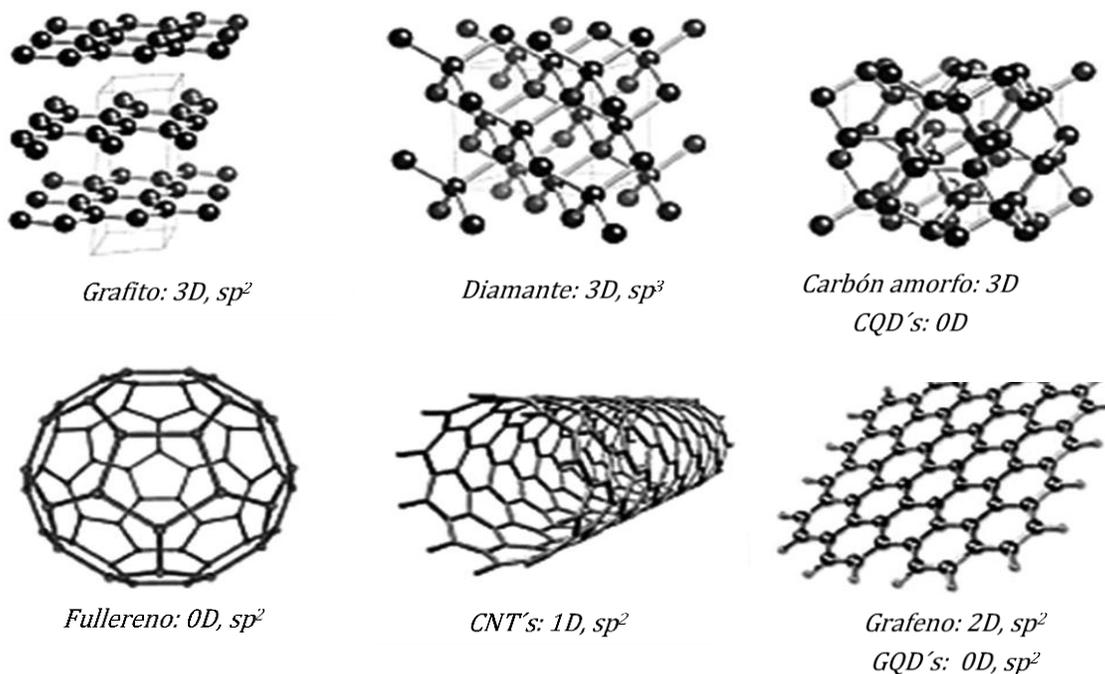
#### ***4.1.1.1 Alótropos del carbono***

Se conoce como alótropos a las distintas configuraciones que pueden adquirir los átomos de un elemento determinado. Las hibridaciones presentadas por el carbono permiten a este elemento conformar diversas estructuras alotrópicas como las que se observan en la Figura 4.2, las cuales poseen características tanto físicas como químicas muy diferentes. El diamante y el grafito son dos de los alótropos más conocidos del carbono, esto debido a ser los más fáciles de encontrar en la naturaleza y ser los únicos identificados hasta la primera mitad de la década de los 80's. [26]

En el año de 1985 se descubrió el primer material alótropo del carbono que se puede clasificar como nanométrico, el fullereno  $C_{60}$  nombrado en honor del arquitecto Buckminster Fuller debido a la similitud entre la estructura de este material con un domo geodésico de su creación; dicho hallazgo brindaría a sus descubridores Harold Kroto, Robert Curl y Richard Smalley el premio Nobel de química en 1996. De forma posterior distintos materiales nanométricos alótropos del carbono con diferente dimensionalidad serían descubiertos, como los nanotubos de carbono (CNT) en 1991 por el físico japonés Sumio Iijima, y más recientemente los puntos cuánticos de carbono (CQD's) y el grafeno, descubiertos en el año 2004.

El grafeno fue un hallazgo de Andrei Geim y Konstantin Novoselov por el cual se otorgó el premio Nobel de química en 2010 a su grupo de trabajo, generando desde su descubrimiento

gran interés en la comunidad científica por un gran número de características singulares, así como ser considerado el primer material o cristal bidimensional encontrado. [27]



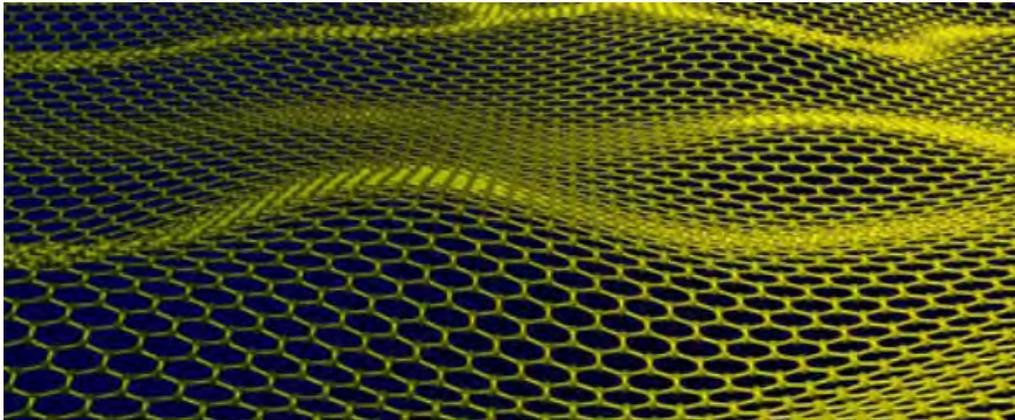
**Fig. 4.2** Diferentes formas alotrópicas del carbono, dimensionalidad y tipo de hibridación. [Adaptada de M. Janani, 2015, J. Mater. Chem. A]

Cabe destacar que existen diversas subcategorías de estos alótropos nanométricos tales como los nanotubos multicapa (MWCNT) y de capa sencilla (SWCNT) que han sido descubiertas desde entonces, sin embargo, se considera que gran parte de estos tienen al grafeno como estructura base. Entre estas estructuras encontramos también los puntos cuánticos (GQD's), nanocintas y nanoláminas de grafeno, de las que se hablará más adelante.

#### 4.1.2 Características del grafeno

Como se describió en la sección anterior, el grafeno es uno de los alótropos del carbono que ha causado mayor interés en la última década, debido a un gran conjunto de propiedades exóticas y funcionales. El grafeno se caracteriza por su estructura cristalina considerada bidimensionalidad, la cual se describe como una lámina de un átomo de espesor que se conforma por una red de carbonos dispuestos en un patrón hexagonal descrito como “panal de abeja” (honeycomb). Los primeros trabajos académicos dedicados a este material

calificaban al grafeno como una estructura puramente teórica, ya que el ordenamiento de largo alcance de una estructura cristalina 2D como esta, sería termodinámicamente inestable de manera forzosa, posteriormente se descubriría que ciertas ondulaciones o relieves en la topología de la red le brindarían dicha estabilidad (Fig. 4.3). En esta configuración los átomos de carbono presentan una hibridación  $sp^2$  a partir de la cual cada uno se encuentra fuertemente enlazado a otros tres átomos dentro del plano por medio de sus orbitales hibridados, mientras que los orbitales restantes  $p$  del carbono perpendiculares al plano de la red de átomos, generan enlaces de tipo  $\pi$  que proveen al material de interacciones fuera del plano, tales como los enlaces carbono-carbono entre átomos de dos láminas diferentes y que resultan extremadamente débiles en comparación con los enlaces carbono-carbono dentro de la red. [29-31]



**Figura 4.3 Boceto de la estructura tridimensional del grafeno, la red de carbonos presenta una topología irregular con ondulaciones que responden a condiciones de estabilidad. [Ilustración de Korea Electrotechnology Research Institute]**

Además de la alta área superficial específica ( $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que resulta inherente a la estructura del grafeno y que lo convierte en un material ideal para ser utilizado como matriz de soporte para nanopartículas en el diseño de composites, el grafeno cuenta con diversas características destacables que lo vuelven de interés para el campo de la optoelectrónica como un material con gran potencial para el desarrollo de dispositivos tales como celdas solares, fotocatalizadores y sensores ópticos, entre otros. En esta área resultan principalmente relevantes su elevada transparencia óptica, que corresponde a una absorción del 2.3%; una particularmente alta movilidad de portadores de carga, la cual es ocasionada por la inusual

intersección puntual de las bandas de valencia y conducción de este material (Fig. 4.4), y por una especial interacción que los portadores de carga en el grafeno tienen con la estructura y geometría de su red, al menos de manera teórica, el comportamiento de estos portadores de carga es descrito como el de “fermiones de Dirac sin masa”, partículas relativistas que se mueven dentro de la red a velocidades de alrededor de  $2 \times 10^5$  cm<sup>2</sup>/(V\*s), logrando además el transporte de densidades de carga de aproximadamente  $10^9$  A/cm<sup>2</sup> a temperatura ambiente; estas características de transporte únicas se traducen en una excelente conductividad eléctrica y térmica (3000 a 5000 W/(K\*m)), que además de potenciales aplicaciones en ingeniería, óptica y electrónica, han generado también gran expectativa en el campo de la física cuántica. Adicionalmente el grafeno cuenta con una gran capacidad de adsorción, y buena estabilidad química además de propiedades mecánicas interesantes (módulo de Young de 1 TPa y una rigidez de 340 N/m para un espesor efectivo de 0.335 nm). [32-35]

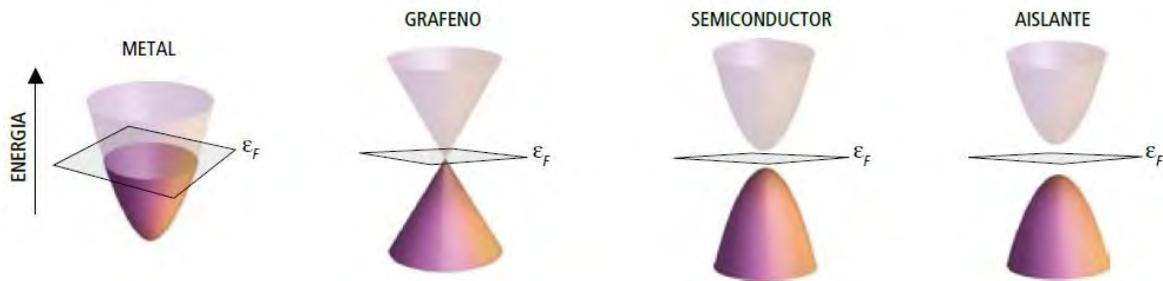


Figura 4.4 De acuerdo con la teoría de bandas el carácter conductor, semiconductor o aislante de un material está definido por la posición del nivel de Fermi ( $\epsilon_f$ ) y su estructura de bandas, las bandas de valencia (menor energía) y conducción (mayor energía) en el grafeno, describen un comportamiento que lo sitúa entre un metal y un semiconductor. [Adaptada de: investigación y ciencia, 408, 2010]

### 4.1.3 Métodos de síntesis

Desde su descubrimiento, gran parte de la investigación dedicada a este material se ha enfocado en encontrar métodos eficientes para la obtención de láminas de buena calidad a gran escala. En la actualidad existe una gran cantidad de técnicas y procesos que han sido desarrollados con este propósito, presentándose entre estos diferentes ventajas y desventajas respecto a su facilidad, la calidad de los productos obtenidos y la escalabilidad de los

procesos, las cuales deben ser tomadas en consideración de acuerdo con la aplicación o fin específico que se esté buscando.

La calidad de las láminas de grafeno está determinada principalmente por la cantidad de defectos en su estructura y el número de capas o láminas apiladas que son obtenidas a partir del proceso de síntesis. La dificultad de obtener láminas de forma aislada, debido a las fuertes interacciones de tipo Van der Waals presentes entre ellas, así como la importancia que el número de láminas tiene sobre las características del grafeno, dan lugar a que los materiales obtenidos a partir de los diferentes procesos de síntesis sean clasificados frecuentemente como monocapa, bicapa o de pocas capas (few layer: 3-10 capas). Las diferentes técnicas de síntesis del grafeno, al igual que con los demás materiales nanométricos, suelen clasificarse dentro de dos estrategias conocidas como bottom-up (abajo hacia arriba) y top-down (arriba hacia abajo), las cuales consisten respectivamente en la obtención de las nanoestructuras o nanomateriales a partir de sus componentes moleculares mediante procesos de auto ensamblaje o en la producción de estos mismos a partir de la miniaturización de precursores de una escala mayor por medio de proceso de fragmentación o degradación.

Entre las técnicas más conocidas y cuya implementación es predominante hoy en día se encuentran la exfoliación mecánica del grafito, conocida por ser la técnica empleada por Novoselov y Geim para la obtención de las primeras láminas aisladas de grafeno que hayan sido reportadas y que a pesar de no ser escalable permite la obtención de láminas perfectas útiles para su estudio; la deposición química en fase vapor o CVD por sus siglas en inglés, la cual es ampliamente utilizada a nivel industrial y que permite obtener a gran escala áreas extensas del material, en películas uniformes con grosor de hasta unas pocas capas, aunque no permite obtener materiales monocapa de forma eficiente y suele requerir de emplear altas temperaturas o procesos más complejos; y la síntesis y posterior reducción de óxido de grafeno la cual se describirá más adelante. Cabe señalar que las dos últimas, son actualmente ejemplos relevantes a nivel industrial de las diferentes ventajas que tienen las estrategias Bottom-up y Top-down. [33-37,39]

### 4.1.3.1 Síntesis y reducción de óxido de grafeno

La obtención de grafeno a partir de la síntesis y reducción de óxido de grafeno es una técnica fisicoquímica muy popular debido a su escalabilidad, permitiendo obtener grandes volúmenes de este material, incluyendo productos monocapa con una eficiencia alta, sin embargo, la calidad de las láminas obtenidas se ve afectada por la generación de defectos dentro de la red cristalina que resulta inherente al proceso. Al igual que otras metodologías del enfoque Top-down presenta la ventaja de poder partir de precursores abundantes y de bajo costo como el grafito. [40]

El proceso se puede dividir en tres etapas como se muestra en la Figura 4.5. La primera etapa consiste en llevar a cabo la oxidación de un precursor grafitico mediante un proceso químico como el método de Hummers descrito más adelante, esto con el propósito de introducir grupos oxigenados entre las láminas de grafeno que conforman el grafito aumentando la distancia entre estas, disminuyendo su interacción y la energía que lleva a su apilamiento, a la vez que las láminas adquieren un carácter hidrofílico. En una segunda etapa se aprovechan las características obtenidas por la oxidación para facilitar la exfoliación del óxido de grafito en láminas de óxido de grafeno, normalmente mediante un proceso de sonicación en fase acuosa

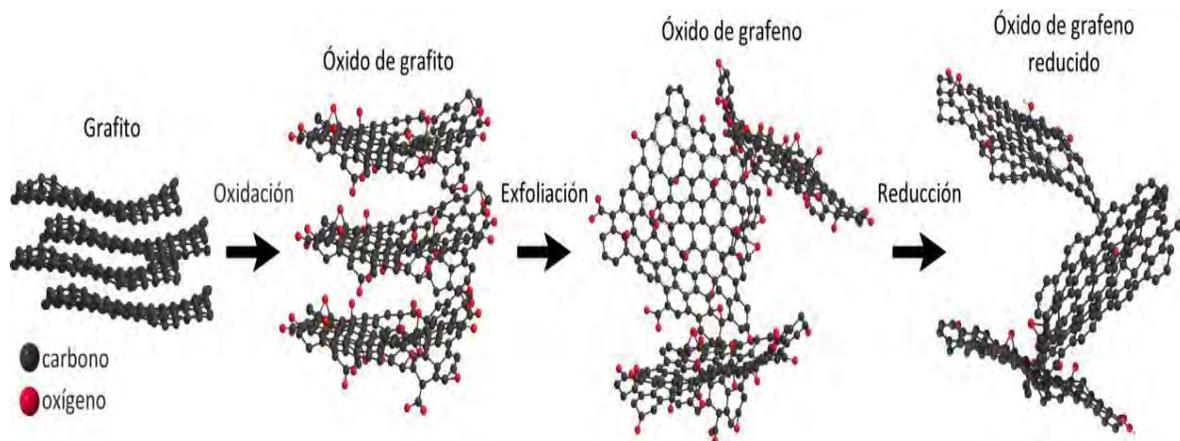


Figura 4.5 Proceso de obtención del óxido de grafeno reducido, oxidación de grafito, exfoliación, reducción de óxido de grafeno. [Adaptada de E. J. C. Amieva, 2016, Tesis doctoral]

Por último, se lleva a cabo la reducción química del óxido de grafeno en donde se puede utilizar una gran variedad de agentes reductores, en esta etapa es posible también llevar a cabo procesos de funcionalización para la obtención de composites, aprovechando las interacciones electrostáticas que se pueden generar entre los grupos oxigenados en la superficie del óxido de grafeno y especies polares o con carga, así como procesos de miniaturización como el corte oxidativo para la obtención de GQDs y nanoláminas. El material obtenido mediante esta técnica y otras similares se suele denominar óxido de grafeno reducido (rGO) debido a la dificultad de retirar algunos de los grupos que se forman durante el proceso de oxidación y se considera como un derivado químico del grafeno.

#### *4.1.4 Óxido de grafeno*

En el óxido de grafeno, la red de carbonos que conforma la estructura (dominios  $sp^2$ ), se ve alterada debido a que las láminas de GO se encuentran altamente funcionalizadas con diversos grupos oxigenados como epóxido, carboxilo, hidroxilo y carbonilo. Como se muestra en la Figura 4.6, los planos basales se encuentran principalmente decorados con grupos epóxido e hidroxilo, los cuales brindan al GO la posibilidad de generar enlaces fuertes de tipo electrostático, además de los puentes de hidrogeno e interacciones de tipo Van der Waals, mientras que los bordes se encuentran especialmente funcionalizados con grupos carboxilo que dotan al material de estabilidad coloidal y una carga superficial negativa que es dependiente del pH. [40]

En consecuencia, las láminas de óxido de grafeno se encuentran parcialmente formadas por átomos de carbono con hibridaciones  $sp^3$  enlazados de manera tetraedral en contraposición a las láminas de grafeno que idealmente consisten solo de enlaces trigonales entre dominios  $sp^2$ . Diversos grupos han reportado que múltiples regiones de la estructura honeycomb del grafeno se conservan en el GO por lo que éste se describe como una distribución aleatoria entre regiones funcionalizadas con grupos oxigenados y regiones no oxidadas que mantienen su hibridación  $sp^2$ . [41-43]

Como se mencionó anteriormente, las propiedades eléctricas y electrónicas del grafeno como son su excelente conductividad y una alta movilidad y concentración de portadores de carga, dependen en gran medida de la conjugación de enlaces  $\pi$  que resulta de su estructura y del ordenamiento de largo alcance que ésta representa, por lo que las modificaciones causadas en la estructura electrónica de las láminas de óxido de grafeno afectan de manera considerable estas propiedades, llegando a presentar una resistencia de lámina de  $10^{12} \Omega/\text{sq}$ . [44,45]

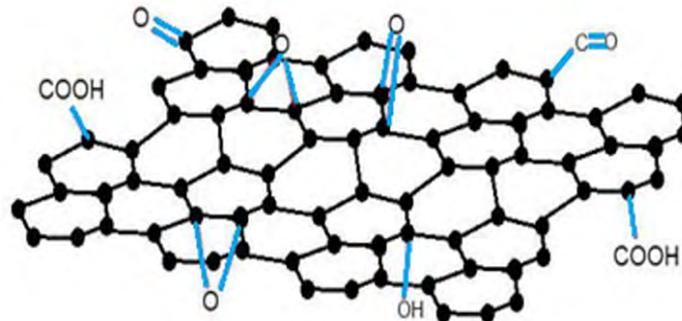


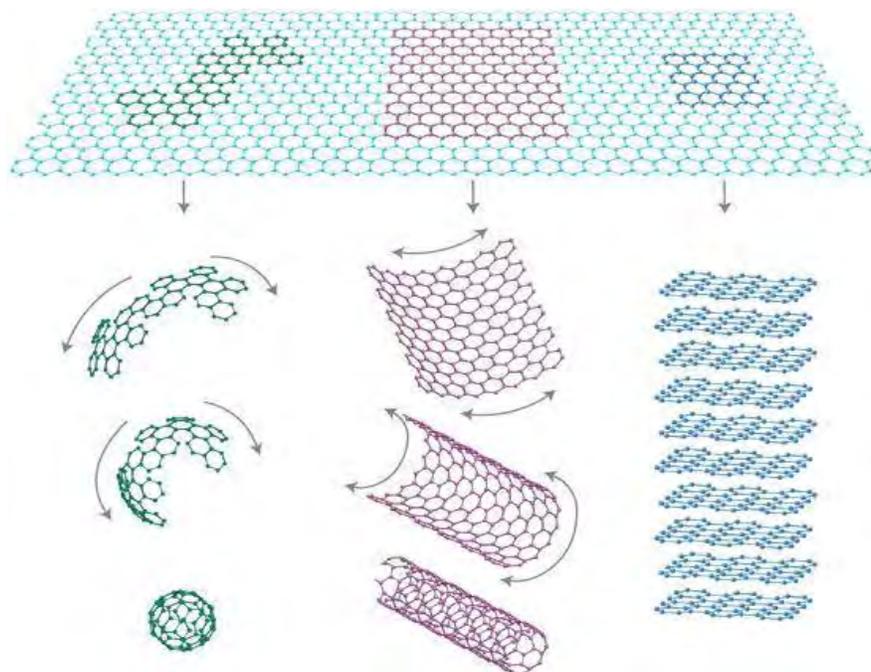
Figura 4.6 Estructura esquematizada del GO, lamina de carbono decorada principalmente por grupos carboxilo y carbonilo en los bordes y epóxido e hidroxilo en los planos basales.

#### 4.1.5 Materiales Grafénicos y subestructuras

Desde su descubrimiento, se volvió innegable el hecho de que la estructura bidimensional del grafeno funcionaba como material de construcción para la estructura en tres dimensiones del resto de alótropos del carbono con hibridación  $sp^2$  conocidos hasta entonces, en la Figura 4.7 se observa que materiales de diferente dimensionalidad como el buckminsterfullereno 0D, los nanotubos de carbono 1D y el grafito 3D, pueden derivarse a partir de la estructura del grafeno.

De la misma manera se comprobó casi de forma inmediata la dependencia directa entre las propiedades del grafeno y el número de capas apiladas, sin embargo, hasta años recientes se encontró que dichas características dependían también en gran medida del tamaño planar o dimensiones laterales de las láminas debido a lo que se conoce como efectos de confinamiento y de borde. Debido al descubrimiento de propiedades emergentes a partir de la miniaturización del grafeno, así como a la alta sensibilidad que presentan las propiedades

eléctricas y ópticas de este material respecto a variaciones en sus dimensiones y geometría, surgió una nueva serie de materiales derivados de la estructura del grafeno con características específicas bien definidas, entre las que se destacan las nanoláminas, nanocintas con una dirección de mayor longitud o crecimiento preferencial y los GQDs.



**Figura 4.7. Ilustración esquemática del grafeno como una estructura base para la construcción de los diferentes alótropos del carbono con hibridación  $sp^2$ : fullereno  $C_{60}$  (buckyball) con estructura 0D, nanotubos de carbono (CNTs) con estructura 1D y grafito con una estructura de dimensionalidad 3D. [Adaptada de Nature materials, 2007, ISSN 1476-4660]**

Todos estos materiales resultan de interés ya que conservan la mayor parte de las propiedades físicas y químicas del grafeno, a la vez que nuevas propiedades emergentes y la posibilidad de ajustar algunas de las ya presentes, lo que posibilita la implementación de este material en aplicaciones en diversas áreas, siendo uno de los ejemplos más claros el de la electrónica, para la cual resulta inconveniente el bandgap cero del grafeno ya que limita las potenciales aplicaciones que el resto de sus características representan, sin embargo, tanto la obtención de GQDs como de rGO, son estrategias a partir de las cuales se logra generar un espaciamiento entre sus bandas electrónicas funcionando así como semiconductores y que han permitido el diseño de dispositivos electrónicos basados en estos materiales.

#### ***4.1.5.1 Puntos cuánticos de grafeno (GQDs)***

El término punto cuántico (Quantum Dot), es utilizado para referirse a un subgrupo de nanoestructuras cero-dimensionales o 0D, las cuales se caracterizan por exhibir fenómenos de confinamiento cuántico, consistente en la discretización de los niveles de energía que resulta de llevar el tamaño de una nanopartícula a una escala cercana al radio de Bohr del material, lo cual tiene como consecuencia que los electrones tengan ajustes en su energía directamente relacionados con el tamaño, modificando también su bandgap. Generalmente se asocia este término a nanopartículas de semiconductores cristalinos con tamaños entre 1 y 25 nm caracterizados por presentar fotoluminiscencia con longitud de onda dependiente del tamaño, sin embargo, como se señaló previamente la definición contempla un conjunto de materiales mucho más amplio. [46]

Para el caso de los puntos cuánticos de grafeno (GQDs), el efecto de confinamiento cuántico se presenta en láminas con dimensiones laterales en el rango de 1 a 100 nm, para las cuales se mantienen inalteradas tanto la red de dominios hibridados  $sp^2$  como la nube de electrones  $\pi$  asociadas a su estructura, sin embargo, a diferencia del grafeno los GQDs muestran una constante dieléctrica mayor a cero causada por el surgimiento de fuertes interacciones entre portadores de carga y la discretización de sus niveles de energía, lo cual conlleva la generación de una brecha de banda prohibida o “bandgap”.

Como en los puntos cuánticos convencionales, el bandgap de los GQDs resulta dependiente del tamaño y la geometría de la estructura, así como de la proporción de dominios  $sp^2$ - $sp^3$  y de la cantidad de grupos oxigenados para el caso de puntos cuánticos obtenidos a partir de GO y rGO. Los GQDs son una alternativa sumamente atractiva considerando la complejidad de los procesos de síntesis, los elevados costos, la alta toxicidad y la incompatibilidad biológica, que presentan los puntos cuánticos convencionales. [47, 50]

#### ***4.1.5.2 Nanoláminas de grafeno y GO (GNSs)***

El efecto de la reducción de dimensiones laterales sobre las propiedades de los materiales grafénicos a una escala menor a los 100 nm y a la aparición del efecto de confinamiento

cuántico, se puede observar principalmente en láminas de grafeno oxidado y rGO obtenido a partir de ciertos reductores como la hidracina.

Como se señaló anteriormente, el GO muestra entre sus características una buena estabilidad coloidal presentando además la capacidad de dispersar en agua otros materiales grafénicos como rGO y CNT, esto es debido en parte a que existen regiones funcionalizadas y sin funcionalizar dentro de la red, las cuales actúan como regiones hidrófobas e hidrófilas respectivamente, así como a las repulsiones electrostáticas que se presentan entre los grupos carboxilo presentes en los bordes de las láminas de GO. Razón por la cual, la estabilidad en dispersión de estos materiales se puede modificar a partir del incremento de grupos carboxilo que resulta inherente a la fragmentación de las láminas mediante metodologías Top-down como el corte oxidativo.

Otro efecto de la miniaturización en láminas de óxido de grafeno es el aumento en la fluorescencia, la cual a diferencia de los puntos cuánticos no es una consecuencia del confinamiento cuántico, si no de transiciones electrónicas que ocurren entre los dominios  $sp^2$  de las regiones sin oxidar y los grupos oxigenados cercanos, habiendo una principal contribución de los grupos carboxilo COOH cuya presencia aumenta ante la generación de nuevos bordes. [5, 48,49]

#### ***4.1.5.3 Fragmentación por corte oxidativo***

Para la obtención de nanoláminas y GQDs se presentan nuevamente múltiples rutas de síntesis, la metodología planteada en este trabajo para la obtención de los precursores grafénicos GO y NGO de los nanocomposites, consiste en técnicas pertenecientes al enfoque Top-down. Además de las ventajas antes mencionadas para este enfoque, en el caso de los materiales grafénicos las rutas ascendentes o de auto-ensamblaje muestran el inconveniente de producir materiales de capa múltiple, con propiedades inferiores a las de tipo descendente. En la tabla 4.1 se presenta una lista que contiene algunas de las técnicas Top-down que actualmente son más utilizadas para la obtención de nanoláminas y puntos cuánticos de grafeno, siendo la metodología de corte oxidativo asistido por ultrasonido propuesta en este trabajo una derivación de varias de estas técnicas.

**Tabla 4.1 Metodologías Top-down para la obtención de GNSs y QGDs**

<i>Técnica de síntesis</i>	<b>Precursor</b>	<b>Dimensiones laterales mínimas (nm)</b>
<i>Nanolitografía</i>	Grafeno	30
<i>Hidrotermal</i>	Óxido de grafeno	5
<i>Solvotermal</i>	GO	3
<i>Oxidación ácida</i>	Nanofibras de carbono	1
	GO	13
<i>Microondas</i>	Grafito	2
<i>Microondas-hidrotermal</i>	GO	3
<i>Ultrasonido</i>	Grafeno	3
<i>Ozonación</i>	rGO	2
<i>Oxidación con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	rGO	5
<i>Electroquímica</i>	MWCNTs*	3
	Grafito	2
	Grafeno	3

\* *Nanotubos de carbono de pared múltiple*

[5,51,52]

Para los diferentes procesos de obtención de materiales grafénicos como los QGDs, mediante rutas de corte oxidativo e hidrotermal, se ha propuesto que el mecanismo de escisión esta mediado en gran parte por la formación de cadenas de grupos epóxido dentro de la red de carbonos del grafeno y de otras estructuras con configuraciones  $sp^2$ . La formación de cadenas lineales de grupos C-O-C se ve favorecida especialmente en procesos de oxidación con condiciones ácidas fuertes como el método de Hummers, debido a su inestabilidad, la creación de estas cadenas favorece también la formación de grupos carbonilo facilitando la ruptura de los enlaces C-C (Fig. 4.8). En una etapa inicial, las regiones cercanas a los defectos presentes en el GO en las que los átomos de carbono adquieren una hibridación  $sp^3$ , son atacadas a la vez que tiene lugar un aumento de grupos ricos en oxígeno sobre la superficie del GO, así como una acumulación gradual de radicales OH generados durante el proceso. En estas condiciones y tras un tiempo determinado de reacción, el sistema comenzara una nueva etapa de oxidación en la que se lleva a cabo la formación de grupos carboxilo a partir

de los grupos epóxido, hidroxilo y carbonilo existentes, así como a una degradación directa en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, en menor grado. [52, 53]



Figura 4.8 Diagrama del mecanismo de fragmentación de láminas de óxido de grafeno en nanoláminas y QDs. [Adaptada de: Jiawei, Materialstoday Communication, 2016]

El uso del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante se basa en la capacidad de generar radicales hidroxilo que ataquen las cadenas compuestas por grupos epoxi y carbonilo provocando la fragmentación de las láminas de GO. Por otra parte, el papel que cumple el ultrasonido es el de promover una mayor vibración de las moléculas, así como suscitar la generación de radicales OH, acelerando con ello el proceso de escisión.

## 4.2 Dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)

El titanio es el elemento químico con número atómico 22 y el noveno más abundante en el mundo, la forma más común de encontrarlo en la naturaleza es como óxido de titanio IV, también nombrado titania o dióxido de titanio. El TiO<sub>2</sub> es un material semiconductor de color blanquecino que se puede encontrar en un gran número de rocas y arenas minerales, además de su abundancia es un material térmicamente estable, químicamente inerte, con baja toxicidad, fuerte actividad oxidante y debido a su alto índice de refracción y bajo coste, es ampliamente utilizado como pigmento en diversas industrias. El dióxido de titanio se

presenta en tres principales polimorfos o fases cristalinas: anatasa {tetragonal, grupo espacial I4<sub>1</sub>/amd}, rutilo {tetragonal, grupo espacial P4<sub>2</sub>/mm} y brookita {ortorrómbica, grupo espacial: Pbca} las cuales se muestran en la Figura 4.9. Aunque las tres configuraciones se pueden encontrar en la naturaleza, la brookita es más escasa, su producción en laboratorio requiere de condiciones de síntesis más extremas y únicamente las dos primeras configuraciones tienen actualmente un papel relevante en aplicaciones a nivel industrial. [54]

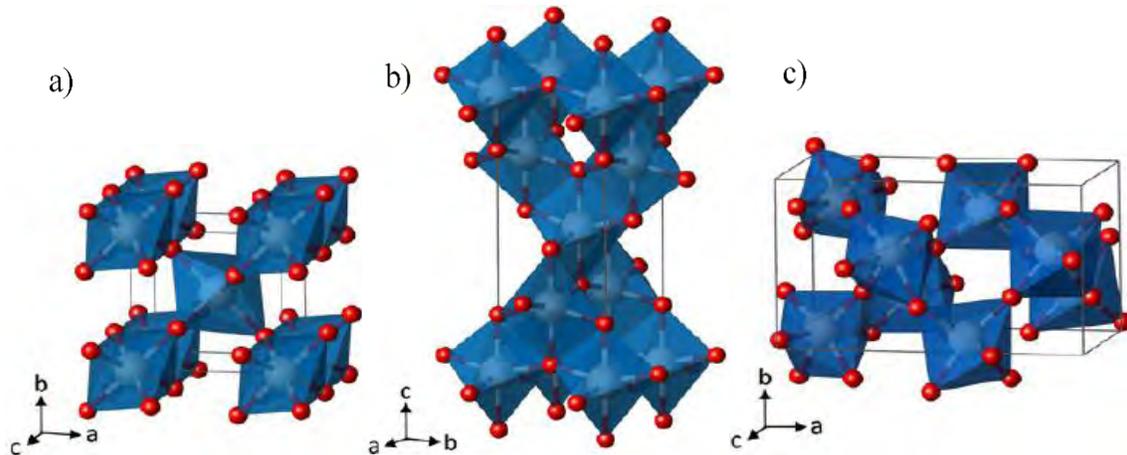


Figura 4.9 Fases cristalinas del TiO<sub>2</sub>: rutilo (a), anatasa (b) y brookita (c), parámetros de red: a=b=4.5937 Å y c=2.9581 Å para rutilo; a=b=3.7842 Å y c=9.5146 Å para anatasa; a=9.16 Å, b=5.43 Å y c=5.13 Å para brookita. [Adaptada de: J. Phys. Condens. Matter., 24, 2012]

El TiO<sub>2</sub> es un semiconductor de interés para el desarrollo de fotocatalizadores, celdas solares y fotoeléctricas, así como mecanismos de biorremediación gracias a su fotoactividad. Dicha actividad en la titania como semiconductor de tipo-N, ocurre por la gran cantidad de defectos en su superficie que son ocasionados por la presencia de múltiples vacancias de oxígeno, dichas vacancias se traducen en electrones desapareados dentro del TiO<sub>2</sub> que pueden llegar a ser transferidos, la conducción de estos portadores de carga se da al ser expuesto a una radiación electromagnética cuyos fotones tengan una energía ( $h\nu$ ) mayor a la de su band gap, las interacciones electrón-fotón que ocurren llevan a que los electrones localizados en la banda de valencia adquieran la suficiente energía para migrar a la banda de conducción, generando la aparición de una carga positiva en la banda de valencia denominada hueco, este proceso continuo de formación de pares electrón-hueco es la base de los fenómenos buscados en aplicaciones fotocatalíticas y fotovoltaicas. El TiO<sub>2</sub> presenta un bandgap de 3

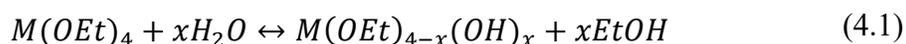
eV y 3.2 eV para las fases rutilo y anatasa respectivamente, razón por la que su fotoactividad se encuentra restringida a la región UV del espectro que permite procesos promovidos mediante radiación solar. Otra de las consecuencias de este mecanismo es que las propiedades buscadas en el TiO<sub>2</sub> se verán afectadas en gran medida por su superficie específica (tamaño de partícula). [55]

Entre los métodos que pueden ser aplicados para la preparación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> las metodologías consideradas rutas de síntesis húmeda como son la hidrotérmica, microemulsión, formación de micelas inversas y la síntesis sol-gel, presentan ventajas como la sencillez de los procesos experimentales, bajas temperaturas de reacción y la posibilidad de controlar la composición química y las propiedades microestructurales de los productos finales con subproductos que resultan inocuos. La ruta sol-gel es prometedora en comparación con otras técnicas debido a la flexibilidad en cuanto a precursores y a que permite un control bastante fino en cuanto a tamaño, forma y estructura cristalina de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. [56,57]

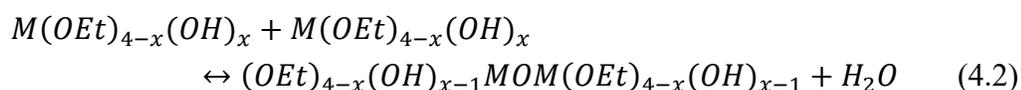
#### 4.2.1 Síntesis sol-gel

Se conoce como sol-gel a una ruta de química húmeda para la síntesis de dispersiones coloidales de materiales inorgánicos e híbridos orgánico-inorgánico y en especial para el caso de nanopartículas de óxidos, dicho proceso suele consistir en múltiples procesos de hidrólisis y condensación de los precursores ocurriendo de manera secuencial y en paralelo como se expresa en las ecuaciones 4.1 y 4.2, hasta formar semillas o clusters a partir de donde crecen las NPs. Dichos precursores suelen ser alcóxidos metálicos y sales orgánicas e inorgánicas, así también es posible utilizar solventes tanto orgánicos como acuosos y algunos catalizadores que promuevan las etapas de hidrólisis y condensación. [1]

Hidrólisis:



Condensación:



### 4.3 Composite GO-TiO<sub>2</sub>

A pesar de las características destacables del dióxido de titanio, la amplia gama de aplicaciones potenciales que este material posee se ve obstaculizada por diversas limitaciones, incluida una baja fotoactividad en el rango visible debido a su ancho de banda relativamente amplio y una baja eficiencia cuántica debida a la alta tasa de recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados. Por esta razón un gran número de trabajos de investigación han sido dedicados a mejorar el rendimiento de su actividad fotocatalítica y su conversión fotón-corriente, mediante la síntesis de materiales compuestos de TiO<sub>2</sub> con otros componentes, entre los que se incluyen una gran variedad de metales, no metales y otros semiconductores. [58]

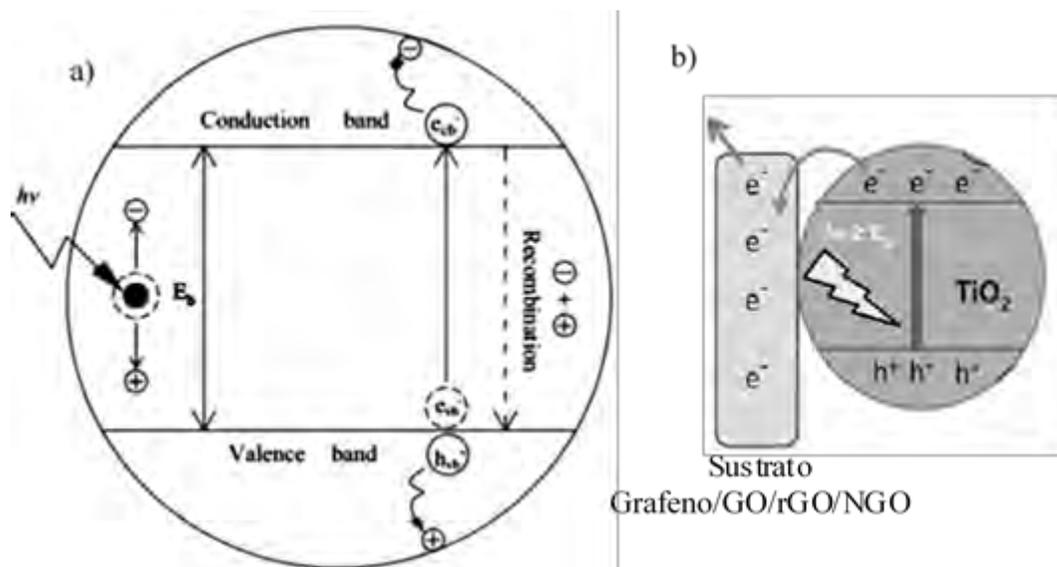


Figura 4.10 a) Generación de pares electrón-hueco en el TiO<sub>2</sub> (fotoactividad), un electrón en la banda de valencia que recibe suficiente energía ( $h\nu > E_b$ ), logra pasar a la banda de conducción dejando una carga positiva en la banda de valencia (hueco  $h_{vb}$ ), b) el acoplamiento de TiO<sub>2</sub> y materiales grafénicos lleva a una separación de pares electrón-hueco más eficiente y disminuye la tasa de recombinación, facilitando la movilidad de los electrones. [Adaptada de Hoffman et al., 1995 y N. R. Khalid, 2017]

Los avances en la obtención de nuevos materiales basados en carbono como es el grafeno y los CNTs, los cuales muestran alta movilidad de portadores de carga a temperatura ambiente, gran área superficial específica y la capacidad de soportar una alta densidad de electrones han atraído la atención de buena parte de estos grupos de investigación, obteniendo en

diversas ocasiones un aumento considerable de su absorción y actividad fotocatalítica a través de una mejora en las dinámicas de separación de cargas y transferencia (Fig. 4.10), prolongando el tiempo de recombinación de pares electrón hueco, a partir de la síntesis de composites GO-TiO<sub>2</sub>. [59, 60]

#### 4.3.1 Método solvotermal

Al igual que el sol-gel, el método hidro/solvotermal para la obtención del composite TiO<sub>2</sub>-rGO es una ruta de síntesis húmeda que entra dentro de la categoría Bottom-up y que permite utilizar el mismo tipo de precursores para las NPs de TiO<sub>2</sub> además de los clusters obtenidos previamente mediante el sol-gel, por lo tanto, en el proceso solvotermal tiene lugar la formación in-situ de los clusters o el crecimiento de los nanocristales a la par de un proceso de hidrólisis y reducción simultánea del GO. Estas reacciones ocurren en condiciones de temperatura y presión controladas, por lo que son llevadas a cabo en recipientes herméticos e inoxidable. La Figura 4.11 es un diagrama esquemático del proceso de síntesis solvotermal empleado en este proyecto.

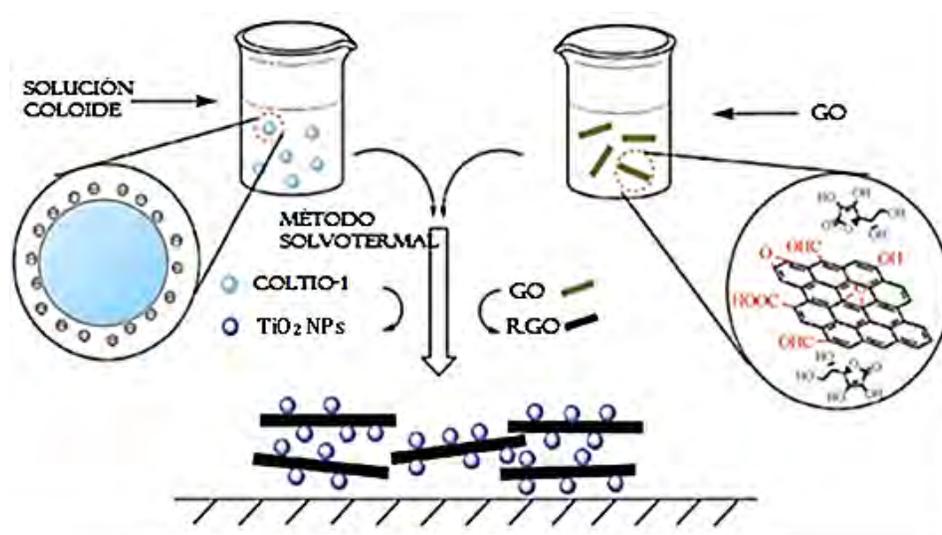


Fig. 4.11 Diagrama esquemático de la síntesis solvotermal del composite TiO<sub>2</sub>-rGO.

Para fabricar nanocompuestos basados en TiO<sub>2</sub>-rGO mediante esta ruta, se suele tomar como material de partida GO el cual es reducido a rGO tanto por el efecto de la temperatura como

por el uso de algunos agentes reductores adicionales como NaBH<sub>4</sub> e hidracina, inclusive se debe considerar que el agua y otros solventes pueden actuar como agentes reductores en las condiciones de presión y temperatura adecuadas, en el caso del TiO<sub>2</sub>, es posible que ocurra una transformación de fase durante el proceso. Estudios comparativos han mostrado que el método solvotermal para la obtención de este composite presenta como ventajas una mayor tasa de reducción del GO y una mayor estabilidad coloidal del producto final, además de ser un proceso considerablemente económico, sencillo, escalable y amigable con el ambiente. Entre los efectos del rGO como material de soporte en el crecimiento de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, diversas investigaciones han reportado una reducción del tamaño de TiO<sub>2</sub>, así como un efecto sobre la morfología de las nanopartículas la cual también depende de las condiciones de presión y temperatura del proceso. [61-63]

## 5 Metodología

### 5.1 Materiales y equipos

A continuación, en la Tabla 5.1, se presenta una lista de los principales materiales y reactivos empleados en los procesos de síntesis, funcionalización y fragmentación, omitiendo mencionar los reactivos de uso común del laboratorio.

*Tabla 5.1. Reactivos y equipos utilizados en los procesos de síntesis y funcionalización*

<b>Material</b>	<b>Descripción</b>
Barras de grafito	Rods de carbono de grado espectroscópico de 12" x 0.120" adquiridos de Electron Microscopy Science, molidos y cribados en malla 300.
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ≥ 98wt. %, adquirido en Sigma-Aldrich.
Permanganato de potasio	KMnO <sub>4</sub> ≥ 99.0%, reactivo en polvo, Sigma-Aldrich.
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ≥ 30wt. %, Sigma-Aldrich.
Ácido clorhídrico	HCl 36.5-38.0%, reactivo A.C.S. J.T. Baker.
Tetra isopropóxido de titanio (TTIP)	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti 97%, de Sigma-Aldrich.
Urea	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ≥ 99.5%, obtenido de Sigma-Aldrich.
	<b>Equipos</b>
Sonda de ultrasonido	Handheld Ultrasonic Homogenizer, Hielscher UP200Ht (200 W, 26 kHz).
Baño de ultrasonido	Branson 1510 Ultrasonic Cleaner, 42kHz ± 6%.

### 5.1.1 Equipos: Caracterización

Para las pruebas de caracterización se utilizaron los siguientes equipos:

- Difracción de rayos X (DRX): difractómetro de rayos X de la marca Rigaku modelo MiniFlex+ con una fuente de Cu de 0.154 nm y configuración estándar de análisis cualitativo para muestras en forma de polvos.
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM): microscopio de la marca JEOL modelo JEM-1010 y rejillas de Cu mesh 300 recubiertas con Formvar de la marca Ted Pella.
- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR): se empleó un equipo Bruker Vector 33 con una configuración ATR para FTIR-MIR de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.
- Espectroscopía Raman: se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Senterra con una longitud de onda de láser de 785 nm como fuente de excitación y con un intervalo de medición de 80 a 3300 cm<sup>-1</sup> con resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

## 5.2 Metodología para la síntesis de materiales

- Obtención de precursores grafénicos
  - Síntesis de óxido de grafito mediante el Método de Hummers modificado.
  - Obtención de óxido de grafeno: exfoliación por ultra-sonicación.
  - Ensayos de Fragmentación de GO por corte oxidativo asistido por ultrasonido.
- Síntesis de composites rGO-TiO<sub>2</sub>: Método solvotermal
  - Crecimiento In-situ de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (TTIP precursor)
  - Funcionalización de láminas de GO a partir de coloide (TiO<sub>2</sub> sol-gel)
- Síntesis del nanocomposite de óxido de grafeno fragmentado funcionalizado con NPs de TiO<sub>2</sub>

## 5.2.1 Precursores grafénicos

### 5.2.1.1 Obtención de óxido de grafito: método Hummers modificado

Se sintetizó óxido de grafito mediante el método modificado de Hummers a partir de grafito sintético [22]. Dicho proceso consistió en colocar en baño de hielo 2 g del grafito previamente triturado en 46 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> frío, con una temperatura entre -10 y -5 °C bajo agitación constante; en seguida se añadieron de forma gradual 6 g de KMnO<sub>4</sub> evitando que la temperatura se eleve por encima de los 20 °C dando inicio a la reacción de forma prematura. Una vez que la mezcla se encuentre bien dispersa, se retira del baño de hielo y se mantiene en agitación durante 2 h a partir de alcanzar una temperatura de 35 °C. Posteriormente, se agregan por goteo 92 ml de agua destilada manteniendo la agitación por un tiempo de 15 min. La reacción se termina transfiriendo la mezcla a un recipiente con 270 ml de agua destilada y 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% con la intención de eliminar el exceso de permanganato residual.

De forma posterior se realizaron lavados por centrifugación utilizando una solución de HCl (10ml HCl/400ml de agua destilada) para remover iones metálicos y con agua destilada hasta obtener un pH cercano a 7. Finalmente, el material se secó a 65°C por un periodo no menor a 12 h.

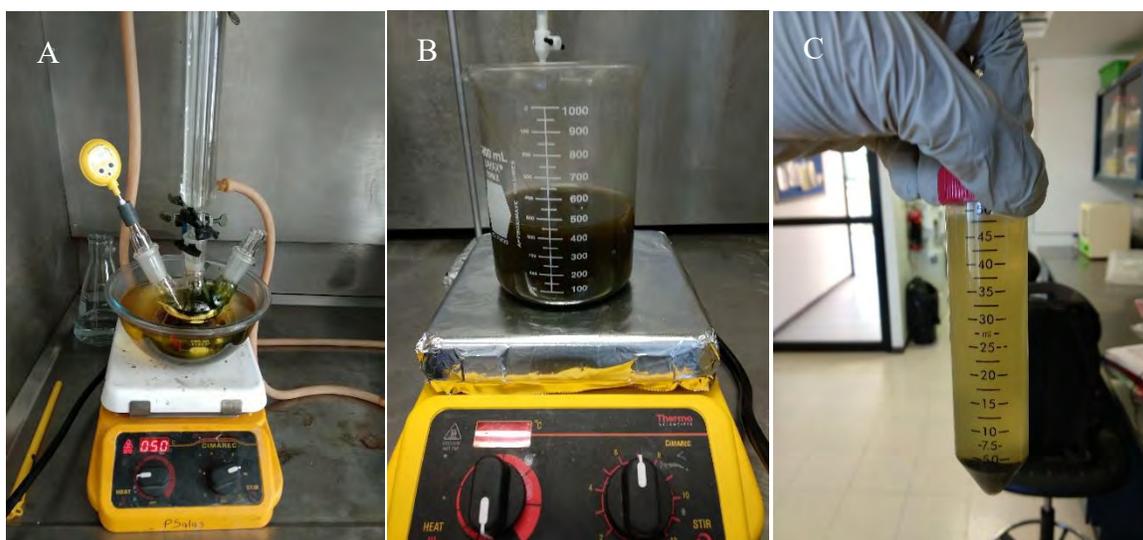


Figura 5.1 Sistema de oxidación de grafito, A) sistema en reacción a 35°C, B) mezcla en agitación tras detener la reacción y agregar el HCl, C) lavados por centrifugación.

### 5.2.1.2 Exfoliación de láminas de óxido de grafeno

El óxido de grafeno se obtuvo a partir de la exfoliación de las láminas compactadas que conforman el óxido de grafito. Para ello, lotes de 300 mg de GrO se redispersaron en agua destilada en una relación de 100 mg/ml y se sometieron a un tratamiento de baño ultrasónico (42 kHz  $\pm$  6%) por 3 h. Los materiales obtenidos se secaron en un horno a 65 °C por 48 h, se trituraron utilizando un mortero de ágata y se guardaron en forma de polvo.



Figura 5.2 Proceso de exfoliación GO: sonicación, secado, trituración.

### 5.2.1.3 Fragmentación de óxido de grafeno (NGO)

Fue realizada una serie de ensayos para la fragmentación de láminas de óxido de grafeno. La ruta propuesta consiste en un proceso de corte oxidativo asistido por ultrasonido en el que se utilizó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante y una sonda de ultrasonido como fuente de cavitación. En estos ensayos se modificaron las variables de potencia de la sonda, tiempo de sonicación y concentración del agente oxidante para determinar las condiciones mínimas requeridas para el proceso.

La implementación de una sonda de ultrasonido y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente oxidante, resultan una metodología alternativa en la que se busca que la eficiencia en la aportación de energía por parte de la sonda permita una disminución del tiempo requerido en el proceso, y la capacidad del peróxido de hidrógeno de descomponerse completamente en H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub> evite la necesidad de post-tratamientos, reduciendo costos y el impacto ambiental de su producción.



Figura 5.3 Sistema de fragmentación de láminas de GO.

Para cada proceso se utilizaron 600 mg de GO dispersos en 250 ml del medio oxidante, el recipiente se colocó en baño de hielo para evitar que el calor generado en el proceso pudiera llegar a tener un efecto reductor en la superficie del GO y acelerara la degradación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> así como la evaporación del medio acuoso. Los detalles de cada ensayo son descritos en la Tabla 5.2 y en la Figura 5.4 se presenta una imagen de los materiales obtenidos en dispersión.

Tabla 5.2 Condiciones de fragmentación por corte oxidativo: Serie 1		
<i>Tiempo - % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	<i>Potencia de la sonda</i>	
	<b>20W</b>	<b>30W</b>
<b>30 min - 1.2 (10 ml)</b>	<i>FSI</i>	<i>FS IV</i>
<b>60 min - 2.4 (20 ml)</b>	<i>FSII</i>	<i>FSV</i>
<b>120min - 2.4 (20 ml)</b>	<i>FSIII</i>	<i>FSVI</i>

*H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 33% v/v, Procesos de Fragmentación asistidos por Sonda (FS)*



Figura 5.4 Dispersiones (0.25 mg/ml) del precursor GO y los materiales FSI a FSVI obtenidos mediante los ensayos de fragmentación, en orden de izquierda a derecha.

### 5.2.2 Composites GO-TiO<sub>2</sub>

Se realizaron ensayos para determinar las condiciones óptimas en la incorporación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre láminas de GO por medio de un proceso solvotermal, esto a partir de dos aproximaciones diferentes de las rutas de síntesis; una que consistió en el crecimiento in situ de las NPs utilizando tetra isopropóxido de titanio (TTIP) como precursor y otra basada en la incorporación de las NPs a partir de una suspensión coloidal de TiO<sub>2</sub> (COLTIO).

#### 5.2.2.1 Crecimiento in situ

Las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> se formaron in situ mediante un proceso hidrottermal modificando la relación en peso entre el GO y el TiO<sub>2</sub>, lo que permitió hacer un primer acercamiento para analizar la distribución de las nanopartículas sobre el GO. Se llevaron a cabo dos procesos, cuyas condiciones se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3 Condiciones GO-TiO <sub>2</sub> in situ		
Muestra (relación masa/masa)	GO (mg)	TTIP (ml)
GTIS 50/50	500	1.92
GTIS 75/25	750	9.6

El proceso consistió en redispersar el GO en 75 ml de agua destilada dentro de un frasco de teflón de 250 ml. Así mismo se prepararon 100 ml de una solución de HCl al 2% v/v a la cual se agregó el TTIP bajo agitación constante hasta que la solución se tornó transparente, posteriormente se adicionaron 65 ml de etanol al 65% v/v, esta solución fue vertida en el frasco de teflón que contenía el GO y se agregaron 2.25 g de urea para propiciar la hidrólisis. La reacción se continuó bajo agitación por 30 minutos tras lo cual se dejó secar por 24 horas en una autoclave a 100°C.

#### 5.2.2.2 Funcionalización con TiO<sub>2</sub> coloidal

El proceso de funcionalización solvotermal de láminas de GO empleado para la obtención de los composites a partir del coloide de TiO<sub>2</sub> (COLTIO), se acondicionó modificando los

parámetros de temperatura, el tiempo de sonicación y la duración del tratamiento solvotermal, así como la relación en la concentración de agua y alcohol metílico que actúan como medio solvente. En todos los casos se utilizaron 100 mg de GO y 10 ml del TiO<sub>2</sub> coloidal (COLTIO) con una concentración de 40 mg/ml, en otras palabras, una relación 1:4 en peso entre los precursores GO/TiO<sub>2</sub>. A continuación, se describen los detalles de los procesos realizados para la obtención de los 6 composites de GO-TiO<sub>2</sub> por la ruta solvotermal en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4 Resumen de las condiciones de funcionalización con COLTIO

Muestra	Medio solvente	Proceso/Condiciones
<b>GT1</b>	30ml de H <sub>2</sub> O	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 3h de baño ultrasónico *</li> <li>+ 18h en una autoclave a 120°C</li> </ul>
<b>GT2</b>	30 ml de H <sub>2</sub> O	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 6h de baño ultrasónico</li> <li>+ 18h en una autoclave a 120°C</li> </ul>
<b>GT3</b>	30ml de MetOH + H <sub>2</sub> O (50% v/v)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 6h de baño ultrasónico</li> <li>+ 18h en una autoclave a 90°C</li> </ul>
<b>GT4</b>	30ml de MetOH + H <sub>2</sub> O (50% v/v)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 6h de baño ultrasónico</li> <li>+ 18h en una autoclave a 60°C</li> </ul>
<b>GT5</b>	30ml de MetOH	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 6h de baño ultrasónico</li> <li>+ 18h en una autoclave a 60°C</li> </ul>
<b>GT6</b>	30ml de MetOH	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 6h de baño ultrasónico</li> <li>+ 18h en una autoclave a 90°C</li> </ul>

\* Previo a la agregación del coloide

De acuerdo con los resultados preliminares de los análisis de caracterización de las muestras GT1 a GT6, se determinó que las condiciones en el proceso de síntesis GT3 eran las más adecuadas conforme a las características morfológicas que presentaban los nanocomposites obtenidos. A continuación, se presentan algunas pruebas adicionales realizadas a este material.

### 5.2.2.3 Pruebas adicionales: Composite GO-TiO<sub>2</sub> (GT3)

#### **Relación en peso: GO - TiO<sub>2</sub>**

Con la finalidad de determinar si la relación en peso entre los precursores era la óptima para lograr una funcionalización homogénea de las láminas de GO, sin que ésta llegara a saturar la superficie y promover el crecimiento de las NPs, se realizaron de manera paralela dos síntesis del compuesto GO-TiO<sub>2</sub> utilizando las condiciones del proceso GT3 antes descrito, modificando únicamente la relación en peso entre los precursores TiO<sub>2</sub> y GO (Tabla 5.5).

Muestra	GO (mg)	TiO <sub>2</sub> (mg)
GT3	100	400
GT3A	250	250
GT3B	400	100

#### **Calcinación**

Se realizaron además dos pruebas de calcinación del mismo material sintetizado mediante el proceso solvotermal (GT3), a temperaturas de 400 y 500 °C utilizando un horno tubular (Fig. 5.5) y un flujo constante de nitrógeno para lograr una atmósfera inerte.



Figura 5.5 Equipo utilizado en los procesos de calcinación: horno tubular (izquierda) y porta muestra cerámico para calcinación (derecha).

### 5.2.3 Funcionalización: NGO-TiO<sub>2</sub> Coloidal

Con base en los resultados de los ensayos de funcionalización y fragmentación, fueron seleccionadas las condiciones para la síntesis del composite de TiO<sub>2</sub> con nano láminas de grafeno. En cuanto al material grafénico empleado como precursor, se utilizó el obtenido mediante las condiciones de fragmentación FSV, dicho proceso de fragmentación por corte oxidativo consistió en un tratamiento de ultrasonido por sonda de 60 minutos, utilizando una potencia de 30 watts con amplitud variable y una concentración de 2.4% del agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las condiciones del proceso hidrotérmal de funcionalización utilizadas corresponden a las analizadas en el ensayo de acoplamiento GT3.

En un reactor de teflón de 100 ml, se colocaron 100 mg del óxido de grafeno fragmentado (GO-FSV) y 30 ml de metanol al 50% v/v, el contenido se sometió a sonicación en baño de ultrasonido durante 3 horas, enseguida se adicionaron 10 ml del coloide de TiO<sub>2</sub> (COLTIO) y se sometió a un nuevo proceso de redispersión de 3 horas en baño de ultrasonido, posteriormente el reactor se colocó dentro de una estufa a 90°C donde se dejó reaccionar durante 18 horas (Fig. 5.6). Por último, el material fue secado a 65°C por 96 horas.



Figura 5.6 Sistema NGO-TiO<sub>2</sub>: óxido de grafeno fragmentado (FSIV) y TiO<sub>2</sub> dispersos en solución metanol/H<sub>2</sub>O previo al proceso solvotérmal.

## 6 Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización mediante TEM, DRX y las espectroscopias Raman e IR de los materiales sintetizados, así como una breve introducción sobre los principios de estas técnicas. Al igual que la sección anterior (Metodología) ésta se encuentra dividida en los apartados: “Precursores grafénicos” (grafito, GO y NGO), “Composites GO-TiO<sub>2</sub>“(funcionalización con TiO<sub>2</sub> coloidal) y “Funcionalización NGO-TiO<sub>2</sub>”, adicionalmente se presentan como “Resultados adicionales” las caracterizaciones realizadas a los materiales obtenidos en los procesos de crecimiento in situ y las pruebas adicionales realizadas al composite GT3 consideradas no concluyentes.

### 6.1 Precursores grafénicos

#### 6.1.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica de caracterización no destructiva, utilizada principalmente para la identificación de las fases cristalinas de un material en forma tanto cualitativa como cuantitativa, y se basa en el fenómeno de dispersión que presentan las ondas electromagnéticas de alta energía al interactuar con los electrones de un átomo. Los rayos X corresponden a la región del espectro electromagnético con longitudes de onda ( $\lambda$ ) entre 100 Å y  $10^{-5}$  Å (los equipos utilizados en difracción se limitan a un rango de  $\lambda$  entre 0.1 y 25 Å). Este tipo de radiación electromagnética es producida al frenar rápidamente partículas cargadas eléctricamente con una gran energía cinética, estos se suelen obtener mediante un dispositivo conocido como tubo de rayos X, en el cual electrones provenientes de un cátodo caliente son acelerados mediante una gran diferencia de potencial hacia un blanco metálico o ánodo, entre los que el cobre, tungsteno y molibdeno son los más comunes. Los rayos X obtenidos en el proceso, son un conjunto de diferentes longitudes de onda que forman un espectro continuo conocido como radiación blanca y picos característicos cuya  $\lambda$  depende únicamente de la energía de los electrones de los átomos del blanco, adicionalmente los difractómetros de rayos X suelen utilizar filtros para obtener un haz relativamente monocromático. [64,65]

Por otra parte, los patrones de difracción de un material son obtenidos como resultado de la interacción del haz procedente del tubo de rayos X con los electrones en los átomos del analito. La longitud de onda de estos rayos X utilizados es de una magnitud cercana a la de los radios atómicos por lo que parte de estos son dispersados al incidir sobre el material, debido a la distribución periódica de los átomos en los materiales cristalinos y ya que la interferencia entre rayos que son dispersados por planos paralelos es constructiva para el caso específico en el que la diferencia de fase entre ellos equivale a un múltiplo entero de su longitud de onda, los rayos se verán difractados de forma preferencial en direcciones definidas por los planos cristalográficos que caractericen la estructura del material, dando así lugar a la formación de los picos de difracción que conforman el patrón de dicho material. La condición que describe dicho fenómeno de difracción está expresada en la ecuación conocida como “Ley de Bragg”:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (6.1)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $n$  un número entero arbitrario,  $\theta$  es la mitad del ángulo entre el haz incidente y el difractado, y  $d$  corresponde a la distancia entre los planos cristalográficos que conforman los átomos del material en los que el haz se difracta. [66] Los patrones de difracción obtenidos que se muestran en la Figura 6.1 pertenecen al grafito y óxido de grafeno precursores medidos en el rango de  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $35^\circ$ .

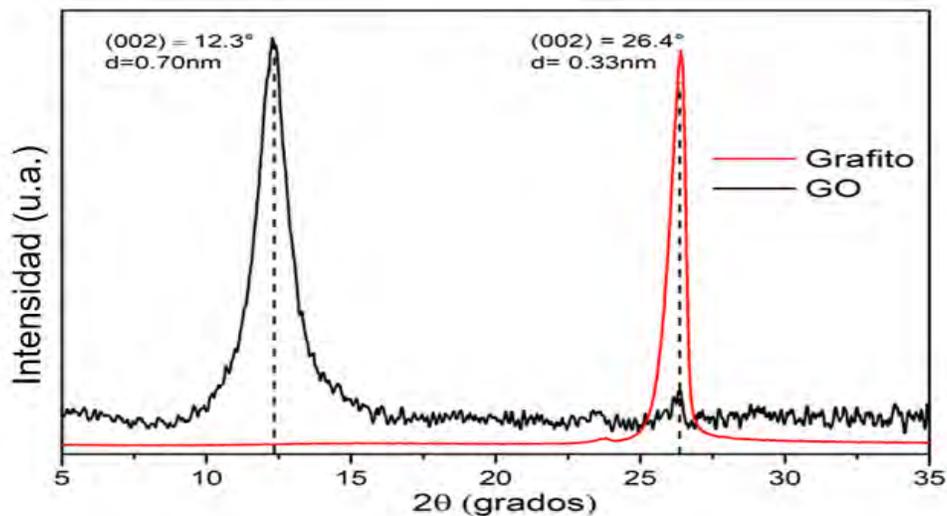


Figura 6.1 Patrón de difracción de rayos X del grafito precursor y del óxido de grafeno (GO).

En estos se observa un pico de difracción que corresponde al plano (002) en 26.4° para el caso del grafito, mismo que es desplazado hasta 12.3° para el GO tras los procesos de oxidación y reducción. A partir de la ley de Bragg podemos usar esta información para determinar la distancia interplanar (d), la cual en este caso representa el espaciado entre las láminas de grafeno, de esta forma obtenemos que para el grafito la distancia entre capas es  $d \approx 0.33\text{nm}$ , mientras que para el caso del óxido de grafeno la distancia se incrementa hasta  $d \approx 0.70\text{nm}$ , estos resultados son consistentes con los reportados en múltiples publicaciones y junto a la ausencia de un pico residual de grafito en el patrón de GO, son prueba de un efectivo proceso de funcionalización y exfoliación. [67,68]

### 6.1.2 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman hace referencia al fenómeno de dispersión inelástica de la luz por la materia, descubierta por el físico Chandrasekhar Raman en 1922. Dicha dispersión es provocada por cambios energéticos en los momentos vibracionales o rotacionales de las moléculas que son excitadas al incidir la luz sobre ellas. [69,70]

La caracterización de materiales utilizando el efecto Raman se lleva a cabo haciendo irradiar un láser monocromático de una potencia considerable, ya que la intensidad de la radiación Raman producida representa únicamente un 0.001% de la intensidad de la fuente, la radiación del láser utilizado puede pertenecer a la región visible o infrarroja. La excitación que provoca la radiación incidente lleva a las moléculas hasta un nivel virtual de mayor energía y a una posterior reemisión de un fotón de menor o mayor energía al de la fuente (dispersión inelástica), por ello el espectro Raman presenta dos tipos de emisión conocidos como difusión Stokes (menor frecuencia) y Anti-stokes (mayor frecuencia), los espectros obtenidos de estas emisiones son altamente sensitivos a las propiedades químicas y físicas de los materiales. [71]

La espectroscopía Raman resulta sumamente útil en materiales grafénicos ya que es sensible al número de capas y la presencia de desórdenes o defectos en estructuras cristalinas. Los espectros Raman de estos materiales presentan dos principales bandas características identificadas como banda D y banda G. El grado de desorden en estas estructuras se puede

determinar a partir de la relación ( $I_D/I_G$ ) entre las intensidades de dichas bandas. Debido al apilamiento e interacciones entre laminas, se llegan a presentar también sobretonos como la banda 2D y bandas de interacción D+G. [72]

En la Figura 6.2 se presentan los espectros Raman del grafito y el óxido de grafeno utilizados como precursores, en estos se puede observar la banda D ubicada en 1330 y 1340  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, así como el sobretono 2D en 2657  $\text{cm}^{-1}$  para el caso del grafito, siendo ambas bandas inducidas por el grado de desorden del material. Por otra parte, la banda G encontrada en 1575 y 1584  $\text{cm}^{-1}$ , está asociada a la presencia de dominios  $\text{sp}^2$  comunes a las diferentes formas alotrópicas del carbono con una configuración conjugada de C=C. Los cambios significativos que se presentan en la relación de intensidades de D y G, entre el grafito ( $I_D/I_G=0.60$ ) y el óxido de grafeno ( $I_D/I_G=1.04$ ), se deben a la incorporación de oxígeno y su funcionalización con diferentes grupos entre las láminas de grafeno que lo conforman, la disminución de intensidad y el desplazamiento a mayores números de onda de la banda G, así como el aumento en la intensidad de la banda D, responden a la formación de defectos, vacancias y la pérdida de dominios  $\text{sp}^2$  ocasionados por un efectivo proceso de oxidación del material.

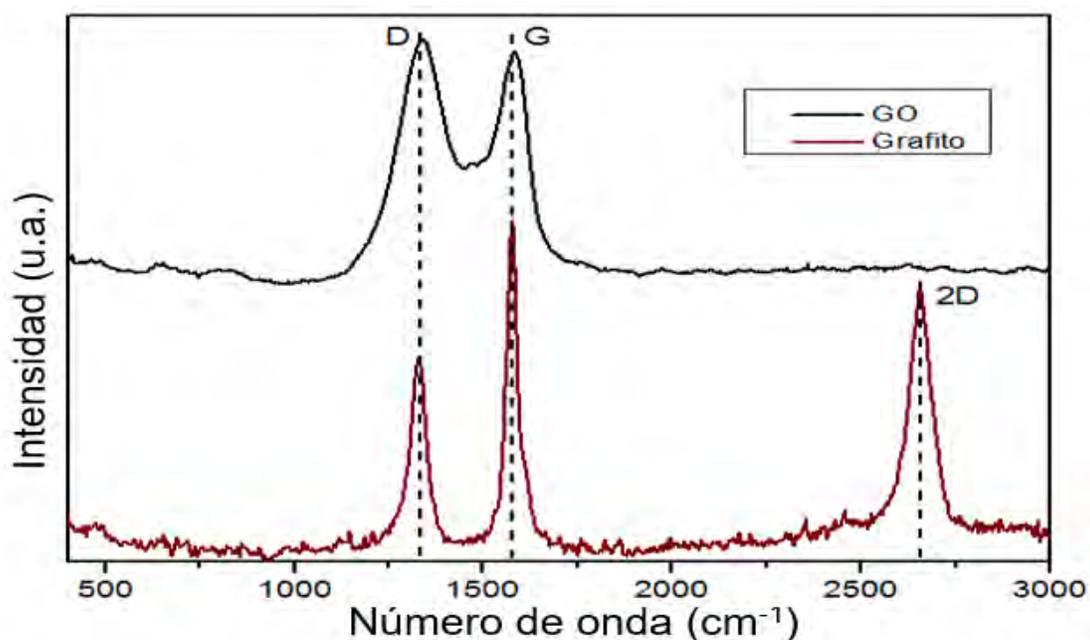


Figura 6.2 Espectros Raman del grafito precursor y óxido de grafeno (GO).

La desaparición de la banda 2D en el caso del óxido de grafeno ocurre como consecuencia de la oxidación y exfoliación de las láminas de óxido de grafeno, ya que esta banda está ligada en gran medida a las interacciones entre laminas apiladas, por lo que una importante disminución en el número de capas lleva a una drástica pérdida de dicha señal. [73]

En la Figura 6.3 se muestran los espectros Raman pertenecientes a los ensayos de fragmentación de láminas de óxido de grafeno y del material precursor. También se presentan tres graficas con el cambio en la relación de intensidades  $I_D/I_G$ , así como de los desplazamientos ocurridos en las bandas D y G. El incremento en la intensidad de la banda G y la disminución progresiva en el valor del índice  $I_D/I_G$  (Figura 6.3.b), sugieren una recuperación de los dominios  $sp^2$  de la red de carbonos, lo cual se puede atribuir tanto a un menor número de capas en los materiales fragmentados como a una reducción química de las láminas de GO y la disminución de algunos grupos oxigenados presentes.

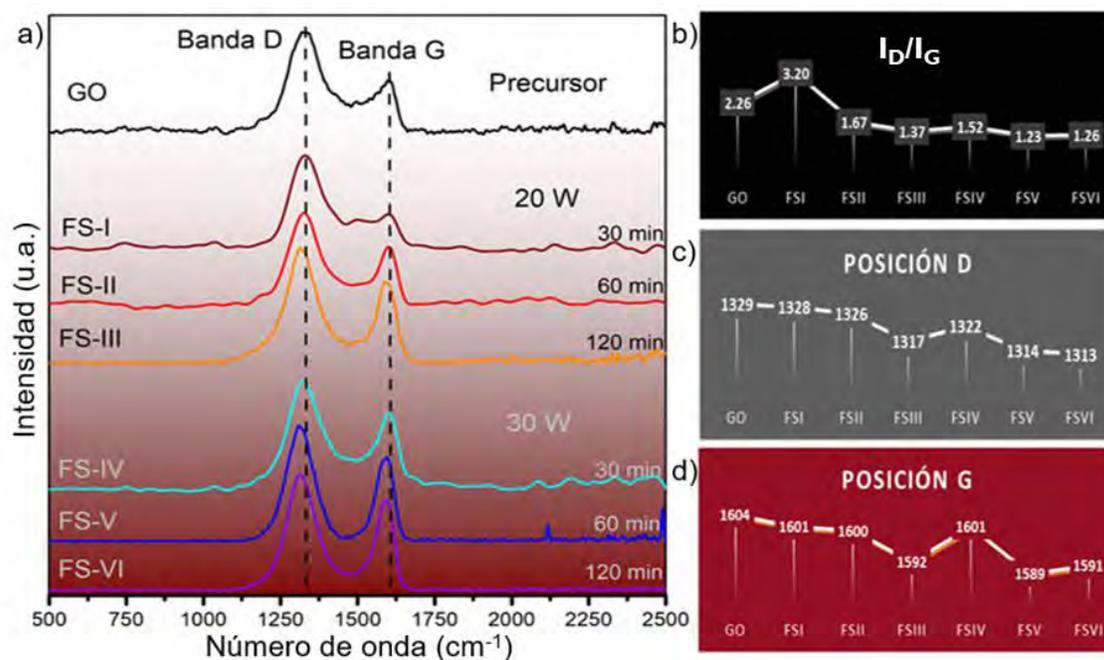


Figura 6.3 Espectros Raman de los ensayos de fragmentación y del GO precursor (a), tendencia de la relación  $I_D/I_G$  (b), posición en  $cm^{-1}$  de las bandas D (c) y G (d).

Las Figuras 6.3.c y 6.3.d presentan los desplazamientos correspondientes a las posiciones de las bandas D y G, en donde se observa que los óxidos de grafeno obtenidos en los ensayos de fragmentación presentan una tendencia en ambas bandas hacia menores números de onda

respecto al precursor GO (D: 1329 cm<sup>-1</sup>, G:1604 cm<sup>-1</sup>). Estos desplazamientos se dan en relación directa con el aumento en la intensidad de las condiciones de tiempo y potencia de los tratamientos, y junto al estrechamiento de las bandas son evidencia de una recuperación en la cristalinidad en la red. Sin embargo, se debe señalar que en el caso del tratamiento FSI se presenta un aumento importante en el índice  $I_D/I_G=3.2$  respecto al precursor GO, así como un ligero aumento en la posición de la banda G y en el índice  $I_D/I_G$  de la muestra FSVI respecto al tratamiento FSV, ambos atribuibles a un mayor desorden en la estructura. [74, 75]

### 6.1.3 Espectroscopía FTIR

Adicional a la espectroscopía Raman, la espectroscopía infrarroja (IR) es otra técnica de caracterización de tipo vibracional. La información que aportan estas técnicas resulta complementaria y suele requerirse de ambas para obtener una visión completa de los modos vibracionales presentes en un material y facilitar el análisis de la información estructural y composicional que se deriva de estas técnicas. Aunque existen grupos o modos vibracionales que resultan activos en ambas técnicas, la espectroscopía Raman se basa en la detección de interacciones de tipo inelástico donde hay una pérdida o ganancia en la energía de los fotones que se hacen incidir sobre la muestra y es mejor detectando vibraciones simétricas de grupos que no son polares, mientras que IR se basa en interacciones de naturaleza elástica y sirve mejor para la identificación de grupos polares y vibraciones asimétricas. [76] Convencionalmente, la radiación infrarroja se suele dividir en tres regiones, el infrarrojo cercano entre 780 nm y 2.5 μm, el infrarrojo medio de 2.5 μm a 50 μm y el infrarrojo lejano entre 50 μm y 1000 μm, el intervalo más utilizado actualmente en espectroscopía se encuentra en la región del IR-medio entre 2.5 μm y 15 μm, sin embargo existen también técnicas y equipos que utilizan las regiones del IR-cercano y el IR-lejano, y que permiten obtener información adicional sobre la estructura de diferentes materiales. [77]

El espectro IR de un material nos brinda información de las diferentes transiciones en los modos vibracionales de moléculas o grupos funcionales presentes en una muestra a partir de la absorción por parte del material de fotones con números de onda específicos, cuya energía

coincide con las diferencias energéticas asociadas a estas transiciones. La Figura 6.4 presenta los espectros infrarrojos obtenidos de los materiales precursores grafito y óxido de grafeno, y de las muestras obtenidas a partir de los ensayos de fragmentación; en esta se pueden apreciar bandas de absorción correspondientes a vibraciones de los grupos hidroxilo, carboxilo y epóxido con los que están funcionalizadas las láminas de grafeno oxidado.

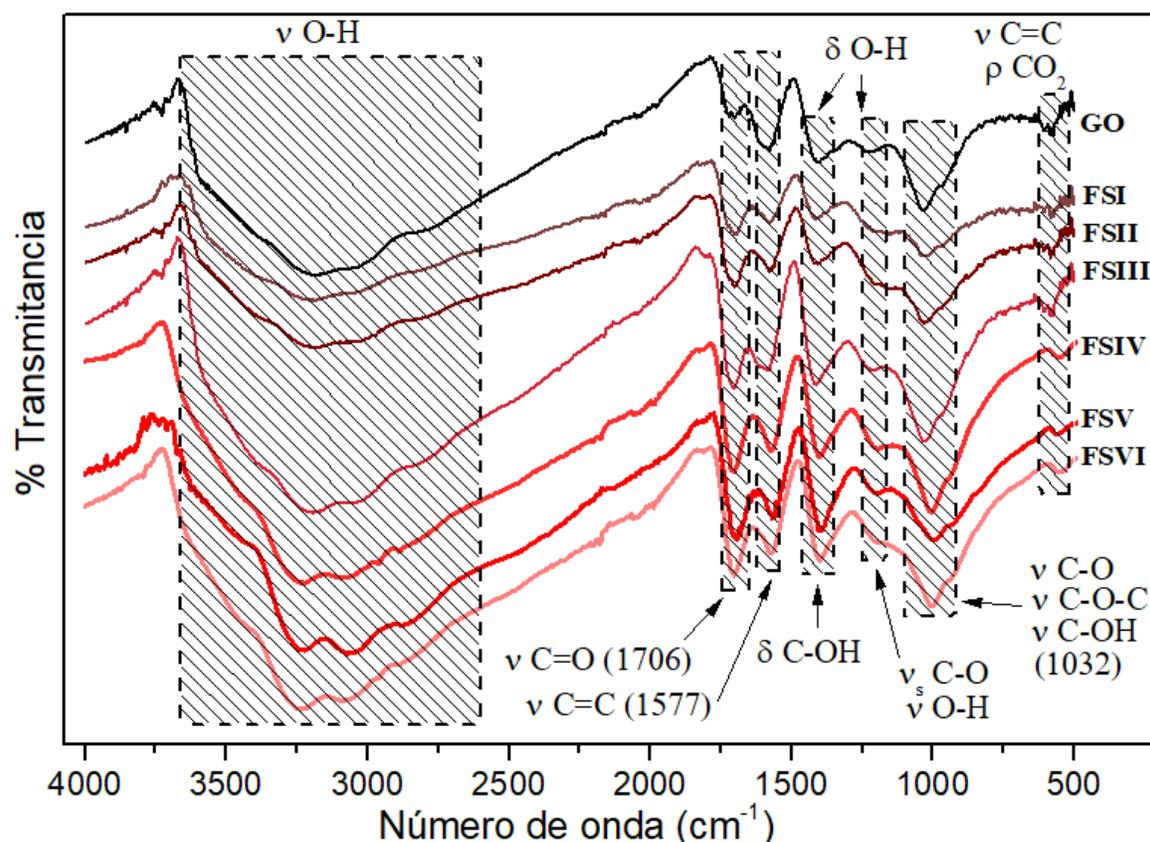


Figura 6.4 Espectros IR del óxido de grafeno precursor y los materiales fragmentados (FSI a FSVI).

En contraste con los resultados obtenidos mediante espectroscopía Raman, los espectros IR de estas muestras nos permiten identificar cambios en la presencia de grupos funcionales específicos, estos cambios ocasionados por un aumento en el grado de oxidación o la reducción química de algunos de los grupos presentes en el material, estos son consecuencia del proceso de fragmentación. Entre los cambios más notables se aprecia una disminución generalizada en la intensidad de las bandas de absorción para las condiciones de fragmentación FSI respecto al precursor GO con excepción de la banda ubicada en 1706 cm<sup>-1</sup>, para el resto de los tratamientos hay un aumento en la intensidad de la mayor parte de

las bandas, lo que indica un incremento en la presencia de grupos funcionales. En el caso de del tratamiento FSV considerado como el más eficiente en base a las imágenes de TEM presentadas más adelante, se observa una disminución en la banda centrada en 1000 cm<sup>-1</sup>, la cual está asociada a un modo vibracional de estiramiento de enlaces C-O (alcoxi) que forma parte tanto de los grupos carboxilo como hidroxilo y epóxido, sin embargo, se presentan también aumentos y una mayor definición en las bandas ubicadas en 1706 cm<sup>-1</sup> (ν C=O) y 1400 cm<sup>-1</sup> (δ C-OH) relacionadas con modos vibracionales del grupo carboxilo, al mismo tiempo se dan incrementos notorios de estas bandas respecto a la correspondiente a enlaces C=C ubicada en 1577 cm<sup>-1</sup>.

Estos resultados de acuerdo con el mecanismo de corte oxidativo y la distribución de los grupos funcionales en el GO (Figura 4.6) presentados anteriormente, sugieren un mayor grado de oxidación de las láminas fragmentadas debido al aumento de grupos carbonilo y carboxilo (ν C=O) que se ubican únicamente en los bordes como resultado de la formación de nuevas fronteras mediante el corte, a la vez que existe una reducción de los grupos en los planos basales (epóxido e hidroxilo) a causa de la escisión de las láminas a partir de estos grupos, lo que concuerda con la recuperación del orden cristalino (dominios sp<sup>2</sup>) discutida anteriormente en Raman debido a una menor cantidad de defectos en los planos basales de las láminas fragmentadas.[78]

#### 6.1.4 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Los fundamentos en los que se basan las diferentes técnicas de microscopía electrónica parten del principio de que una partícula como el electrón posee un carácter ondulatorio de manera análoga a los fotones de la radiación electromagnética, de la misma forma estas partículas tienen una longitud de onda que está asociada directamente a su energía cinética, por lo que dicha longitud de onda descrita por la ecuación de d'Broglie, depende en última instancia de la velocidad a la que se desplaza el electrón, esta propiedad permite modular la longitud de onda de un haz de electrones así como predecir y controlar el comportamiento que tendrá en procesos de dispersión o difracción de la misma forma que con un haz de luz. [79] Aunque la microscopía electrónica de transmisión es en muchos sentidos similar a la microscopía óptica, resulta importante señalar que mientras la formación de imágenes en un microscopio

óptico se da a partir de los contrastes que resultan de la absorción del haz por parte de la muestra, una micrografía obtenida en TEM no se debe a la absorción de los electrones por parte de la muestra sino a la dispersión de estos fuera del ángulo de apertura del objetivo, obteniéndose contrastes en relación a las diferencias en la densidad electrónica en diferentes regiones de la muestra. [80]

En la Figura 6.5 se presenta una micrografía obtenida mediante TEM de una lámina del óxido de grafeno sintetizado, como se puede observar la lámina posee dimensiones laterales de aproximadamente dos micras y presenta una morfología que corresponde a la descripción convencional para este material, una hojuela semiplana con leves ondulaciones o pliegues que responden a condiciones de estabilidad termodinámica en la conformación de la estructura.

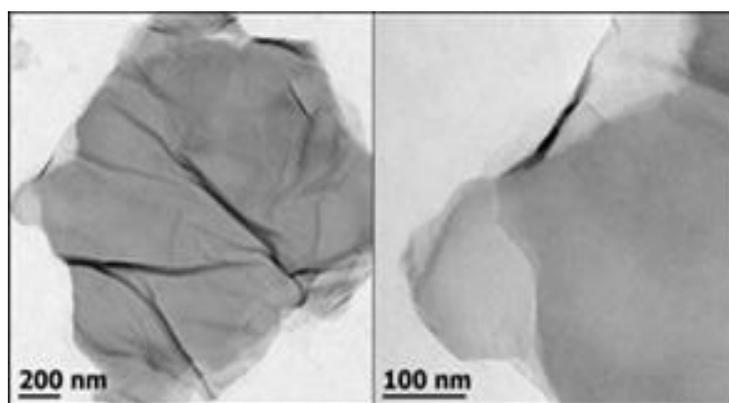


Figura 6.5 Micrografía TEM de una lámina del precursor GO.

En las micrografías TEM de los ensayos de fragmentación que se presentan en la Figura 6.6, podemos observar que se conserva la morfología antes descrita, aunque la mayor parte de las muestras presenta fragmentos y láminas de un tamaño menor al precursor (sub micrométricas), la muestra FSI continúa mostrando la presencia de láminas con dimensiones cercanas a una micra. Un factor a considerar en el análisis de estas micrografías es la dificultad de enfocar los fragmentos más reducidos de las muestras, debido a la baja densidad electrónica del material y al contraste generado por la presencia de las láminas más grandes o apiladas.

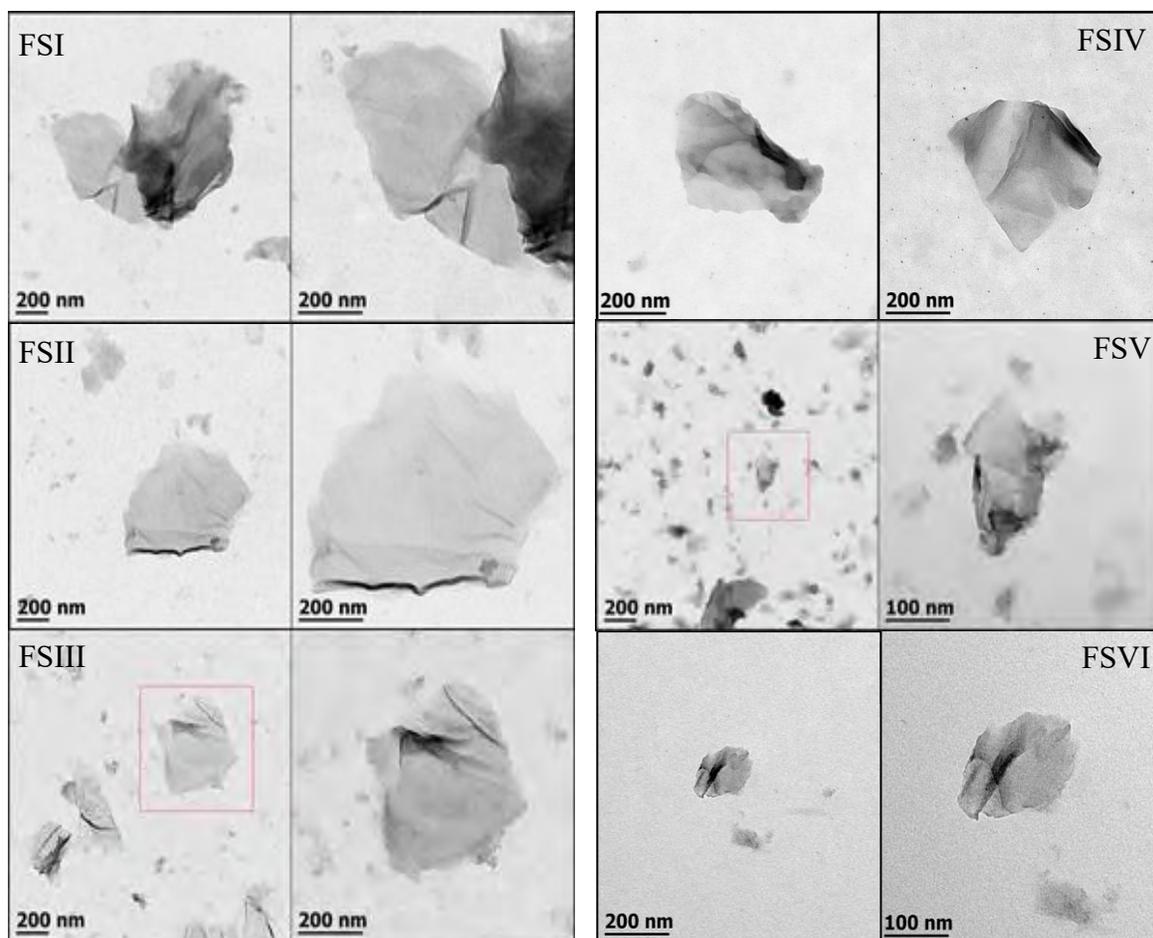


Figura 6.6 Micrografías TEM de los ensayos de fragmentación FS(I-VI).

La muestra FSV presenta campos en la microscopia donde se observan un mayor número de láminas con una disminución de tamaño por debajo de los 100 nm, por lo que se consideró a este como el proceso más eficiente y la muestra más apropiada para llevar a cabo la síntesis del composite NGO-TiO<sub>2</sub>. Para el caso de la muestra FSVI, láminas con dimensiones menores a 200 nm predominan sobre las de tamaños superiores, sin embargo, a pesar de ser el proceso con condiciones de tiempo y potencia más extremas, presenta un menor número de fragmentos de tamaños inferiores (<100nm) en comparación con la muestra FSV e incluso FSIII, este fenómeno se puede asociar con una progresiva degradación de los fragmentos más pequeños en CO<sub>2</sub> que va de acuerdo con el mecanismo de corte antes expuesto.

## 6.2 Composite GO-TiO<sub>2</sub>

### 6.2.1 Difracción de rayos X

En la Figura 6.7 se presentan los patrones de difracción de los composites de óxido de grafeno funcionalizado con NPs de TiO<sub>2</sub> obtenidos a partir del coloide COLTIO, mediante el método solvotermal con las condiciones GT1 a GT6 descritas en la sección 5.2.2, así también se muestran los patrones obtenidos para los precursores óxido de grafeno y el TiO<sub>2</sub> producidos mediante el método de Hummers y síntesis sol-gel respectivamente.

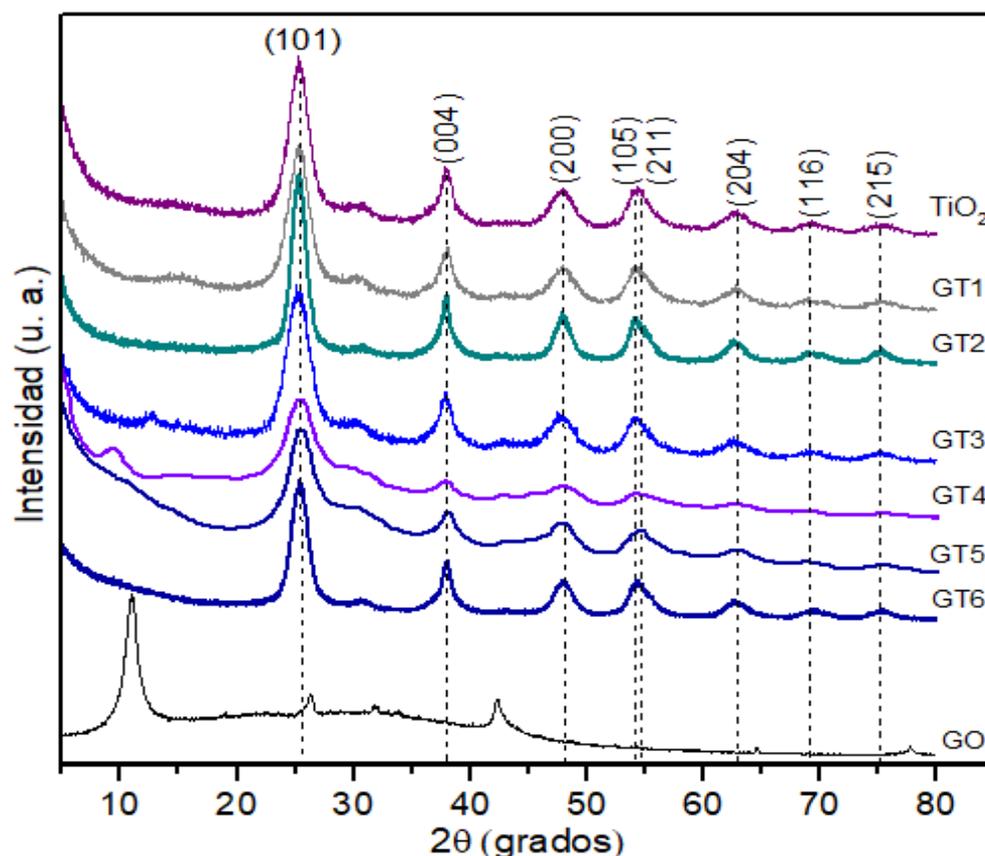


Figura 6.7 Difractograma de los composites GO-TiO<sub>2</sub> y sus precursores.

En estos patrones podemos observar que tanto el precursor de dióxido de titanio como los composites obtenidos presentan picos que son característicos de la fase cristalina anatasa del TiO<sub>2</sub>:  $2\theta \approx 25.5^\circ, 38^\circ, 47.9^\circ, 54^\circ, 55^\circ, 62.8^\circ, 69^\circ$  y  $75.1^\circ$  cuyos planos correspondientes son presentados en el difractograma, adicionalmente se puede observar un pico centrado en  $2\theta \approx 30.5^\circ$  el cual es un indicio de la formación de la fase brookita del TiO<sub>2</sub> y que corresponde al

plano (211) de dicha fase. Para el caso del óxido de grafeno precursor y como se mencionó anteriormente, se pueden observar dos picos que corresponden al plano (002) en  $2\theta \approx 11^\circ$  y en  $2\theta \approx 26^\circ$  debido a la presencia de láminas sin exfoliar de GO (óxido de grafito), así como un pico ubicado en  $2\theta \approx 43^\circ$  correspondiente al plano (100).

El pico ubicado en  $2\theta \approx 9.6^\circ$  y  $12.5^\circ$  en los composites GT3 y GT4 respectivamente, corresponde al plano (002) del óxido de grafeno ( $2\theta \approx 11^\circ$ ), con desplazamientos ocasionados por el efecto del grado de oxidación y exfoliación que los procesos tienen sobre las láminas y los cambios en las distancias entre estas que con llevan, como se verá más adelante de acuerdo a la espectroscopia Raman de las muestras, las láminas de GO para el caso GT3 presentan una mayor recuperación del orden cristalino (mayor reducción) lo que permite un menor distanciamiento entre las láminas, por el contrario la sonicación que forma parte del proceso de funcionalización pudo mejorar la exfoliación de las láminas en el caso GT4 cuya reducción química es mínima debido a la temperatura de reacción.

La ecuación (6.2) corresponde a una fórmula empírica utilizada ampliamente en cristalografía y difracción de rayos X, esta expresión es conocida como la ecuación de Scherrer y representa un método experimental bastante simple que permite realizar una estimación del tamaño promedio de cristales nanométricos de una muestra a partir de su patrón de difracción. Dicha ecuación relaciona de forma inversamente proporcional el tamaño de los cristales presentes en una muestra conformada por partículas que pueden ser mono o policristalinas, con el ensanchamiento o amplitud de los picos en el patrón de difracción correspondiente.

$$\phi = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (6.2)$$

En esta ecuación  $\phi$  representa el tamaño medio de los dominios ordenados (cristales),  $\kappa$  es una constante de forma cuyo valor es próximo a la unidad,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X empleado,  $\theta$  el ángulo de difracción y  $\beta$  es el ancho del pico a la mitad de su máximo de intensidad FWHM [81]. Los tamaños de cristal de las NPs de TiO<sub>2</sub> de los composites calculados mediante la ecuación de Scherrer se presentan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Tamaño de cristal TiO<sub>2</sub> obtenidos por Scherrer.

Muestra	Tamaño promedio de cristal (nm)
GT1	4.8
GT2	5.1
GT3	3.3
GT4	2.2
GT5	2.2
GT6	3.2

Estos resultados muestran una relación directa entre el tamaño de los cristales y la temperatura del tratamiento, por otro lado, las variaciones en el medio solvente parecen no tener un efecto considerable en este aspecto como se observa al comparar los resultados obtenidos en los procesos GT3 y GT6 o GT4 y GT5.

### 6.2.2 Espectroscopía Raman

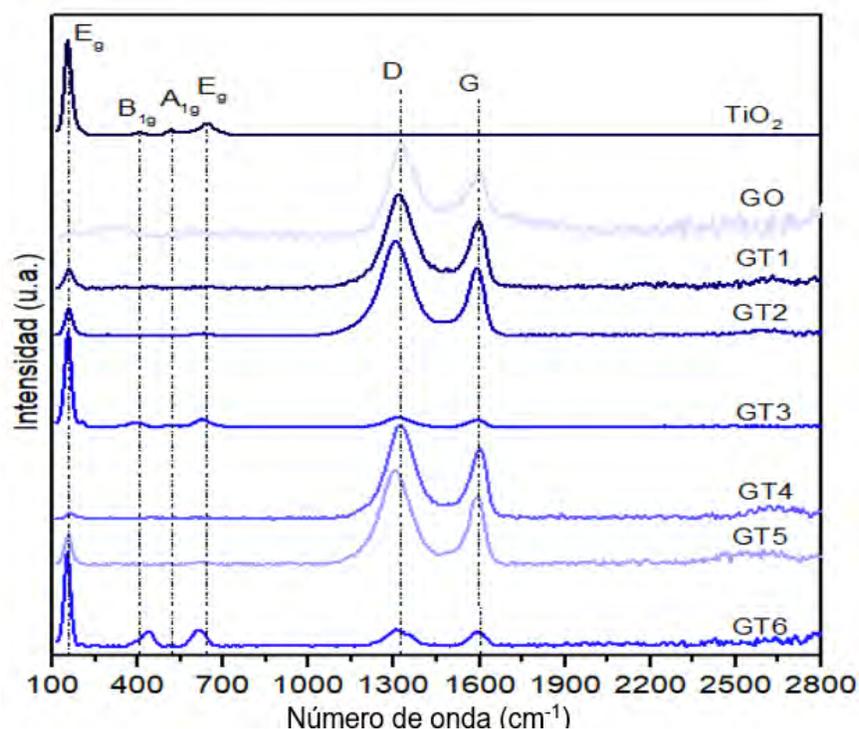


Figura 6.8 Espectros Raman de los composites GO-TiO<sub>2</sub> y sus precursores.

Los espectros Raman de los composites en la Figura 6.8, muestran la presencia de las bandas D y G descritas previamente como bandas asociadas a la cantidad de defectos y dominios sp<sup>2</sup>

en la estructura del GO respectivamente. Las bandas en 144, 394, 516 y 637 cm<sup>-1</sup> pertenecen a modos vibracionales del dióxido de titanio (O-Ti-O), las bandas E<sub>g</sub> corresponden a vibraciones de stretching simétrico, B<sub>1g</sub> a vibraciones bending simétrico y A<sub>1g</sub> a bending antisimétrico, el evidente incremento de estas señales respecto a las bandas D y G del GO en las muestras GT3 y GT6, puede deberse a diferencias importantes en la dispersión de las NPs sobre las láminas de óxido de grafeno las cuales se pueden observar en las micrografías TEM presentadas en la sección 6.2.4, el desplazamiento de estas bandas así como de la banda D del GO en los composites respecto a las posiciones que ocupan en los precursores, son evidencia de las interacciones existentes entre las nanopartículas de dióxido de titanio y las láminas de óxido de grafeno reducido.

La Tabla 3.2 presenta la relación entre las intensidades de las bandas D y G (I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>) en los composites obtenidos y en el óxido de grafeno utilizado como precursor.

*Tabla 3.2. Relación I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> y condiciones de síntesis*

<b>Muestra</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Medio solvente</b>	<b>I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub></b>
GTO	-	-	1.40
GT1	120°C	H <sub>2</sub> O	1.38
GT2	120°C	H <sub>2</sub> O	1.38
GT3	90°C	MetOH/H <sub>2</sub> O	1.32
GT4	60°C	MetOH/H <sub>2</sub> O	1.39
GT5	60°C	MetOH	1.30
GT6	90°C	MetOH	1.28

La disminución de los índices I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> de los composites respecto al precursor, puede asociarse a una reducción química de las láminas de GO, lo cual era de esperarse debido al tratamiento térmico, se observa también una fuerte dependencia del medio solvente sobre el grado de reducción del material. El aumento en la concentración de metanol en el medio solvente tiene el efecto de promover la recuperación del orden cristalino debido a partir de una mayor reducción química de las láminas aún en condiciones de menor temperatura.

### 6.2.3 Espectroscopía IR

En los espectros IR de los materiales compuestos presentados en la Figura 6.9 se observa una región entre 3600 y 2800 cm<sup>-1</sup> que corresponde principalmente a grupos OH, la cual muestra una reducción considerable para el caso del proceso GT3 en cuyo espectro se aprecia además la aparición de dos bandas en 3125 y 3024 cm<sup>-1</sup> las cuales se pueden asociar a C-H, así también se puede observar un cambio importante en la banda ubicada aproximadamente a 1038 cm<sup>-1</sup>, la cual prácticamente desaparece tras la funcionalización en todos los procesos, y que corresponde a enlaces carbono oxígeno (alcoxi) pertenecientes a los tres principales grupos funcionales presentes en el GO, epóxido, hidroxilo y carboxilo, lo cual sugiere una significativa reducción química debida a las interacciones y sustituciones generadas entre las NPs y estos grupos funcionales. Sin embargo, la presencia de bandas como las ubicadas en 1732 y 1415 cm<sup>-1</sup> correspondientes a modos vibracionales stretching de grupos COOH que se mantienen con variaciones menores especialmente en la muestra del proceso GT3, sugieren la conservación de los grupos carboxilo presentes en los bordes de las láminas.

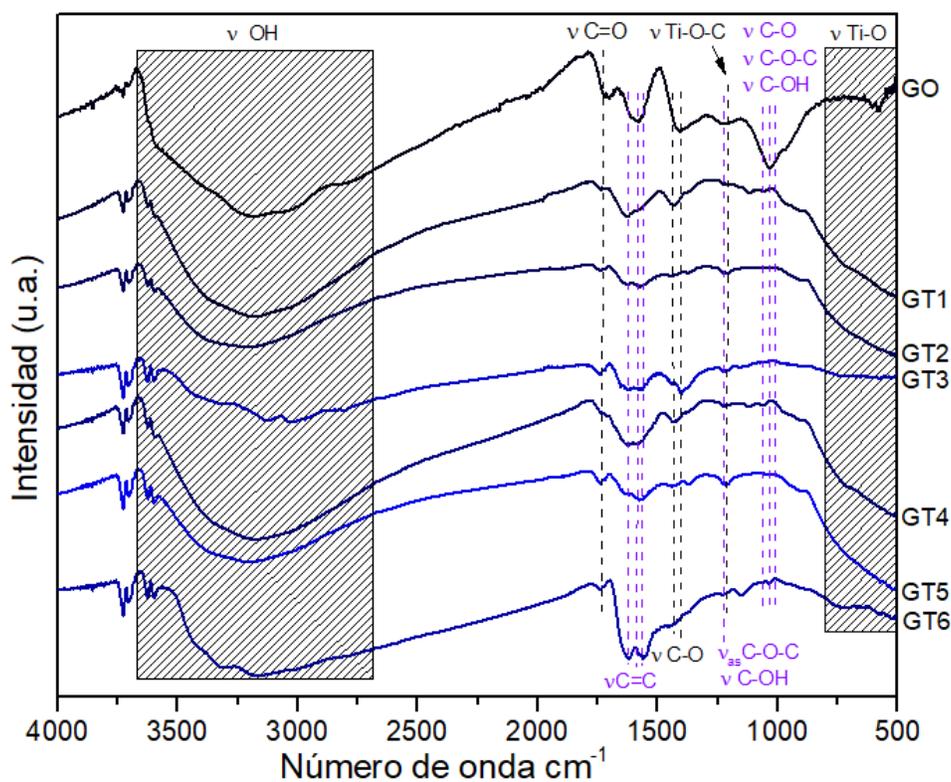


Figura 6.9 Espectros IR de los composites GO-TiO<sub>2</sub> y del óxido de grafeno precursor.

### 6.2.4 Microscopía TEM

Por último, las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión de los composites (Fig. 6.10) permitieron una visión más clara de las diferencias morfológicas generadas mediante la variación de condiciones del proceso solvotermal, estas micrografías nos muestran diferencias significativas en el grado de funcionalización de las láminas de óxido de grafeno, exhibiendo láminas altamente decoradas para el caso de los procesos GT3 y GT6, resultando ser estos dos procesos los más eficientes en la incorporación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre el GO de forma bastante homogénea, destacando especialmente el proceso GT3 en este aspecto, resultado que concuerda con lo obtenido mediante las técnicas espectroscópicas.

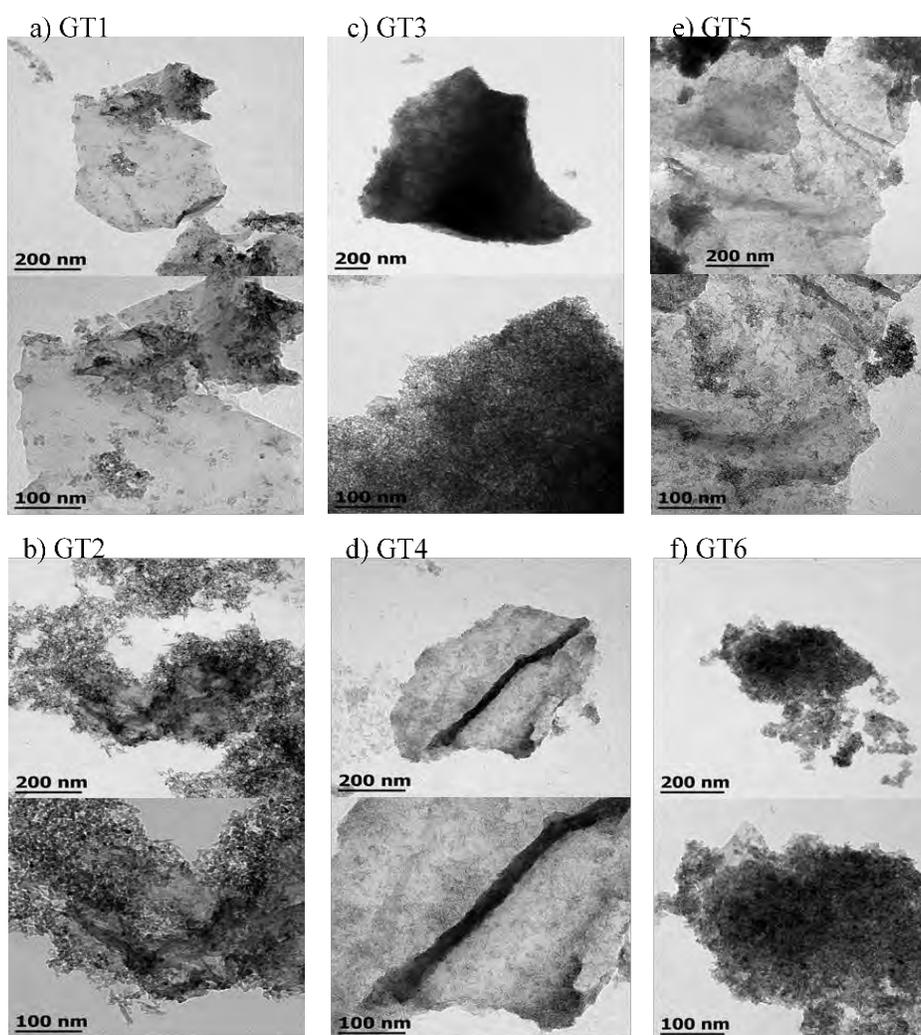


Figura 6.10 Micrografías TEM de los compuestos GO-TiO<sub>2</sub>

## 6.3 Funcionalización NGO-TiO<sub>2</sub>

### 6.3.1 Difracción de rayos X

El patrón de difracción del composite FSV obtenido a partir del óxido de grafeno fragmentado y las condiciones de síntesis GT3 se presenta en la Figura 6.11 junto a los patrones del precursor de TiO<sub>2</sub> y del composite GT3 original. El difractograma del composite NGO-TiO<sub>2</sub> al igual que el de los composites presentados en la sección anterior, muestra picos en  $2\theta \approx 25.2^\circ, 36.8^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 53.89^\circ, 55^\circ, 62.7^\circ, 70.2^\circ$  y  $75^\circ$  los cuales son atribuidos a los planos (101), (103), (004), (200), (105), (211), (116), (200) y (215) de la fase anatasa del dióxido de titanio, sin embargo, la presencia de la fase cristalina brookita se intensifica en esta muestra con un aumento considerable del pico ubicado en  $2\theta \approx 30.5^\circ$  y la aparición de nuevos picos en  $2\theta \approx 36^\circ, 41^\circ, 42.3^\circ, 57^\circ, 58.2^\circ$  y  $68.7^\circ$ , lo cual puede deberse a los cambios en los grupo funcionales presentes sobre el NGO y a la posible presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adsorbido por las nanoláminas durante la fragmentación. [82,83]

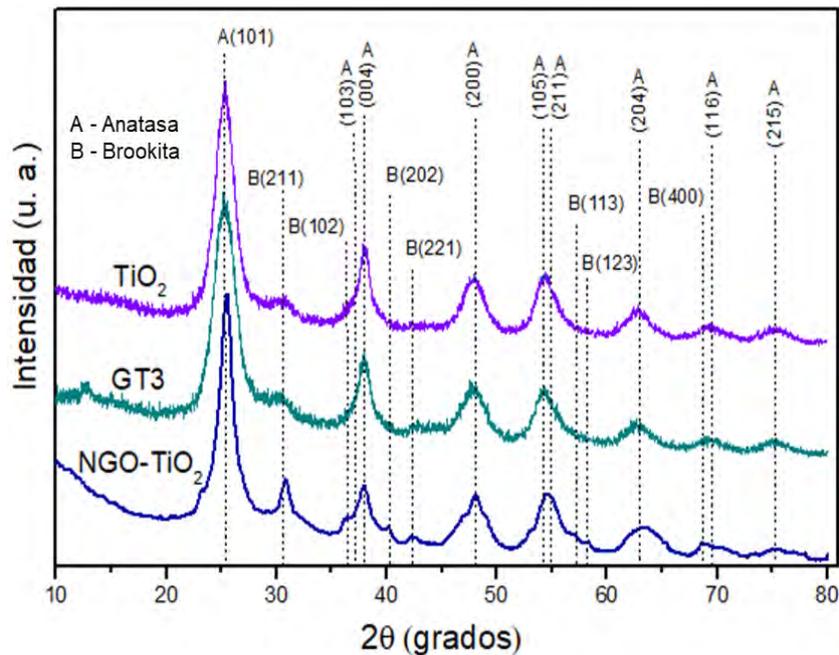


Figura 6.11 Patrones de difracción del composite NGO-TiO<sub>2</sub>, el composite GT3 Y el precursor TiO<sub>2</sub>

A partir de la ecuación de Scherrer se obtuvo que el tamaño promedio de los cristales de dióxido de titanio en el composite NGO-TiO<sub>2</sub> era de 5.9 nm, lo que también representa una variación considerable respecto a los resultados obtenidos en el proceso GT3 en donde el

tamaño promedio de cristal se estimó de 3.3 nm, lo cual puede deberse a los cambios provocados por la fragmentación en la cantidad de grupos oxigenados en la superficie de las láminas y que al disminuir el número de sitios de anclaje de las NPs promueve un mayor crecimiento en los sitios existentes. Por otra parte, la formación de la fase brookita del TiO<sub>2</sub> puede estar asociada a la presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adsorbido en la superficie del GO a partir del proceso de corte oxidativo, así como a los cambios antes mencionado en la presencia de grupos funcionales sobre los planos basales, los cuales podrían favorecer por cuestiones estequiométricas el crecimiento en algunas regiones de la lámina, de esta fase cuya presencia se observa desde el TiO<sub>2</sub> precursor.

### 6.3.2 Espectroscopía Raman

En la Figura 6.12 se muestran los espectros obtenidos de los precursores GO y TiO<sub>2</sub> junto al de los composites GT3 y NGO-TiO<sub>2</sub>. El espectro Raman del composite NGO-TiO<sub>2</sub> presenta nuevamente las bandas correspondientes a los modos vibracionales del dióxido de titanio (E<sub>g</sub>, A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub>) así como la presencia de las bandas D y G características de los materiales gráfenicos. Para el caso de este composite la relación I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> presenta una variación similar respecto a los precursores que los composites obtenidos de forma previa a la fragmentación de GO.

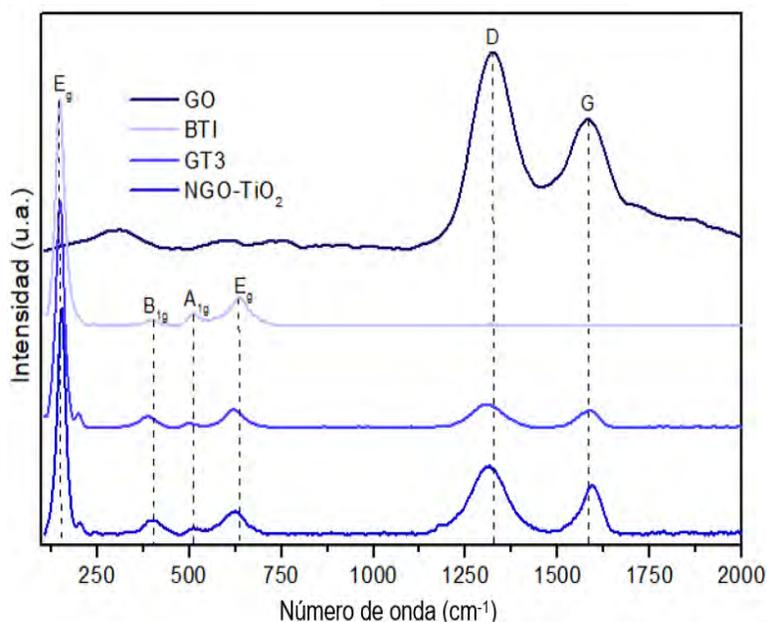


Figura 6.12 Espectros Raman de los composites GT3, NGO-TiO<sub>2</sub> y los precursores de GO y TiO<sub>2</sub>.

En la misma Figura 6.12 se puede apreciar que en ambos composites ocurren desplazamientos tanto de la banda D como de la banda E<sub>g</sub> ubicada 637 cm<sup>-1</sup>, a la vez que aparece una banda centrada en 203 cm<sup>-1</sup> indicando la existencia de una interacción que produzca las deformaciones en los modos vibracionales tanto de las láminas de GO como del TiO<sub>2</sub>. El cambio en la relación de las bandas asociadas al TiO<sub>2</sub> y al GO al igual que en los otros composites antes analizados puede asociarse al grado de funcionalización de las láminas de GO con las NPs y que se puede apreciar en las micrografías presentadas más adelante.

### 6.3.3 Espectroscopía IR

Como se señaló previamente la espectroscopía IR nos permite observar cambios en la presencia de los diferentes grupos oxigenados sobre las láminas de GO asociados a los procesos de corte oxidativo y a la reducción resultado del tratamiento solvotermal. Para el caso del composite NGO-TiO<sub>2</sub> presentado en la Fig. 6.13, se observa que el efecto de reductor que tienen ambos procesos llevo a una disminución considerable de las bandas asociadas a grupos hidroxilo y epóxido, especialmente visible en el caso de las bandas ubicadas alrededor de 1030 cm<sup>-1</sup> observada también en el resto de los composites, de la misma forma se puede apreciar que se conservan e incluso aumentan las bandas asociadas a grupos carboxilo como es el caso de la banda correspondiente a enlaces C=O con número de onda ≈ 1400 cm<sup>-1</sup>.

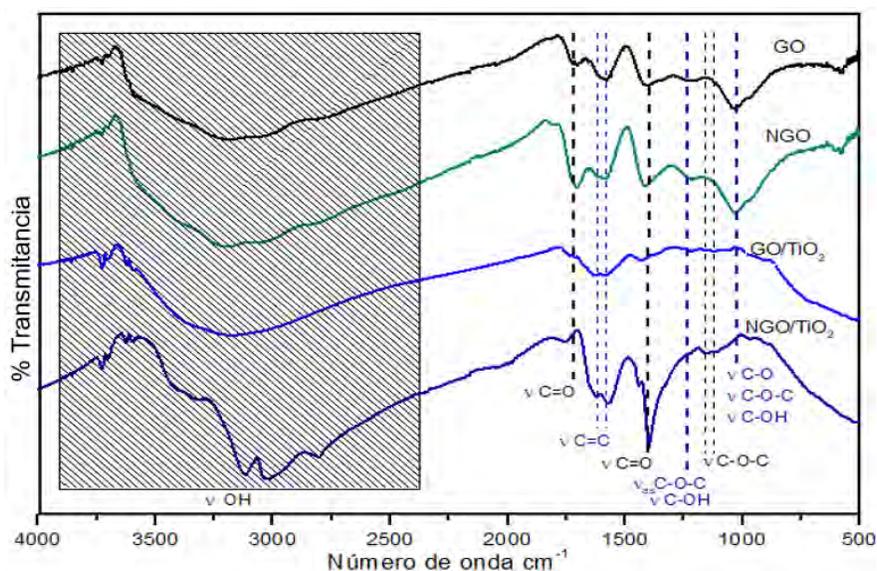


Figura 6.13 Espectros IR de los composites GT3, NGO-TiO<sub>2</sub> y los precursores grafénicos.

### 6.3.4 Microscopía TEM

Para concluir con la caracterización del composite NGO-TiO<sub>2</sub> se obtuvieron imágenes mediante microscopía electrónica de transmisión del material sintetizado (Fig. 6.14), las micrografías obtenidas muestran que las condiciones de síntesis del proceso solvotermal GT3 resultaron ser eficientes en la funcionalización de los materiales fragmentados, los composites obtenidos muestran que una incorporación de las NPs de TiO<sub>2</sub> sobre las láminas de GO bastante homogénea, adicionalmente la funcionalización permitió observar con mayor detalle algunos de los fragmentos cuyas dimensiones y baja densidad electrónica dificultaban su enfoque a falta de contraste.

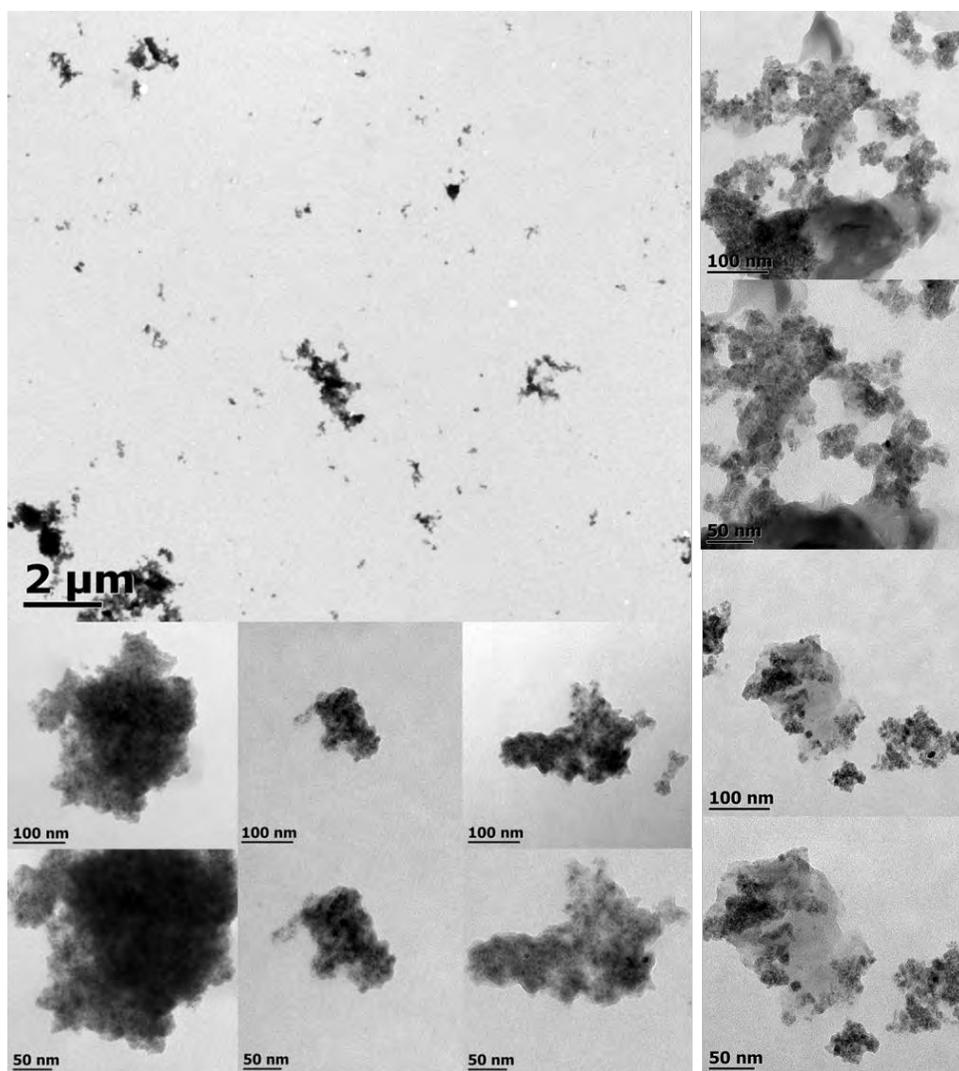


Figura 6.14 Micrografías TEM del nanocomposite NGO-TiO<sub>2</sub>

## 6.4 Resultados adicionales: Nanocomposite GT3

### 6.4.1 Variación de la relación en peso GO/TiO<sub>2</sub> (GT3A y GT3B)

En la Figura 6.15 se presentan los resultados de las caracterizaciones mediante DRX y microscopia TEM de los materiales obtenidos a partir de modificar la relación en peso de los materiales precursores en el proceso de síntesis solvotermal GT3. Las micrografías obtenidas muestran laminas altamente funcionalizadas obtenidas en ambos procesos, sin embargo, se percibe que la disminución del precursor de TiO<sub>2</sub> coloidal respecto a GO conlleva a una menor homogeneidad en el grado de funcionalización entre las láminas de GO. El aumento en la proporción de GO se puede apreciar en los patrones de difracción, a partir de la intensidad del pico correspondiente al plano (002) del GO ubicado entre  $2\theta \approx 10^\circ$  y  $14^\circ$ .

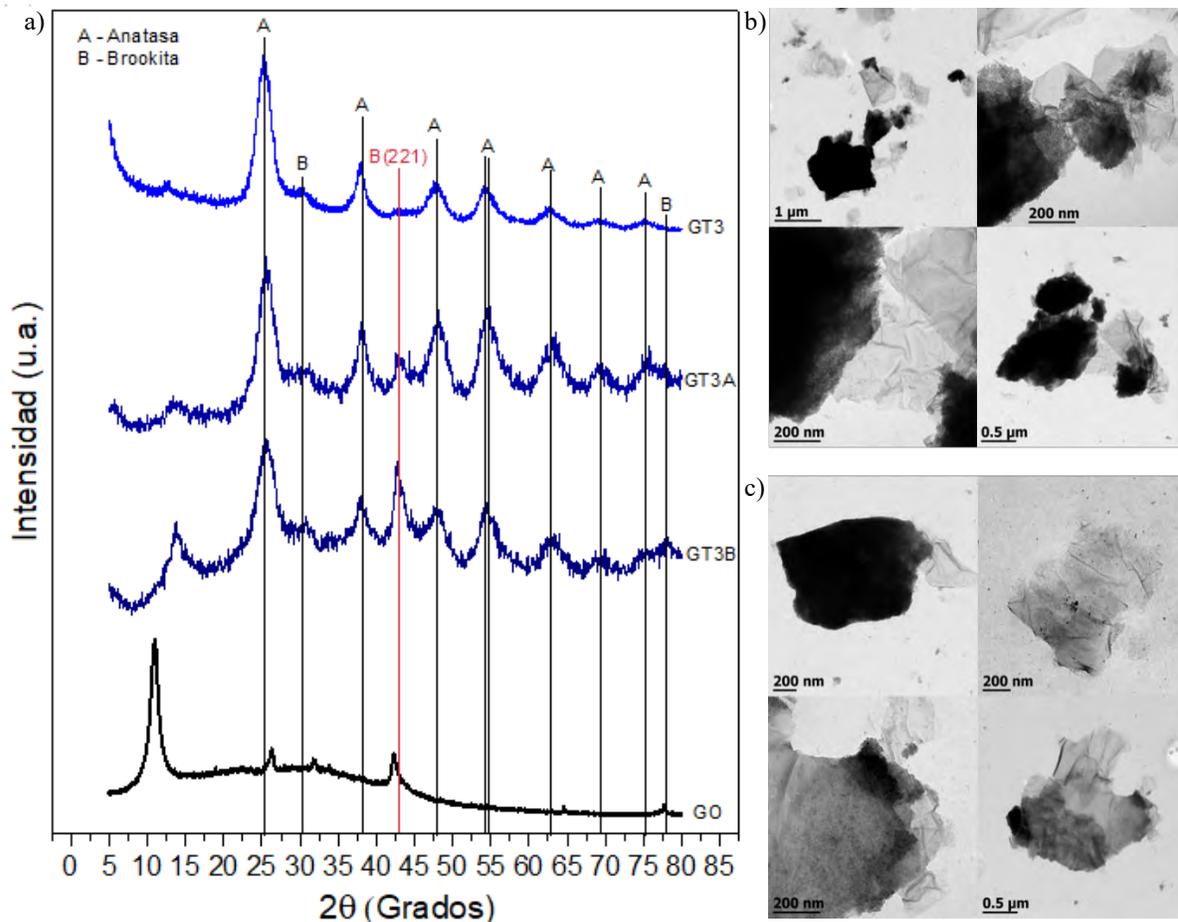


Figura 6.15 Patrones de difracción de los composites GT3, GT3A, GT3B y el GO precursor (a); Micrografías TEM de los materiales GT3A (b) y GT3B (c).

Por otro lado, la aparición e intensidad del pico ubicado en  $2\theta \approx 43^\circ$ , observado principalmente en el composite GT3B, no se explica de forma satisfactoria únicamente por una transformación de la fase cristalina del TiO<sub>2</sub> anatasa a rutilo o brookita, y podría sugerir cierto crecimiento preferencial de brookita en dirección al plano (221) sumado al incremento en la señal del plano (100) del GO en relación directa con la cantidad del material. [84]

#### 6.4.2 Pruebas de calcinación (GT3-400 y GT3-500)

Los patrones de difracción de los materiales obtenidos mediante los tratamientos de calcinación a 400 y 500 °C se presentan en la Figura 6.16. En estos se puede observar que las condiciones de ambos procesos llevan a transformaciones de fase de la titania, incrementando la presencia de la fase brookita observada en otras muestras y la aparición de la fase rutilo de manera importante en la muestra GT3-500. La disminución en el ancho de los picos de anatasa, indica un crecimiento de los cristales bastante predecible dada la naturaleza del proceso.

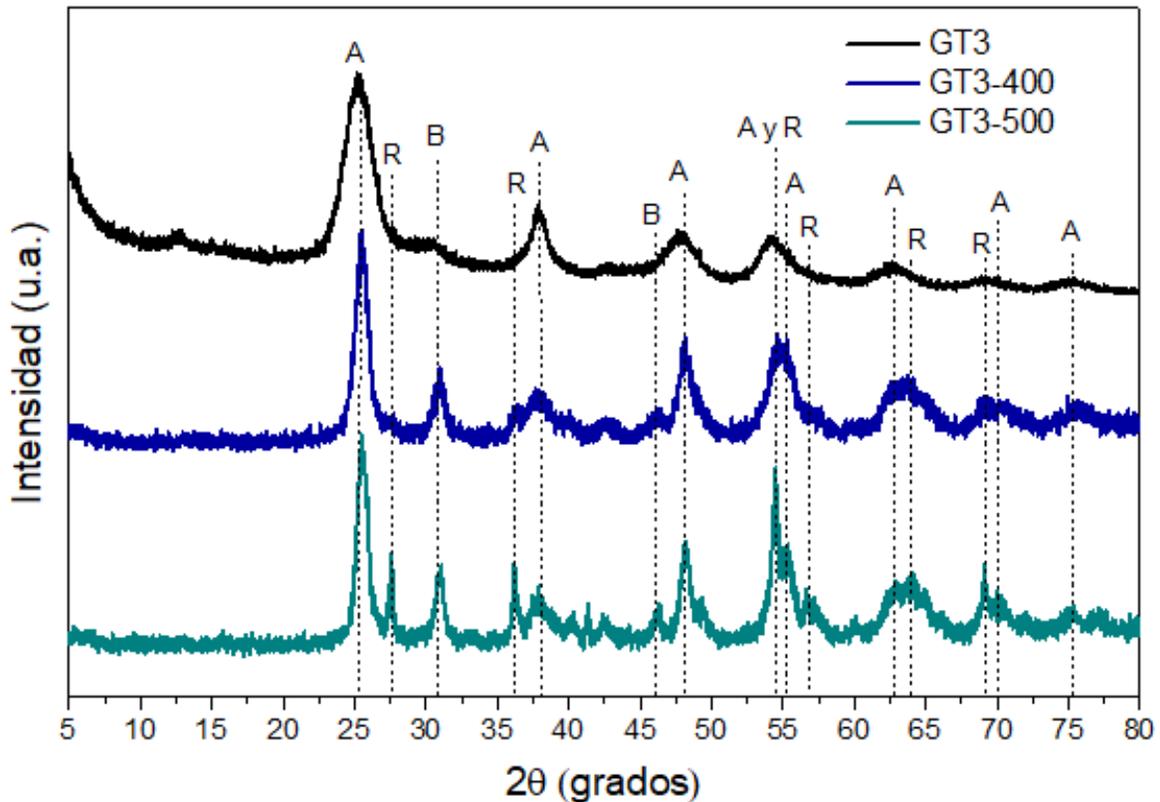


Figura 6.16 Patrones de difracción de los composites GT3, GT3-400 y GT3-500.

### 6.4.3 Composite GO-TiO<sub>2</sub> (Crecimiento *in situ*)

En la Figura 6.17 se presentan algunas micrografías de TEM de los composites obtenidos mediante la formación *in situ* de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre láminas de GO. En estas imágenes como en las obtenidas en los demás composites, se aprecia la morfología laminar del óxido de grafeno, sin embargo, en estos materiales se observa una mala dispersión de las NPs sobre el GO, así como un mayor crecimiento de las mismas. Ya que los resultados obtenidos por esta vía no se consideraron satisfactorios, se decidió centrar el proyecto en el desarrollo de los composites a partir de la funcionalización de los materiales GO y NGO utilizando el TiO<sub>2</sub> coloidal.

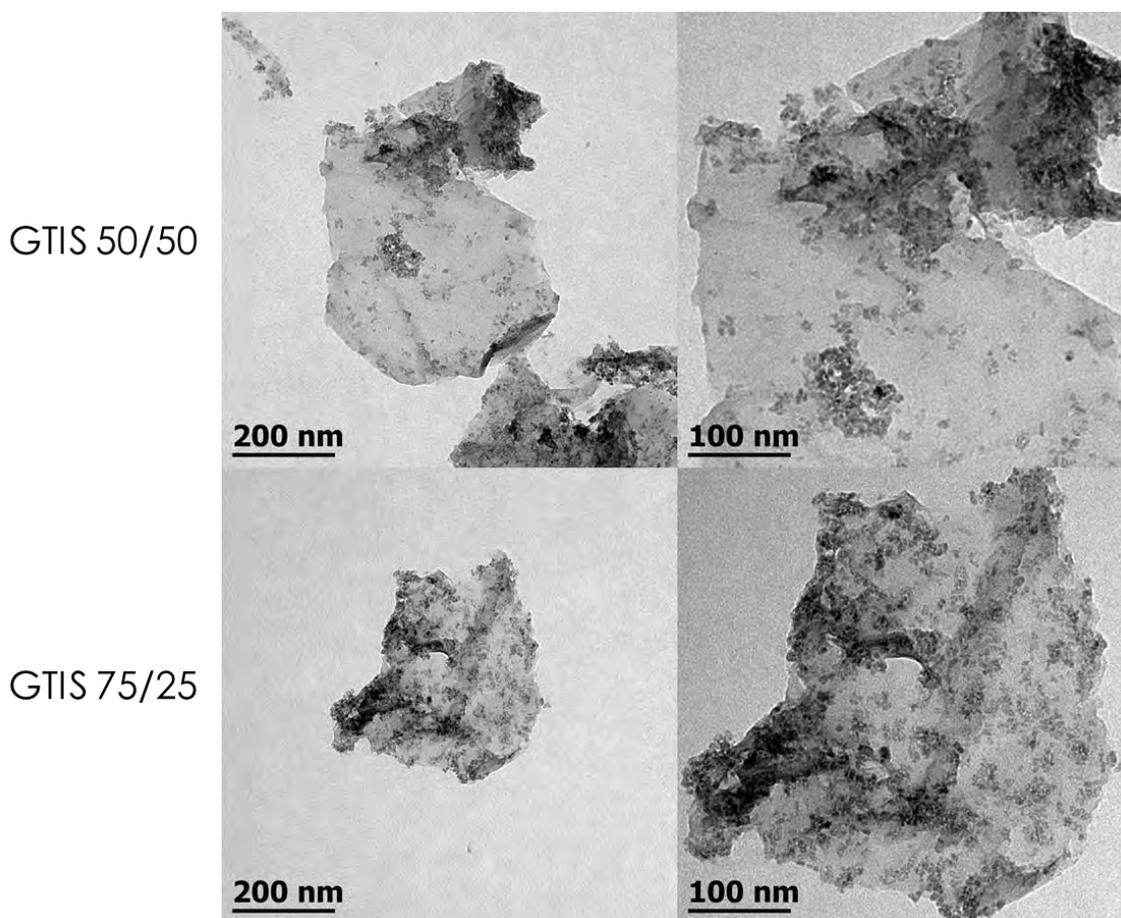


Figura 6.17 Micrografías TEM de los composites GTIS 50/50 y GTIS75/25.

## 7 Conclusiones

Se logro llevar a cabo la síntesis de una nanoestructura compuesta de nanoláminas de grafeno altamente funcionalizadas con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con buena dispersión y control del tamaño de cristal (<10 nm), a partir de determinar que entre las dos rutas propuestas la del acoplamiento de NPs coloidales representaba ventajas tanto en la complejidad del proceso como en las características de los materiales obtenidos, y a establecer las condiciones más óptimas tanto para el proceso de síntesis solvotermal como para el proceso de fragmentación de GO que permitió obtener nanoláminas de óxido de grafeno con dimensiones laterales inferiores a 100 nm a partir del proceso de corte oxidativo propuesto basado en la implementación de una sonda de ultrasonido y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como agente reductor.

### *Fragmentación de GO mediante corte oxidativo:*

- I. Nanoláminas de óxido de grafeno con dimensiones laterales inferiores a 100 nm se pudieron obtener a partir de los ensayos de fragmentación, resultando las condiciones del proceso FSV (30W de potencia de sonda, concentración de 2.4% v/v de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 60 minutos de tratamiento) las más eficientes.
- II. Los resultados de la caracterización de los materiales obtenidos mediante la fragmentación concuerdan con la descripción del mecanismo de corte oxidativo reportado por J. Wen et al. El cual sugiere que el proceso de escisión de las láminas ocurre a partir del rompimiento de enlaces en sitios reactivos dentro de las láminas debido a una alta densidad de grupos epóxido e hidroxilo presentes en los planos basales, disminuyendo así su presencia y promoviendo la formación de grupos carboxilos y carbonilos en los nuevos bordes generados, lo cual se puede apreciar a partir de un aumento de las bandas asociadas a COOH en los espectros IR a la par de la reducción química o recuperación del orden cristalino que se observa mediante Raman a partir de los cambios en el índice I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>.
- III. Entre otras características, los materiales obtenidos mediante esta metodología presentan una disminución de tamaños, así como una mejor dispersión y estabilidad en H<sub>2</sub>O debido al incremento de grupos COOH, lo cual se da en relación directa con el aumento en los parámetros de potencia y tiempo de tratamiento. Sin embargo, se

observa que en condiciones extremas ocurren efectos adversos debidos a la reducción química del GO y a la degradación del material en CO<sub>2</sub>.

- IV. Aunque el proceso representa una alternativa ecológica para la obtención de nanoláminas de GO que no requiere tratamientos posteriores para eliminar el exceso de oxidante o residuos generados que afecten la pureza de los productos finales, las poblaciones obtenidas no resultan homogéneas, por lo cual se requiere de la implementación de metodologías para su separación que permitan un mejor aprovechamiento de las propiedades de los materiales obtenidos.

#### Acondicionamiento del proceso de funcionalización solvotermal:

- I. Se establecieron como condiciones óptimas para la síntesis por vía solvotermal del composite GO-TiO<sub>2</sub> a las correspondientes al proceso GT3 (90°C, MetOH al 50% v/v como medio solvente). Estos ensayos de acondicionamiento del proceso resultaron en una funcionalización uniforme de las láminas de GO con cristales de un tamaño promedio inferior a 4nm.
- II. Los resultados obtenidos mediante las técnicas espectroscópicas muestran un efecto significativo que la concentración de MetOH en el medio solvente tiene sobre la reducción química del GO y la dispersión de las nanopartículas.
- III. El uso de MetOH y H<sub>2</sub>O como medio solvente en una relación 1:1 en volumen, permitió conseguir las condiciones más propicias entre los mecanismos de reducción y el acoplamiento de las NPs para una funcionalización homogénea de las láminas de GO, en condiciones de temperatura que mantuvieron a las nanopartículas con un crecimiento por debajo de los 4 nm.

#### Síntesis de composite NGO-TiO<sub>2</sub>:

- I. Las condiciones de síntesis solvotermal del composite GO-TiO<sub>2</sub> del proceso GT3 determinadas como optimas, mostraron también ser eficientes en conseguir una alta y homogénea dispersión en la funcionalización de las nanoláminas obtenidas a partir del proceso de corte oxidativo con las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, manteniendo tamaños de cristal inferiores a 10 nm (Scherrer).

- II. Las espectroscopías Raman e IR del composite NGO-TiO<sub>2</sub> diferencias considerables en la presencia de grupos COOH en el composite obtenido a partir de los materiales fragmentados, la cual se explica nuevamente por la formación de estos grupos que se asocia a la generación de nuevos bordes de lámina en el proceso de corte oxidativo, así como una leve recuperación del orden cristalino.
- I. La caracterización por difracción de rayos X del nuevo composite, revela una mayor presencia de cristales de TiO<sub>2</sub> de fase brookita y un mayor crecimiento de estos cristales, alcanzando un tamaño promedio cercano a los 6 nm, provocados por las modificaciones la presencia de grupos funcionales en los planos basales del GO.

## 8 Referencias

- [1] C. Guozhong, «Nanostructures & nanomaterials: Synthesis, properties & applications.», *Imperial College Press*, 2004.
- [2] Zhipan Zhang, JingZhang, Chen Nan y Liangti Qu, «Graphene quantum dots: an emerging material for energy-related applications and beyond.», *Energy & Environmental Science*, 5, 8869, 2012.
- [3] Xiaoyu, Ridong Cong, Lifen Cao, Shi Liu and Haining Cui, «The structure, morphology and photocatalytic activity of graphene-TiO<sub>2</sub> multilayer films and charge transfer at the interface.», *New J. Chem.*, 14,2362, 2014.
- [4] Yongfang Yang, Lidong Xu, Hefang Wang Wenjie Wang, Lixing Zhang, «TiO<sub>2</sub>/graphene porous composite and its photocatalytic degradation of methylene blue.», *Materials & Design*, Volume 108, Pages 632-639, 2016.
- [5] Mahmood Aliofkhae, Nasar Ali, William I. Milne, Cengiz S. Ozkan, Stanislaw Mitura, Juana L. Gervasoni «Graphene Science Handbook: Size-Dependent Properties.», *Current Applied physics*, CRC Press, Volume 16, Issue 9, Pages 1192-1201, 2016.
- [6] Sora Bak, Doyoung Kim, Hyoyoung Lee «Graphene quantum dots and their possible energy applications: A review.», *Current Applied Physics*, Volume 16, Issue 9, Pages 1192-1201, 2016.
- [7] Zeyan Wang, Baibiao Huang, Ying Dai, Yuanyuan Lin, Xiaoyang Zhang, Xiaoyan Qin, Junpeng Wang, Zhaoke Zheng and Heeng Cheng, «Crystal facets controlled synthesis of Graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites by a one-pot hydrothermal process.», *CrystEngComm*, 14, 1687, 2012.
- [8] Muhammad Shakeel Ahmad, A. K. Pandey, Narsudin Abd Rahim, «Advancements in the development of TiO<sub>2</sub> photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review.», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 77, Pages 89-108, 2017.
- [9] Ligu Wei, Ping Wang, Yulin Yang, Ruiqing Fan, Yuze Yang and Yonglian Qiu, «Construction of efficient photoanodes for dye sensitized solar cells: TiO<sub>2</sub> films with a gradient content of Graphene.», *Sustainable Energy & Fuels*, 1, 1112, 2017.
- [10] Murugesan Janani, Pillalamarri Srikrishnarka, Shantikumar V. Nair and A. Sreekumaran Nair, «An in-depth review on the role of carbon nanostructures in dye-sensitized solar cells.», *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 17914, 2015.
- [11] Yong Liu, Dong Zhang, Yu Shang, Wenting Zang and Miaomiao Li, «Construction of multifunctional films based on graphene-TiO<sub>2</sub> composite materials for strain sensing and photodegradation.», *RSC Advances*, 5, 104785, 2015.

- [12] Xinxin Yu, Ranran Cai, Yuqing Song, Qiang Gao, Nan Pan, Mingzai Wua and Xiaoping Wang «Graphene/TiO<sub>2</sub> hybrid layer for simultaneous detection and degradation by a one-step transfer and integration method.», RSC Advances, 7, 14959, 2017.
- [13] Chen Jianwei et al., «Recent progress in the preparation and application of semiconductor/graphene composite photocatalysts.», Chinese Journal of Catalysis, 34, 621–640, 2013.
- [14] B. Gupta, A.A. Melvin, «TiO<sub>2</sub>/RGO composites: Its achievement and factors involved in hydrogen production.», Renewable and Sustainable Energy Reviews, 76, 1384–1392, 2017.
- [15] Wei-ming Wu et al., «Controllable synthesis of sandwich-like graphene-supported structures for energy storage and conversion», New Carbon Materials, 32(1), 1-14, 2017.
- [16] X. Shi et al., «Recent advances of graphene-based materials for high-performance and new-concept supercapacitors.», Journal of Energy Chemistry, 2017.
- [17] P. Muthirulan, C. Nirmala Devi, M. Meenakshi Sundaram, «A Green approach to the fabrication of titania–Graphene nanocomposites: In sights relevant to efficient photo degradation of Acid Orange 7 dye under solar irradiation.», Materials Science in Semiconductor Processing, Volume 25, Pages 219-230, September 2014.
- [18] Jianfeng Shen, Bo Yan, Min Shi, Hongwei Ma, Na Li and Mingxin Ye, «One step hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide sheets.», Journal of Materials Chemistry, 21, 3415, 2011.
- [19] R. Sanela, «Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño.», Mundo Nano, Volumen 5, No. 1, enero-junio, 2012.
- [20] Zhe Zhang, Wenshu Yang, Xiaoxin Zou, Fugang Xu, Xiaodan Wang, Baili Zhang, JilinTang, «One-pot, solvothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>–graphene composite nanosheets.», Journal of Colloid and Interface Science, Volume 386, Issue 1, Pages 198-204, 15 November 2012.
- [21] Hemraj M. Yadav, Jung-Sik Kim, «Solvothermal synthesis of anatase TiO<sub>2</sub>-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance.», Volume 688, Part B, Pages 123-129, 15 December 2016.
- [22] S. Stankovich, R.D. Piner, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, «Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nano-platelets.», Carbon, 4, pp. 3342–3347, 2006.
- [23] Serhii Shafraniuk, «Graphene: Fundamentals, Devices, and Applications.», Pan Stanford Publishing, 2015.
- [24] A. Grill, and V. Patel, «Characterization of diamondlike carbon by infrared spectroscopy.», Appl. Phys. Lett., Vol. 60, page 2089, 1992.
- [26] Xiao Li, «Synthesis, Properties and Application of Graphene Woven Fabrics.», Springer, Berlin, Heidelberg, pp 1-26, 2015.

- [27] Paolo Bondavalli, «Carbon and Its New Allotropes: Fullerene, Carbon Nanotubes, and Graphene.», *Graphene and Related Nanomaterials*, Elsevier, pages 1–40, 2017.
- [28] Adaptada de: M. Janani, P. Srikrishnarka, S. V. Naira and A. Nair, «An in-depth review on the role of carbon nanostructures in dye-sensitized solar cells.», *J. Mater. Chem. A*, Vol. 3, 2015.
- [29] A. Streitwieser, C. H. Heathcock, E. M. Kosower, «Introduction to organic chemistry.», New York: Macmillan, 4th ed., p. 250, 1992.
- [30] Srinivas Gadipelli, Zheng Xiao Guo «Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation.», *Progress in Materials Science*, Volume 69, Pages 1-60, April 2015.
- [31] M. J. Allen, V. C. Tung and R. B. Kaner, «Honeycomb Carbon: A Review of Graphene.», *Chem. Rev.*, 110, 132–145, 2010.
- [32] M. Hu, Z. Yao, and X. Wang, «Graphene-Based Nanomaterials for Catalysis.», *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 13, pp 3477–3502, 2017.
- [33] Mahmood Aliofkhazraei, Nasar Ali, William I. Milne, Cengiz S. Ozkan, Stanislaw Mitura, Juana L. Gervasoni «Graphene Science Handbook: Electrical and Optical Properties.», *Current Applied physics*, CRC Press, 2016.
- [34] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch and R. J. Young, «Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites.», *Progress in Materials Science*, Volume 90, Pages 75-127, October 2017.
- [35] O. J. Guy, G. Burwell, Z. Tehrani, A. Castaing, K. Walker and S.H. Doak, «Graphene nano-biosensors for detection of cancer risk.», *Materials Science Forum* Vol. 711, pp 246-252, 2012.
- [36] A. Beltrán, et al., «Obtención de grafeno mediante la reducción de óxido de grafito.», *Ingenierías, UNAM*, Vol. XIV, No. 52, Julio-Septiembre, 2011.
- [37] E. Jiménez, «Arquitecturas nanométricas de grafeno y óxido de grafeno modificados con queratina y su funcionalidad como nanocomposito.», Tesis doctoral, UG, 2016.
- [39] Mahmood Aliofkhazraei, Nasar Ali, William I. Milne, Cengiz S. Ozkan, Stanislaw Mitura, Juana L. Gervasoni «Graphene Science Handbook: Fabrication Methods.», *Current Applied physics*, CRC Press, 2016.
- [40] C. Ciceroni, A. Agresti, A. Di Carlo, F. Brunetti, «The Future of Semiconductor Oxides in Next-Generation Solar Cells: Chapter 13 - Graphene Oxide for DSSC, OPV and Perovskite Stability.», *Metal Oxides*, Elsevier, Pages 503–531, 2018.
- [41] S. Pei, H. M. Cheng, «The reduction of graphene oxide.», *Carbon*, Volume 50, Issue 9, Elsevier, Pages 3210-3228, August 2012.

- [42] J. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solís-Fernández, A. Martínez-Alonso, J. Tascón, «Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide.», *Langmuir*, 25(10), pages:5957–5968, 2009.
- [43] C. Gomez-Navarro, J. Meyer, R. Sundaram, A. Chuvilin, S. Kurasch, M. Burghard, et al., «Atomic structure of reduced graphene oxide.», *Nano Lett*, 10(4), pages:1144-1148, 2010
- [44] H. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen, «Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors.», *ACS Nano*, 2(3): 463-470, 2008.
- [45] J. Zhao, S. Pei, W. Ren, L. Gao, H Cheng, «Efficient preparation of large-area graphene oxide sheets for transparent conductive films.», *ACS Nano*;4(9):5245–5252, 2010.
- [46] Toshihide Takagahara and Kyozauro Takeda, «Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials.», *Phys. Rev. B* 46, 15578, 1992.
- [47] Y. Kim, E. Lee, H. Lee and T. Seo, «Characteristics of Reduced Graphene Oxide Quantum Dots for a Flexible Memory Thin Film Transistor.», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9 (19), pp 16375–16380, 2017.
- [48] J. Shang, L. Ma<sup>1</sup>, J. Li, W. Ai, T. Yu & G. Gurzadyan, «The Origin of Fluorescence from Graphene Oxide.», *Scientific Reports*, volume 2, Article number: 792, 2012.
- [49] X. Wang, H. Bai, and G. Shi, «Size Fractionation of Graphene Oxide Sheets by pH-Assisted Selective Sedimentation.», *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (16), pp 6338–6342., 2011.
- [50] T. Palaniselvam, M.Valappil , R.Illathvalappil and S. Kurungot, «Nanoporous graphene by quantum dots removal from graphene and its conversion to a potential oxygen reduction electrocatalyst via nitrogen doping.», *Energy Environ. Sci.*, 7, 1059-1067, 2014.
- [51] Manila Ozhukil Valappil, Vijayamohan K. Pillai, Subbiah Alwarappan, «Spotlighting graphene quantum dots and beyond: Synthesis, properties and sensing applications.», *Applied Materials Today*, Volume 9, Pages 350-371, 2017.
- [52] D. Pan, J. Zhang, Z. Li, and M. Wu, «Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots.», *Adv. Mater.*, 22, 734–738, 2010.
- [53] J. Wen, M. Li, J. Xiao, C. Liu, Z. Li, Y. Xie, P. Ning, H. Cao, Y. Zhangabc , «Novel oxidative cutting graphene oxide to graphene quantum dots for electrochemical sensing application.», *Materials Today Communications*, Volume 8, Pages 127-133, 2016.
- [54] M. Landmann, E. Rauls and W. Schmidt, «The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub>.», *J. Phys.: Condens. Matter* 24, 195503 (6pp), 2012.

- [55] Z. Zhu, H. Cai, D. Sun, «Review: Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) photocatalysis technology for nonthermal inactivation of microorganisms in foods.», *Trends in Food Science & Technology* 75, pages 23–35, 2018.
- [56] A. Sharma, R. Karn, S. Pandiyan, «Synthesis of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Sol-gel Method and Their Characterization.», *Journal of Basic and Applied Engineering Research (JBAER)*; Volume 1, Number 9, 2014.
- [57] A. Cenovar, P. Paunović, A. Grozdanov, P. Makreski, E. Fidancevska, «Preparation of nano-crystalline TiO<sub>2</sub> by sol-gel method using titanium tetraisopropoxide (TTIP).», *Advances in Natural Science: Theory & Applications*; Volume 1, No. 2, 133-142, 2012.
- [58] M. Shafae, E. Goharshadi, M. Mashreghi, M. Sadeghinia, «TiO<sub>2</sub> nanoparticles and TiO<sub>2</sub>-graphene quantum dots nanocomposites as effective visible/solar light photocatalysts.», *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2018.
- [59] K. Kumar, G. Kumar, and K. Reddy, «Rapid microwave synthesis of reduced graphene oxide-supported TiO<sub>2</sub> nanostructures as high performance photocatalyst.», *Materials Today: Proceedings*, 2, pages: 3736 - 3742, 2015.
- [60] S. Liu, C. Liu, W. Wang, B. Cheng and J. Yu, «Unique photocatalytic oxidation reactivity and selectivity of TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites.», *Nanoscale*, 4, 3193–3200, 2012.
- [61] W. Fan, Q. Lai, Q. Zhang, Y. Wang, «Nanocomposites of TiO<sub>2</sub> and reduced Graphene oxide as efficient photocatalysts for hydrogen evolution.», *J. Phys. Chem. C*, 115 (21), pages:10694–701, 2011.
- [62] B. Gupta, A. Melvin, «TiO<sub>2</sub>/RGO composites: Its achievement and factors involved in hydrogen production.», *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 76, pages: 1384–1392, 2017.
- [63] N. Khalida, A. Majid, M. Tahir, N. Niaz, S. Khalid, «Carbonaceous-TiO<sub>2</sub> nanomaterials for photocatalytic degradation of pollutants: A review.», *Ceramics International* 43, pages: 14552–14571, 2017.
- [64] D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, «Principios de análisis instrumental», Cengage Learning Editores, sexta edición, 2008.
- [65] L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka, «Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods», Volume 195, Pages 145-154, 2014.
- [66] G. Will, «Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data», Springer-Verlag, Berlín, Heidelberg, 2006.

- [67] L. Stobinski et al., «Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods», *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 195, 145–154, 2014.
- [68] Y.-J. Liou y W.-J. Huang, «Quantitative Analysis of Graphene Sheet Content in Wood Char Powders during Catalytic Pyrolysis», *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 29, n° 5, pp. 406-410, 2013.
- [69] Challa S. S. R. Kumar, «Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization», Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [70] A. Jorio, R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, «Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems.», WILEY-VCH, 2011.
- [71] J. R. Ferraro, K. Nakamoto and C. W. Brown, «Introductory Raman Spectroscopy.», Second edition, Elsevier, 2003.
- [72] M. Wall, «Raman Spectroscopy: Optimizes Graphene Characterization.», *Advanced Materials & Processes*, pages 35-38, 2012.
- [73] S. Perumbilavil, P. Sankar, T. P. Rose, and R. Philip, «White light Z-scan measurements of ultrafast optical nonlinearity in reduced Graphene oxide nanosheets in the 400–700 nm región.», *Applied Physics Letters* 107, 051104, 2015.
- [74] J. Ryu, E. Lee, S. Lee and J. Jang, «Fabrication of graphene quantum dot-decorated graphene sheets via chemical surface modification.», *Chem. Commun*, 50, 15616., 2014.
- [75] C. Cong, T. Yu, R. Saito, G. F. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, «Second-Order Overtone and Combination Raman Modes of Graphene Layers in the Range of 1690–2150 cm<sup>-1</sup>.», *ACS Nano*, 5 (3), pp 1600–1605, 2011.
- [76] P. Larkin, «Infrared and Raman spectroscopy: principles and spectral interpretation.», Elsevier, U.S.A, 2011.
- [77] D. A. Skoog, F. J. Holler y S. R. Crouch, «Principios de análisis instrumental.», Cengage Learning Editores, sexta edición, 2008.
- [78] L. Shahriary, A. A. Atgawale, «Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach.», *International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering*, Vol. 02, No. 01, January, 2014.
- [79] R. F. Egerton, «Physical Principles of Electron Microscopy An Introduction to TEM, SEM, and AEM.», Springer, Second edition, 2016.
- [80] Spence, John C. H., «High-Resolution Electron Microscopy.», Oxford, Third edition, 2009.
- [81] C. Koch, I. Ovid'ko, S. Seal, S. Veprek. «Structural Nanocrystalline Materials: Fundamentals and Applications.», Cambridge University Press, 1<sup>st</sup> edition, pp. 95, 2007.

[82] J. Xu, J. Jin, Z. Ying, W. Shi and T. Peng, «Composite electrode of TiO<sub>2</sub> particles with different crystal phases and morphology to significantly improve the performance of dye-sensitized solar cells.», RSC Adv., 5, 32536–32545, 2015.

[83] X. Hao, Z. Jin, J. Xu, S. Min and G. Lu, «Functionalization of TiO<sub>2</sub> with graphene quantum dots for efficient photocatalytic hydrogen evolution.», Superlattices and Microstructures 94, 237-244, 2016.

[84] Ji-Guang Li, Takamasa Ishigaki, «Brookite → rutile phase transformation of TiO<sub>2</sub> studied with monodispersed particles.», Acta Materialia , Volume 52, Issue 17, Pages 5143-5150, 2004.