



**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN CIENCIAS APLICADAS

**Síntesis y caracterización de materiales
compuestos de óxido de grafeno con
nanopartículas de plata y con dióxido de titanio**

Tesis que presenta

Reinaldo David Martínez Orozco

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias Aplicadas

En la opción de

Ciencias de Materiales

Director de la Tesis:

Dr. Vicente Rodríguez González

San Luis Potosí, S.L.P., Agosto de 2011



Constancia de aprobación de la tesis

La tesis “**Síntesis y caracterización de materiales compuestos de óxido de grafeno con nanopartículas de plata y con dióxido de titanio**”, presentada para obtener el Grado de de Maestro en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales fue elaborada por **Reinaldo David Martínez Orozco** y aprobada el **13 de julio de 2011** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Dr. Vicente Rodríguez González
(Director de la tesis)

Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus
(Miembro del Comité Tutorial)

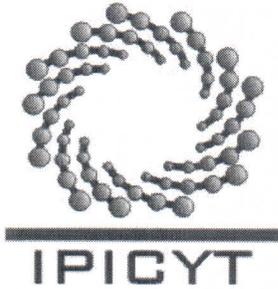
Dr. José Luis Rodríguez López
(Miembro del Comité Tutorial)



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Nuevos Materiales Fotocatalíticos de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. Vicente Rodríguez González.

Durante la realización del trabajo, el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología 332889 y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 003 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la opción de Ciencia de Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 5 días del mes de agosto del año 2011, se reunió a las 13:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. Haret-Codratian Rosu Barbus	Presidente	IPICYT
Dr. José Luis Rodríguez López	Secretario	IPICYT
Dr. Vicente Rodríguez González	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

**MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS
EN LA OPCION DE CIENCIA DE MATERIALES**

sustentó el C.

Reinaldo David Martínez Orozco

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis y caracterización de materiales compuestos de óxido de grafeno con nanopartículas de plata y con dióxido de titanio

que se desarrolló bajo la dirección de

Dr. Vicente Rodríguez González

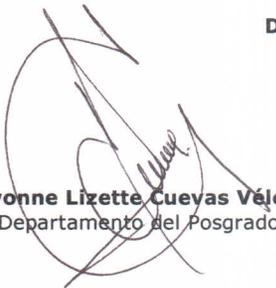
El Jurado, después de deliberar, determinó

APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 14:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los días del mes de de .


Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico


Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado

Agradecimientos

A mi familia, por motivar y tolerar las actividades que disfruto. Gracias Rosario, Diego, Camila y Valeria. A mis padres y hermanos, aunque lejos, siempre juntos.

Al Dr. Vicente Rodríguez González, por el apoyo durante el desarrollo de esta tesis, por compartir su conocimiento y amistad.

Deseo agradecer a los doctores Haret C. Rosu Barbus y José Luis Rodríguez López, por estar dispuestos en todo momento en la revisión de la tesis y sugerencias aportadas.

Mi agradecimiento a los doctores: Miguel Ávalos, Horacio Flores, Braulio Gutiérrez, Román López, José Luis R. Chávez, José Luis L. Llamazares, Vladimir Escobar, por sus comentarios, enseñanzas y consejos.

A los técnicos académicos de la DMA: M. C. Gladis Labrada, M. C. Beatriz Rivera y al Dr. Nicolás Cayetano. Y de la DCA: M. C. Dulce Partida, M. C. Guillermo Vidriales y al M. C. Juan Pablo Rodas, por su inmensa ayuda y orientación en la etapa de caracterización.

A mis compañeros del IPICYT por la amistad y el agradable ambiente durante mi formación.

Finalmente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la becas otorgada para la realización del posgrado

Índice general

Capítulo 1. Antecedentes	1
1.1 El carbono en los materiales	1
1.2 Consideraciones sobre el grafeno	4
1.3 Propiedades	6
1.3.1 Estructura cristalina real y recíproca	6
1.3.2 Propiedades vibracionales	8
1.3.3 Propiedades electrónicas	9
1.4 Conclusiones	12
Capítulo 2. Síntesis y caracterización del óxido de grafeno	13
2.1 Introducción	13
2.2 Sección experimental	17
2.2.1 Materiales	17
2.2.2 Preparación del óxido de grafito	17
2.2.3 Reducción del óxido de grafito	17
2.3 Resultados y discusiones	18
2.3.1 Difracción de rayos X	18
2.3.2 Espectroscopia Raman	22
2.3.3 Espectros infrarroja con transformada de Fourier	27
2.3.4 Morfología	29
2.4 Conclusiones	32
Capítulo 3. Sistema nanopartículas de plata-óxido de grafeno	33
3.1 Introducción	33
3.2 Sección experimental	36
3.2.1 Preparación del óxido de grafito	36
3.2.2 Síntesis del sistema AgNPs/rGO	36
3.3 Resultados y discusiones	37
3.3.1 Caracterización estructural	37

3.3.2 Espectroscopia Raman	39
3.3.3 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa	40
3.3.4 Microscopia electrónica	41
3.4 Conclusiones	44
Capitulo 4. Sistema óxido de grafeno-semiconductor (TiO₂/rGO)	45
4.1 Introducción	45
4.1.1 Bases de la fotocatalisis heterogénea con TiO ₂	47
4.2 Sección experimental	52
4.2.1 Preparación de los sistemas TiO ₂ /rGO(x)	52
4.3 Resultados y discusiones	53
4.3.1 Difracción de rayos X	53
4.3.2 Espectroscopia Raman	54
4.3.3 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa	57
4.3.4 Caracterización morfológica	60
4.4 Actividad fotocatalítica	61
4.4.1 Condiciones de la fotocatalisis	61
4.4.2 Evaluación fotocatalítica	62
4.5 Conclusiones	66
Capitulo 5. Conclusiones finales	67
5.1 Conclusiones finales	67
5.2 Trabajo a futuro	68
5.3 Referencias	69

Resumen

El grafeno es un alótropo de carbono de baja dimensionalidad (2D) descubierto en el 2004. En recientes años, este material ha generado grandes expectativas en muchas de las áreas de investigación desde la ciencia básica hasta la ciencia aplicada. Motivados por lo anterior, en este trabajo de tesis presentamos los resultados de la síntesis de óxido de grafeno por métodos químicos. Durante este proceso, se evalúan los resultados de la síntesis por diferentes métodos de caracterización. Posteriormente, se realizaron dos materiales compuestos a partir de una suspensión de óxido del grafeno: óxido de grafeno-nanopartículas de plata (AgNPs/rGO) y óxido de grafeno-nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂/rGO). Respecto al sistema AgNPs/rGO, los resultados muestran una adecuada funcionalización y dispersión de nanopartículas de plata sobre el óxido de grafeno; asimismo, el método utilizado permite ser amigable con el medio ambiente pues se evita el uso de reductores y surfactantes. Referente a los sistemas TiO₂/rGO, estos mostraron propiedades fotocatalíticas en la degradación de dos colorantes modelo. Los resultados de la tesis abren la posibilidad de obtener compuestos basados en óxido de grafeno por métodos químicos, con propiedades sinérgicas y de bajo coste.

Palabras Clave: *Óxido de grafeno, nanopartículas metálicas, nanocompuestos, fotocatalisis.*

Abstract

Graphene is an allotrope of carbon with a two-dimensional (2D) structure, discovered in 2004 ^[9]. In recent years, this material has generated a lot of interest in many areas of research, from basic science to applied science. For this reason, this thesis presents the results of graphene oxide synthesized by chemical methods. During this process, the results of the synthesis by different methods have been evaluated. As a result, two composites have been prepared: (1) graphene oxide with silver nanoparticles (AgNPs/rGO), and (2) graphene oxide with titanium dioxide (TiO₂/rGO). Result from the AgNPs/rGO system, show adequate functionalization and dispersion of silver nanoparticles on graphene oxide. In addition, the method is environmentally friendly because it avoids the use of reducing agents and surfactants. The TiO₂/rGO systems show photocatalytic properties in the degradation of two model dyes. The results of this work show cost-effective method to make oxide-based compounds of graphene, which have interesting and useful properties.

Keywords: *Graphene oxide, metallic nanoparticles, nanocomposites, photocatalyst.*

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar óxido de grafeno por métodos químicos, caracterizarlo y posteriormente, realizar sistemas compuestos basados en el óxido de grafeno (específicamente con nanopartículas de plata y con dióxido de titanio).

Objetivos específicos

Para llegar a cubrir el objetivo general es necesario establecer los objetivos específicos que a continuación se describen:

- Síntesis y caracterización de óxido de grafeno (rGO) por métodos químicos a partir de grafito comercial.
- Síntesis y caracterización de los compuestos:
 - a) Sistema nanopartículas de plata-óxido de grafeno (AgNPs/rGO)
 - b) Sistema nanopartículas de óxido de titanio-óxido de grafeno (TiO₂/rGO).

Para estudiar y evaluar las propiedades de los materiales obtenidos es necesario una etapa de caracterización por los siguientes métodos:

- Difracción de rayos X.
- Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.
- Espectroscopia Raman.
- Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.
- Microscopia electrónica.

Posteriormente, evaluar el anclaje de las nanopartículas de plata sobre el óxido de grafeno y probar las propiedades fotocatalíticas de los sistemas TiO₂/rGO en la degradación de dos colorantes modelo.

CAPITULO 1

Antecedentes

1.1 El carbono en los materiales

El carbono es quizás uno de los elementos más importantes de nuestro mundo y aunque sólo represente el 1% de toda la materia conocida del universo y únicamente el 0.03% de la corteza terrestre, es el componente principal de los seres vivos (20% en masa) [1]. Además, resulta fundamental en biología y medicina pero también en la producción de energía y en la conservación del medio ambiente. Asimismo, toda la química que da lugar a la vida está basada en el carbono y se conoce como Química Orgánica, incluso podemos decir que el carbono es culpable de la existencia de la vida [2].

Pero, ¿qué hace que el carbono sea un elemento tan especial? El átomo de carbono presenta ciertas propiedades y su química es mucho más extensa que la del resto de los elementos de la tabla periódica. En la naturaleza existe un enorme número de compuestos consecuencia de su combinación mediante enlaces covalentes con otros elementos. Resulta curioso observar cómo un mismo elemento puede dar lugar a materiales tan distintos; basta pensar, en las diferentes propiedades que presentan el diamante, el grafito o un trozo de carbón amorfo. Tres materiales iguales en cuanto a composición, ya que todos están formados exclusivamente por átomos de carbono, pero absolutamente distintos en cuanto a su apariencia y/o características.

Para entender el porqué de todas estas particularidades, es necesario considerar la configuración electrónica del átomo de carbono. Recordemos que este elemento posee 6 electrones que, en principio, se distribuirían en los diferentes orbitales atómicos (niveles de energía permitidos a los electrones en su movimiento alrededor del núcleo) de la siguiente manera: $1s^2 2s^2 2p^2$. Ahora bien, los cuatro orbitales del último nivel (los llamados orbitales de valencia) no permanecen tal cual sino que pueden combinarse entre ellos formando unos nuevos orbitales

llamados orbitales moleculares o híbridos. Dependiendo de cómo lo hagan, dan lugar a diferentes tipos de orbitales en los que se situarán los cuatro electrones de valencia, que son los que participan en el enlace químico para formar los diferentes compuestos. Los tipos de hibridación posibles para el carbono son los llamados sp^3 , sp^2 o sp . Por tanto, la clave reside en la distinta forma en que se disponen los átomos del carbono en el espacio, íntimamente ligada al tipo de hibridación que se haya producido entre sus orbitales. Así, en el diamante, los átomos de carbono presentan una hibridación sp^3 , es decir, se obtienen a partir de las combinaciones lineales de las funciones s , p_x , p_y y p_z , originando cuatro orbitales híbridos que adoptan una disposición tetraédrica en el espacio, donde cada átomo de carbono se une a otros cuatro mediante enlaces covalentes dando lugar a la estructura tridimensional, y es justamente esta red tridimensional de enlaces covalentes la que determina la enorme dureza que presenta el diamante (Ver Figura 1 (a)). Entre otras propiedades que presenta el diamante y que hace que sea codiciado no sólo por su belleza sino también por sus importantes propiedades tecnológicas, destacan su alto punto de fusión, su completa transparencia y el no ser conductor sino un excelente aislante térmico y eléctrico.

Sin embargo, cuando los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , los orbitales híbridos resultantes de las combinaciones lineales de las funciones de onda s , p_x y p_y , se distribuyen en un plano formando ángulos de 120° y el orbital de tipo p puro (p_z) se dispone perpendicularmente a dicho plano. Este tipo de hibridación es la que presentan los átomos de carbono que forman el grafito, originándose un material formado por láminas paralelas entre sí. Como se puede observar en la Figura 1.1 (b). En el grafito, cada átomo de carbono se enlaza muy fuertemente con otros tres átomos de carbono formando una malla de aspecto hexagonal. Este tipo de materiales presenta la particularidad de que, aunque los átomos que se encuentran en el mismo plano están muy fuertemente unidos entre sí (enlaces covalentes entre híbridos sp^2), las láminas se unen unas a otras mediante fuerzas de van der Waals, que son mucho más débiles que los enlaces covalentes. Como consecuencia, las propiedades del grafito son diferentes en el plano y en la dirección perpendicular al mismo. Es decir, el grafito presenta una

gran anisotropía en sus propiedades, variando muchas de ellas sustancialmente dependiendo de la dirección en que se realice la medida.

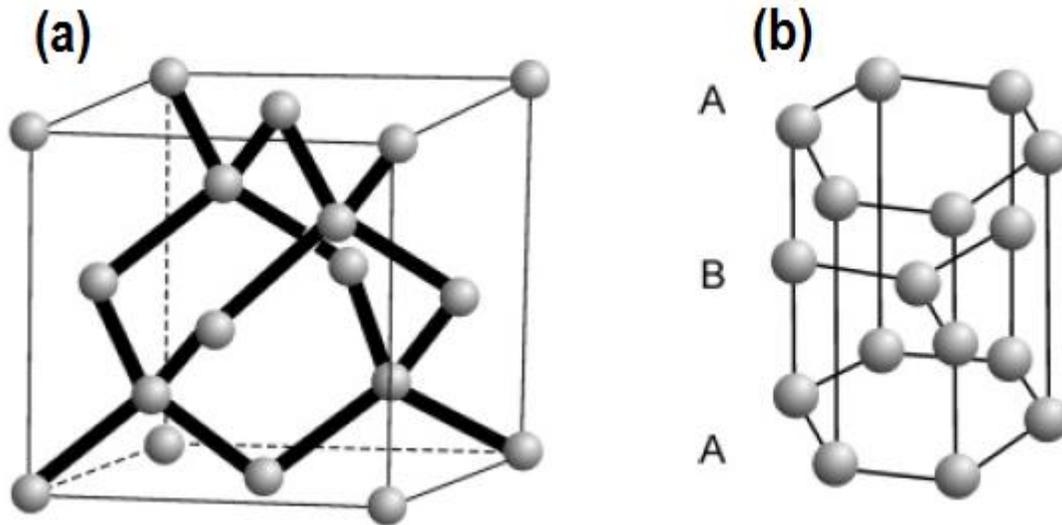


Fig. 1.1. Esquema de las estructuras del diamante (a) y del grafito (b), adaptado de [3].

De estas características del enlace atómico se derivan sus propiedades físicas. Así, por ejemplo, el grafito es un material que presenta una dureza elevada en el plano pero mucho menor en la dirección perpendicular y por tanto es muy fácil separarlo en láminas (exfoliarlo). De manera análoga, es un buen conductor de la electricidad en el plano y muy malo en la dirección perpendicular. El grafito es además un material muy inerte y cuando es sometido a altas presiones y temperaturas, es posible cambiar su estructura cristalina e incluso puede llegar a convertirse en diamante, como ocurre en el interior de la Tierra.

1.2 Consideraciones sobre el grafeno

Por mucho tiempo se consideró que el carbono puro, a temperatura y presión ambiente, sólo existía en dos formas alotrópicas: grafito y diamante. Todo esto ha cambiado, hace poco más de una década se encontraron un par de formas alotrópicas más del carbono, denominadas de baja dimensionalidad: los fulerenos que poseen dimensión cero (0D) [4] y los nanotubos de carbono que son unidimensionales (1D) [5]. Pero en esta secuencia de dimensionalidad faltaba la estructura 2D y parecía que a nadie le había interesado buscarla porque en los años 30 del siglo pasado (XX), Rudolf Peierls [6] y Lev D. Landau [7] habían demostrado teóricamente que en un cristal estrictamente bidimensional era termodinámicamente inestable, puesto que el valor medio de las fluctuaciones térmicas de los fonones, escalan logarítmicamente con el tamaño de la muestra divergiendo en el límite termodinámico, lo cual implicaba que un cristal con estas características, simplemente se desintegraría o se transformaría a un sistema tridimensional. Más tarde, Mermin, Wagner y Hohenberg extenderían este resultado a sistemas bidimensionales más generales, estableciendo que no existe orden de largo alcance en dos dimensiones [8].

Por eso cuando en el año 2004, Andrei Geim, Kostya Novoselov y colaboradores reportaron el aislamiento del grafeno a través de “descascarar” grafito, sorprendió a muchos científicos quienes suponían que la capa bidimensional de átomos de carbono no podría existir como un sistema libre, –como apuntaba el argumento de Landau y Peierls– y que al intentar producirla, terminaría convertida en una irregular partícula microscópica de hollín o en alguna estructura curvada de carbón. Este hecho ponía fin a las predicciones de Peierls-Landau e iniciaba la era del grafeno, hoy considerada el bloque generador de las otras estructuras de diferente dimensionalidad: la inclusión de 12 pentágonos en la red de grafeno produce el fullereno (C_{60}), al enrollarse forma los nanotubos de carbono y al apilarse el grafito [9].

Hoy se sabe que el grafeno es estable y que sus vibraciones se acomodan en ondulaciones con amplitudes de alrededor de 1 nm a lo largo de la membrana

atómica [10-11]. Estas ondulaciones son intrínsecas del grafeno y son resultado de inestabilidades vibracionales; por consecuencia, el cristal no se encontrará en una situación completamente plana, apareciendo corrugaciones y defectos. El hecho de encontrarse curvado hace que el grafeno presente modificaciones en sus propiedades físicas con respecto a la situación ideal.

Más tarde, el grupo de Geim perfeccionó el método de síntesis original [12], sustituyendo la cinta adhesiva por una superficie dura donde se deslizaban muestras de grafito. Pocos meses después, Zhang y colaboradores, en la Universidad de Columbia, confirmaban que esta técnica era apropiada para sintetizar grafeno [13]. Al mismo tiempo Walter de Heer y Claire Berger en el Tecnológico de Georgia, desarrollaron un procedimiento de crecimiento epitaxial del grafeno [14]. Así, en menos de 10 años, se han desarrollado diversos métodos de producción de grafeno.

Desde su aislamiento, el grafeno ha mostrado diversas propiedades que lo hacen extremadamente interesante: es el único material –al menos por ahora– que se puede obtener como un sistema libre con espesor de un átomo, esto lo convierte en un material prácticamente bidimensional (2D); sus enlaces covalentes lo hacen el material más resistente a la tensión, más que el acero para dimensiones comparables. Esta resistencia mecánica y rigidez son también características de otros sistemas de carbono, como es el caso de las fibras y los nanotubos [15]. El grafeno se puede ver como un objeto que es todo él su superficie, por tanto, se halla mucho más expuesto a influencias del medio externo que otros materiales [16]. Pero a pesar de ser descubierto recientemente, algunas de las propiedades del grafeno son conocidas por más tiempo. Los primeros trabajos comienzan con el estudio de la teoría de bandas del grafito por Wallace en 1946 [17]. En este trabajo, Wallace estudia a profundidad la estructura de bandas del grafito mediante la aproximación de enlace fuerte (*tight binding*) y describe su naturaleza semi-metálica. En los siguientes apartados se mencionan algunas de las propiedades del grafeno.

1.3 Propiedades

1.3.1 Estructura cristalina real y recíproca

El grafeno es simplemente una monocapa de grafito con espesor de una átomo, organizados en una estructura hexagonal mediante enlaces covalentes identificados como sp^2 . Cuando varias de estas hojas de grafeno se apilan, la interacción van der Waals ocurre entre ellas formándose la estructura tridimensional del grafito en una secuencia de apilamiento escalonada ABAB. Si superponemos alrededor de 3 mil de estas capas individuales, obtenemos una película de un micrómetro de espesor de grafito.

La celda unitaria del grafeno monocapa contiene dos átomos de carbono, A y B, cada uno formando una red triangular bidimensional, como se muestra en la Figura 1.2 (a).

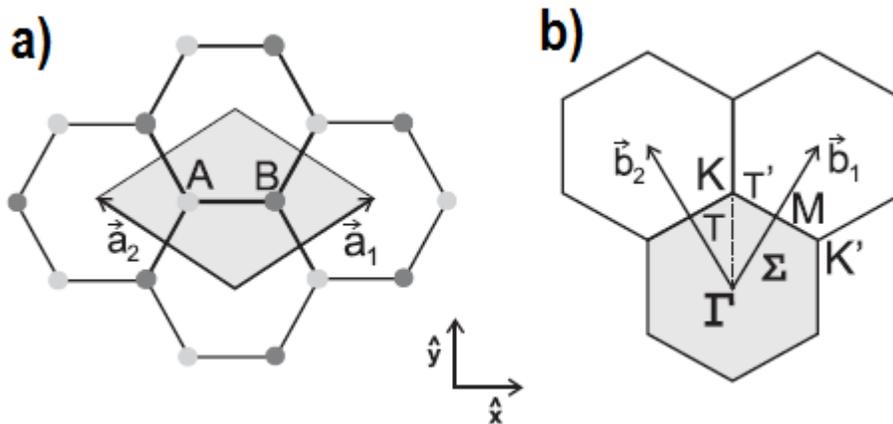


Fig. 1.2. a) Imagen de la estructura hexagonal en el plano del grafeno y b) vectores de la red recíproca, adaptada de [18].

Los vectores primitivos \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 en la Figura 1.2 (a), pueden ser escritos en términos del parámetro de red \mathbf{a} como [18]:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}) \text{ y } \mathbf{a}_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}\hat{x} + \hat{y}) \quad (1.1)$$

El valor del parámetro de red corresponde a $a = 2.46 \text{ \AA}$, similar al del grafito de donde se deriva y la distancia entre dos átomos vecinos carbono-carbono es de 1.42 \AA [18].

Asimismo, la primera zona de Brillouin del grafito es también hexagonal y muestra en la Figura 1.3, en donde los vectores recíprocos \mathbf{b}_1 y \mathbf{b}_2 están dados por [18].

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a} \left(\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{k}_x + \hat{k}_y \right) \text{ y } \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{\sqrt{3}}{3} \hat{k}_x + \hat{k}_y \right) \quad (1.2)$$

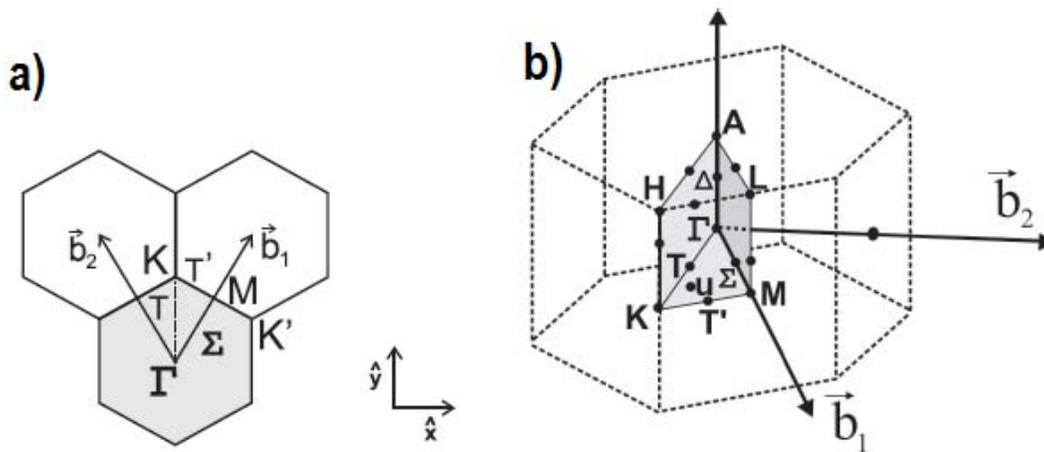


Fig. 1.3. a) Celda unitaria del grafito en el espacio recíproco y b) zona de Brillouin para el grafito, adaptado de [18].

1.3.2 Propiedades vibracionales

El grafeno está compuesto por átomos de carbono que ocupan los sitios de una red hexagonal bidimensional, posee un eje de simetría de orden 6 y un plano horizontal de reflexión. El grupo espacial del grafeno es el D_{6h} . Aparte de los 3 modos normales de traslación, el grafeno posee otros 3 modos ópticos en el centro de la zona de Brillouin ($q \approx 0$), que puede descomponerse en la siguiente representación irreductible [19]:

$$\Gamma_{grafeno}^{vib} = A_{2u} \oplus B_{2g} \oplus E_{1u} \oplus E_{2g}$$

Los modos ópticos vibracionales de la red del grafeno se muestran en la Figura 1.4.

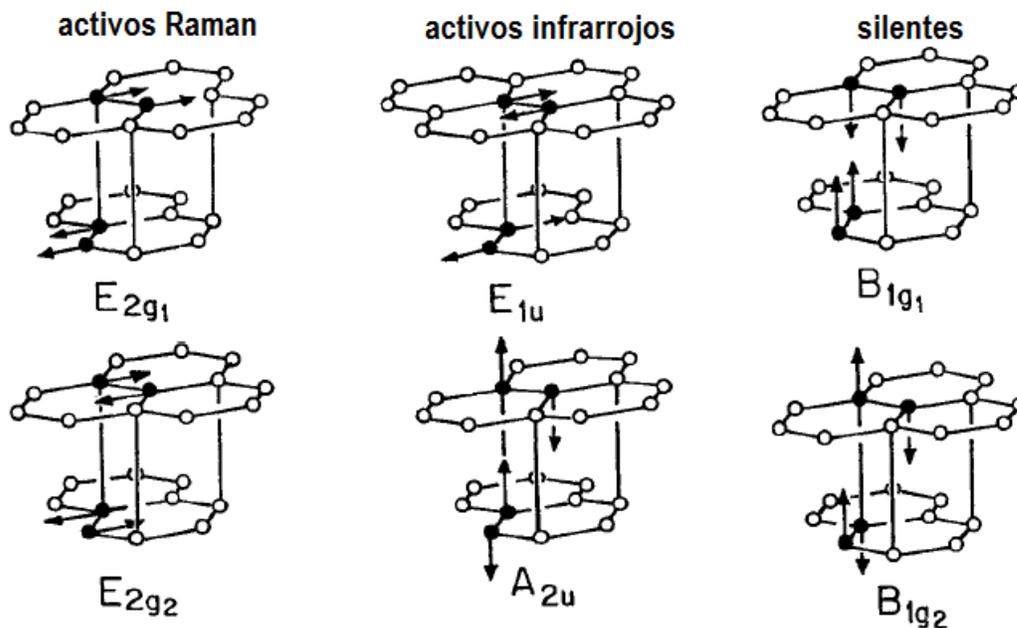


Fig. 1.4. Modos ópticos vibracionales del grafeno, adaptado de [20]

Las representaciones A_{2u} y E_{1u} son traslaciones en el plano, el modo B_{2g} es un fonón óptico donde los átomos de carbono se mueven perpendiculares al plano del grafeno. Finalmente, el modo E_{2g} es una vibración óptica en el plano doblemente degenerado. De los 6 modos, únicamente el modo E_{2g} es activo en Raman [19-20].

1.3.3 Propiedades electrónicas

Los átomos poseen electrones que se encuentran cerca de sus núcleos así como electrones lejos de ellos (de valencia). Los electrones de valencia llegan a separarse de los núcleos cuando reciben cierta energía adicional externa, por ejemplo, cuando se aplica un campo eléctrico al material, estos electrones de valencia se separan de sus núcleos y se convierten en electrones de conducción. En el caso de materiales constituidos por átomos que no tienen sus niveles electrónicos completos, existen huecos (ausencia de electrones en la banda de valencia) que también pueden separarse de los núcleos si se les adiciona energía. Ésta es la forma en que se producen corrientes de electrones o huecos en un semiconductor. En conducción, estos portadores de carga (electrones o huecos) colisionan entre sí, disminuyendo la velocidad con la que se mueven. Sin embargo, en el grafeno los electrones o huecos se comportan como partículas que se mueven a una velocidad constante, viajando distancias del orden de micras sin sufrir dispersión. Este hecho determina que la movilidad de los electrones sea de alrededor de 200,000 cm²/Vs en comparación a los 140,000 cm²/Vs en el silicio [21]. Esta es la característica más atractiva del grafeno. ¿Pero qué les permite a los portadores moverse de esta manera en el grafeno? La respuesta la tenemos en su estructura electrónica, pues ésta determina las energías características que pueden tener los portadores de carga en el grafeno. En un material convencional, la relación de dispersión de un electrón o hueco es del tipo parabólico (cuadrático) [22]:

$$E(\vec{k}) \approx \frac{k^2}{2m} \quad (1.3)$$

donde m es la masa efectiva del portador y k su momento. Y donde la velocidad del portador viene dada por:

$$v = \frac{dE}{dk} = \sqrt{\frac{2E}{m}} \quad (1.4)$$

de modo que, la velocidad de un portador depende de la energía que adquiere como resultado de las interacciones colectivas. No obstante, en el grafeno, la relación de dispersión de la energía alrededor del nivel de Fermi (E_F) es aproximadamente lineal, es decir: $E(\vec{k}) \approx V_F k$, donde V_F es la velocidad de Fermi y por lo tanto, V_F es una constante con un valor aproximado de $V_F = dE/dk \approx 1 \times 10^6$. Esta relación lineal entre la energía y el momento de los portadores, fue predicha teóricamente por Wallace hace muchos años [17], y se confirmó experimentalmente por Bostwick y colaboradores [22], mediante la técnica de espectroscopia conocida como ARPES (*Angle Resolved Photo Electron Spectroscopy*) al medir la función espectral de los portadores del carga del grafeno (ver Figura 1.5). Asimismo se han estudiado las propiedades electrónicas de este material mediante métodos numéricos en el contexto de la Teoría del Funcional de la Densidad, obteniéndose la estructura de bandas del grafeno por cálculos de primeros principios. Donde se observa que ambos espectros (teórico y experimental) coinciden y la dispersión $E(\vec{k}) = V_F k$ define una superficie tridimensional conocidos como conos de Dirac por la geometría cónica que presentan y por la similitud al espectro de energías de fermiones de Dirac sin masa [21-22].

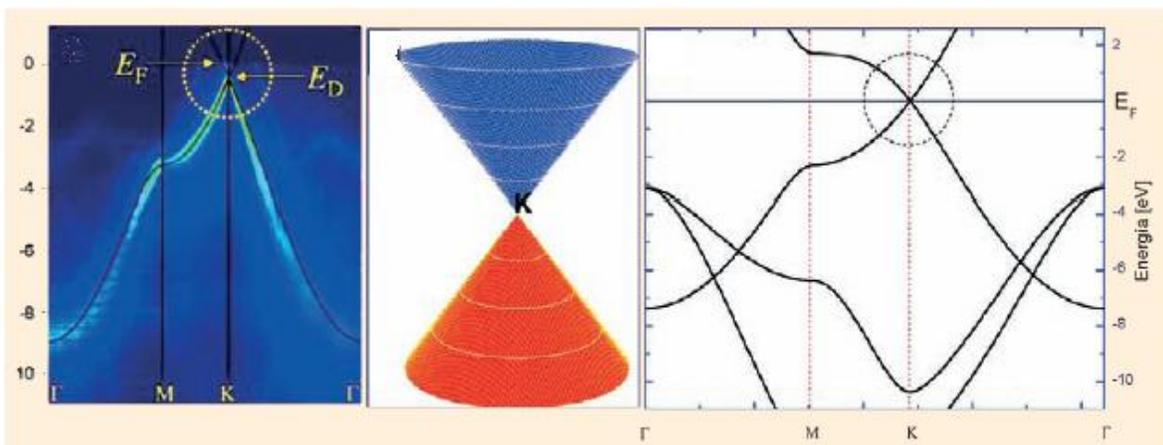


Fig. 1.5. Estructura de bandas del grafeno, adaptado de [22]

Esta situación es única en materiales, pues usualmente una partícula de spin $\frac{1}{2}$ y masa m , como los electrones pueden tener solo spin hacia arriba y hacia abajo. Esta es la conexión maravillosa con la electrodinámica cuántica: los portadores en el grafeno, se comportan como partículas cargadas sin masa y sus espines tienen simetría conjugada. Esta cualidad de los electrones en un material no se había observado previamente y, más importante aún podría ser aprovechado para innovaciones tecnológicas [21-22].

1.4 Conclusiones

El grafeno es un material con excepcionales propiedades y que puede operar a escala nanométrica, todo esto apunta a que en un futuro, se pueda tomar beneficio de este material. Los actuales retos por ahora, es buscar el mejor método de síntesis y caracterización del grafeno en cantidades adecuadas, así como la mejora en las potenciales aplicaciones contempladas.

Sin duda, falto mencionar más propiedades respecto al grafeno, pero existe infinidad de información sobre grafeno en la literatura.

CAPITULO 2

Síntesis y caracterización del óxido de grafeno

2.1. Introducción

El óxido de grafito es un compuesto obtenido por oxidación de grafito mediante fuertes oxidantes en ambientes ácidos [23-25]. En contraste con el grafito, sus láminas o capas consisten en un esqueleto carbonoso formado por un gran número de carbonos con hibridación sp^3 y un pequeño número de hibridación sp^2 [26]. Este cambio de hibridación sp^2 a sp^3 (sobre todo enlazado a oxígenos) lo vuelven aislante. La estructura resultante del óxido de grafito contiene diferentes cantidades de grupos funcionales distribuidas al azar, induciendo rugosidades junto con defectos asociados en el esqueleto carbonoso, perturbando las propiedades estructurales y electrónicas [26-27]. Estos grupos funcionales le confieren al óxido de grafito el carácter hidrófilo permitiendo formar dispersiones estables en agua, en donde se pueden detectar estructuras de una sola lámina (grafeno monocapa) [26,28]. Tras el proceso de oxidación, la distancia interplanar en la dirección c incrementa de 3.35 Å del grafito inicial a 7-10 Å, dependiendo del proceso de oxidación. Esto facilita la exfoliación del grafito debido a la reducción de la fuerzas interplanares (interacciones van der Waals) [26-29]. Un método muy empleado para medir la extensión de la oxidación en el grafito, consiste en cuantificar la relación atómica carbono-oxígeno.

La actual atención en el óxido de grafito se fundamenta en la interesante química de intercalación que presenta, pues ofrece muchas posibilidades de obtener nanocompuestos [28]. En efecto, de forma similar a los sólidos laminados, el óxido de grafito se puede exfoliar. La exfoliación consiste en la separación de las láminas gráficas individuales y se consigue mediante un choque térmico a alta temperatura (~ 1000 °C), por microondas o por ultrasonido, eliminando por volatilización repentina el intercalado o los componentes oxidados del grafito, consiguiéndose una extensión unidireccional de las láminas [26-30].

Aunque el óxido de grafito se conoce desde 1859 [23] y varios modelos se han propuesto, su estructura permanece aún sin definir. Los principales modelos que han sido planteados para el óxido de grafito son: el modelo de Hofmann [31], el modelo de Ruess [32], el modelo de Scholz–Boehm [33] y el modelo de Lerb-Klinowski [34]. El modelo de Hofmann propone que únicamente los grupos epoxy (–O–) están situados sobre la superficie del óxido de grafito. Ruess plantea una variación del modelo de Hofmann con la incorporación de grupos hidroxilos (–OH) y considera que las hibridaciones sp^3 son responsables de las rugosidades en la estructura. Más tarde, el modelo de Ruess fue revisado por Scholz y Boehm señalando que los grupos funcionales cetonas (–C=O), también se encuentran presentes en las rugosas capas del óxido de grafito. Finalmente, Lerb-Klinowski presentaron un nuevo modelo estructural basado en experimentos resonancia magnética nuclear (NMR) y fue muy bien recibido. Este modelo plantea que los grupos funcionales hidroxilos (–OH) y epoxy (–O–) se encuentran en los planos del óxido de grafito, en tanto que los grupos carboxilos (–COOH), se localizan en los bordes. A pesar de explicar la presencia de los grupos epoxy e hidroxyl, este modelo deja varias preguntas sin respuesta. Primero, aunque los grupos carboxilos estén presentes en los bordes de este modelo, los datos de NMR no lo confirman. Segundo, los grupos hidroxilos se encuentran muy cercanos unos a otros en este modelo, lo cual debería causar inestabilidades debidos a repulsiones electrostáticas entre ellas [35]. A pesar de todos estos esfuerzos, hasta este momento no existe un modelo que describa completamente la estructura del óxido de grafito. Esto se debe principalmente a que el óxido de grafito es un compuesto no estequiométrico y altamente higroscópico, es decir, su composición varía en función del método de síntesis, de la extensión de oxidación y de las condiciones del medio ambiente [27, 36-37]. Todo esto complica poder definir una estructura cristalina para el óxido de grafito como sucede con la gran mayoría de los óxidos. Lo anterior demuestra el intenso trabajo realizado alrededor del óxido de grafito y se debe principalmente a una razón, la forma más sencilla y barata de obtener grafeno en bulto, es a partir de la reducción del óxido de grafito.

Con respecto a la reducción, éstos generalmente se realizan por métodos químicos implicando la exposición del óxido de grafito a agentes reductores, principalmente la hidracina (N_2H_4) y el borohidrato de sodio ($NaBH_4$) [38-39]. Durante el proceso de reducción, la dispersión del óxido de grafito cambia de un color oscuro a negro y el material reducido comienza a formar agregados para eventualmente precipitar. Esta precipitación ocurre presumiblemente por la pérdida del carácter hidrófilo debido a la remoción de los grupos funcionales e inmediata incompatibilidad con el medio acuoso. Asimismo, dado que el óxido de grafito es aislante por la ruptura de los enlaces sp^2 , en la reducción se busca restaurar estos enlaces [28,38]. Pero una de las desventajas de la remoción de los grupos funcionales, es la introducción de defectos estructurales en los carbonos sp^2 (generalmente vacancias), generando considerable material con residuales contenidos de oxígeno, afectando las longitudes de enlace y periodicidad del grafeno [27, 29, 40-41]. ¿Pero entonces porqué seguir usando esta ruta de síntesis? Simplemente porque es de bajo coste, permite obtener un gran rendimiento y un compuesto de gran estabilidad (rGO, *reduced graphene oxide*). Idealmente, el óxido de grafito debería ser rigurosamente reducido y recuperar las deseables propiedades del grafeno, pero hasta el momento se continúa la investigación al respecto. En este mismo contexto, dado que las hojas de grafeno poseen una alta superficie específica, tienden a formar aglomerados irreversibles para recuperar su configuración gráfica mediante interacciones π - π y/o fuerzas de van der Waals. Como menciona Li y colaboradores [39], la clave en la síntesis y procesamiento en bulto de la gran mayoría de los nanomateriales y por supuesto del grafeno, es evitar la agregación.

Una técnica que parece tener gran potencial con vistas a una producción masiva de grafeno, es el crecimiento epitaxial directo de grafeno sobre un substrato aislante. Consiste en el calentamiento de sólidos de carburo de silicio, lo que produce una grafitización parcial de las láminas superiores [14]. Sin embargo, el control sobre el número de láminas así como el sustrato adecuado para el grafeno, han dificultado esta técnica.

En este capítulo hemos iniciado la síntesis del óxido de grafeno por métodos químicos, quizás mucho de los resultados ya se han abordado ampliamente en la literatura, sin embargo, realizarlo significaba iniciar una nueva línea de investigación en nuestro grupo. La ruta que hemos empleado se muestra en el siguiente esquema y consta principalmente de tres pasos:

1. Oxidación de grafito, esto implica la expansión en la distancia entre planos del grafito por la incorporación de los grupos funcionales, el óxido de grafito lo denotaremos como GO (*graphite oxide*).
2. Exfoliación y dispersión del óxido de grafito en agua mediante ultrasonido, a fin de obtener una suspensión estable.
3. Reducción de la suspensión con hidracina, consiste en la remoción de los grupos funcionales (de-oxigenación). El óxido de grafeno no indicaremos como rGO (*reduced graphene oxide*).

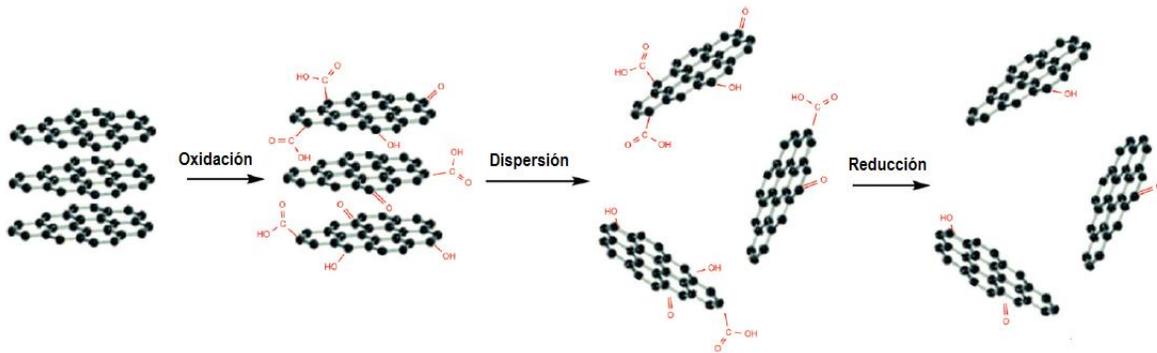


Fig. 2.1. Esquema de la ruta de síntesis del óxido de grafeno, adaptado de [42].

2.2. Sección experimental

2.2.1. Materiales

Polvo de grafito (<150 μm , $\geq 99.99\%$ base metal), H_2SO_4 98%, HCl 37%, KMnO_4 99%, NaNO_3 99% y H_2O_2 (30% en agua) todos proporcionados por Sigma Aldrich y usados como se recibieron.

2.2.2. Preparación del óxido de grafito

El óxido de grafito fue preparado por el método de Hummers [25]. Brevemente, en un vaso de precipitado se añadieron bajo agitación y en baño frío, 3 g de polvo de grafito, 1.5 g de nitrato de sodio (NaNO_3) y 69 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Unos minutos después se agregaron muy lentamente al sistema 9 g de permanganato de potasio (KMnO_4) y a una temperatura menor a 10 °C. 5 minutos después, se retiró el baño frío y el sistema se calentó a 35 °C por 30 minutos. Al final de este tiempo se agregaron 138 mL de agua causando una violenta efervescencia y un aumento de la temperatura a 98 °C. Esta suspensión se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos, para después diluirla con 420 mL de agua caliente al 3% de H_2O_2 (30% en agua), a fin de reducir los iones permanganatos. La suspensión resultante fue lavada y filtrada hasta un pH neutro y el polvo de óxido de grafito se obtuvo después de secar la muestra por 24 h a 60 °C. La exfoliación y dispersión homogénea del óxido de grafito se realizó a una concentración de 0.5 mg/mL mediante ultrasonido por 30 minutos.

2.2.3. Reducción del óxido de grafito

La reducción química se realizó con hidracina, la concentración empleada de la dispersión del óxido de grafito fue de 0.5 mg/mL, ajustando el pH a ~10 con solución de amonio. La relación de hidracina a óxido de grafito fue de 7:10 siguiendo los procedimientos reportados por Li y colaboradores [39]. La reducción se realizó a 90 °C por 2 h y el exceso de hidracina en la solución resultante fue removido por filtrado y lavado con agua y etanol. El óxido de grafeno reducido (rGO, por sus siglas en inglés), se obtuvo después de secar a 70 °C por 24 h.

2.3. Resultados y discusiones

2.3.1. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés) proporciona una prueba concluyente de la reacción de oxidación y de la modificación en la estructura cristalina del grafito inicial. El patrón de difracción se realizó con un difractómetro de polvos Brucker D8 con radiación $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0.154$ nm), y se muestra en la siguiente Figura 2.2.

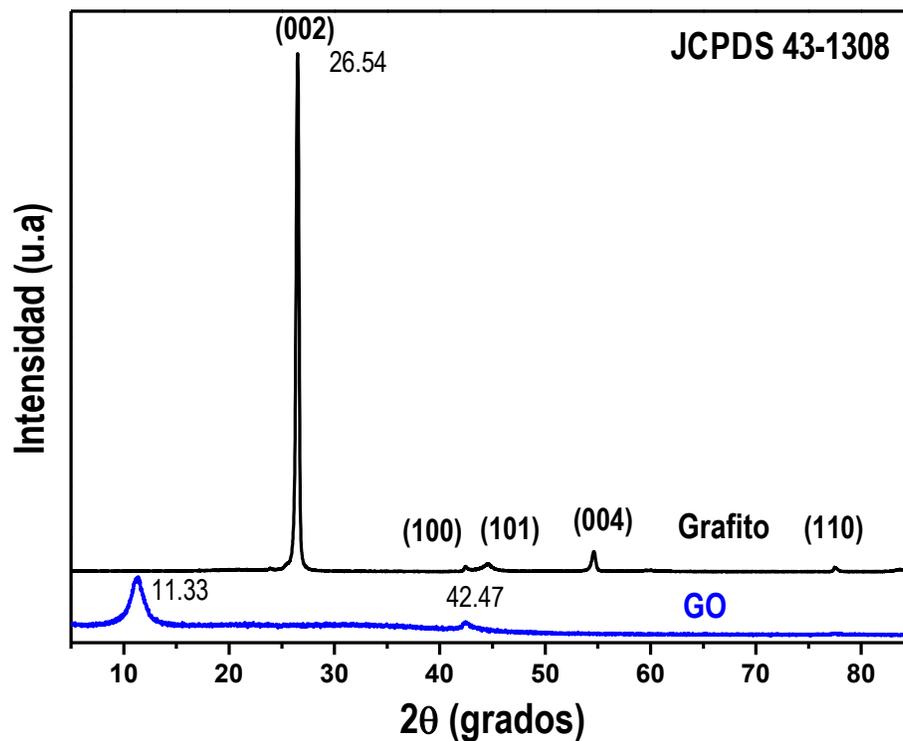


Fig. 2.2. Patrón de difracción del grafito y del óxido de grafito.

El XRD del grafito utilizado corresponde al grafito con secuencia de apilamiento ABAB. La identificación e indexación de la estructura se realizó mediante la base de datos *Powder Diffraction File (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)*, hoja JCPDS 43-1308. La distancia interplanar d_{002} de los planos del grafito utilizado, fue calculada en base a la ley de Bragg [43] expresada por:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (1)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X (0.154 nm), θ es el ángulo de dispersión, n es un entero que representa el orden de difracción ($n = 1$ para nuestro caso), d es la distancia interplanar y (hkl) son los índices de Miller. De la ecuación (1), se obtiene que esta distancia d_{002} entre las capas adyacentes del grafito es de 3.35 Å.

En el patrón de difracción del óxido de grafito sólo se observan dos picos localizados a 11.33 y 42.47°. A simple vista, la diferencia entre ambos patrones de difracción pone de manifiesto que la estructura se ha modificado después de la oxidación. Al respecto, la literatura señala que el pico máximo (002) del grafito es la que se desplaza en 2θ a $\sim 11.33^\circ$ en el XRD del óxido de grafito, como consecuencia de la incorporación de los grupos funcionales en los planos del grafito, incrementando así la separación interplanar [26]. Para tener una idea intuitiva, consideremos las Figuras 2.3. Los planos (002) del grafito o grafeno multicapas dispersaran los rayos X incidentes a un determinado ángulo θ de manera constructiva, siempre y cuando, el ángulo θ entre cada plano y los rayos incidentes tenga una diferencia de camino óptica igual a un múltiplo entero de la longitud de onda de los rayos X, tal y como se muestra la Figura 2.3 (a) [43].

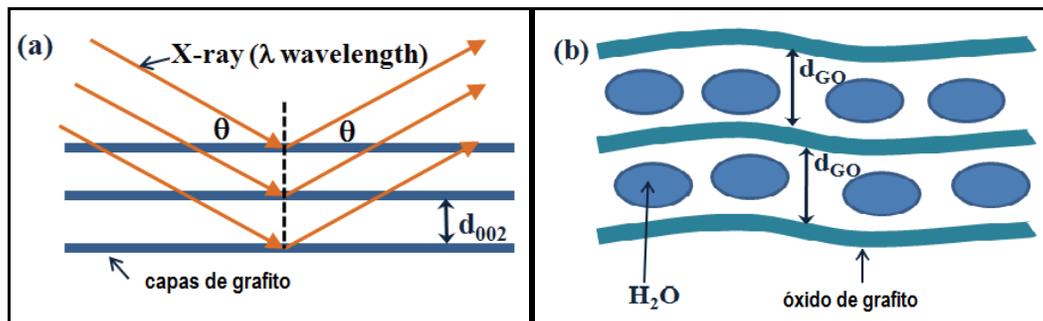


Fig. 2.3. Esquema de la distancia interplanar en el grafito (a) y óxido de grafito (b).

En tanto que en el óxido de grafito, al considerar la incorporación de los grupos funcionales entre la capas como se muestra en la Figura 2.3 (b), la distancia entre los planos (002) se incrementa y altera la estructura. Este hecho explicaría por qué no se observan los otros planos presentes en el XRD del grafito, pues se tiene una nueva estructura con la consecuente ruptura de simetría cristalina del grafito,

mismas que podrían introducir las distorsiones intrínsecas (plegados) en las capas del óxido de grafito y el grafeno [44], fenómenos existentes en las estructuras cristalinas bidimensionales [26,45].

Aplicando la ecuación de Bragg al pico de difracción (presumiblemente) (002) ubicado en 2θ a 11.33° del óxido de grafito, se obtiene un valor de 7.8 \AA , el cual indicaría un aumento de la distancia interplanar (002) de más del doble comparado al grafito inicial. Respecto a la indexación del patrón de difracción del óxido de grafito, esto aún no se puede definir mientras no se conozca la estructura del óxido de grafito.

Al realizar la reducción, se observa que en el patrón de difracción del óxido de grafeno reducido, el supuesto pico (002) a $2\theta \approx 11.33^\circ$ aparentemente desaparece y aparece una ligera restauración del pico (002) del grafito inicial alrededor de $2\theta \approx 25-26^\circ$, mismas que se atribuyen a la restauración parcial de la hibridación sp^2 en la estructura carbono-carbono, resultado de remover los grupos funcionales (ver Figura 2.4).

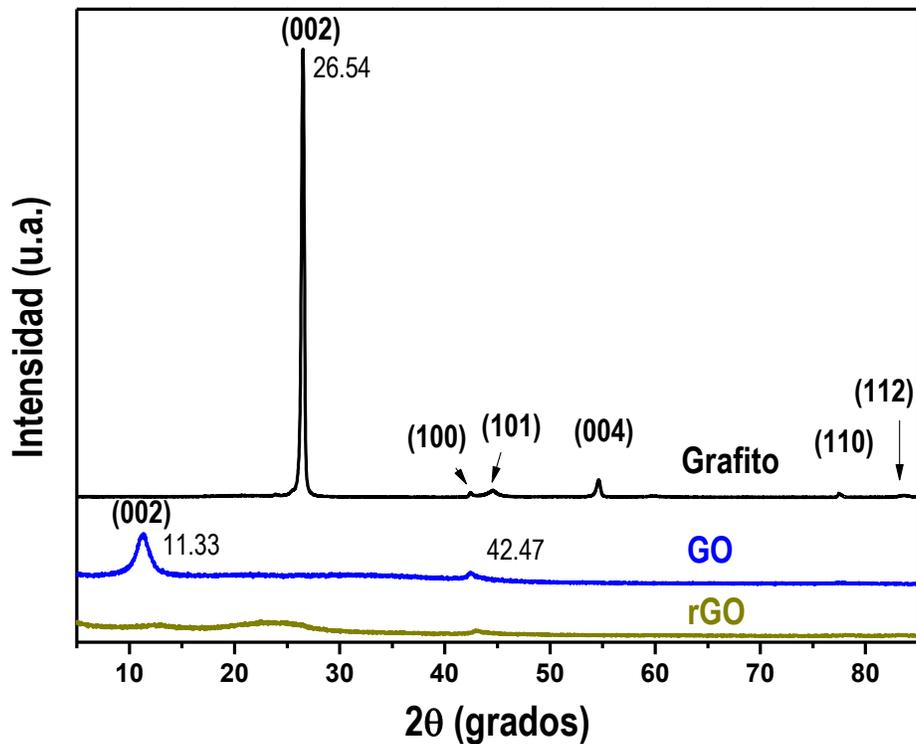


Fig. 2.4. Patrón de difracción del grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno reducido.

Un acercamiento al patrón de difracción del óxido de grafito y óxido de grafeno se observa en la Figura 2.5.

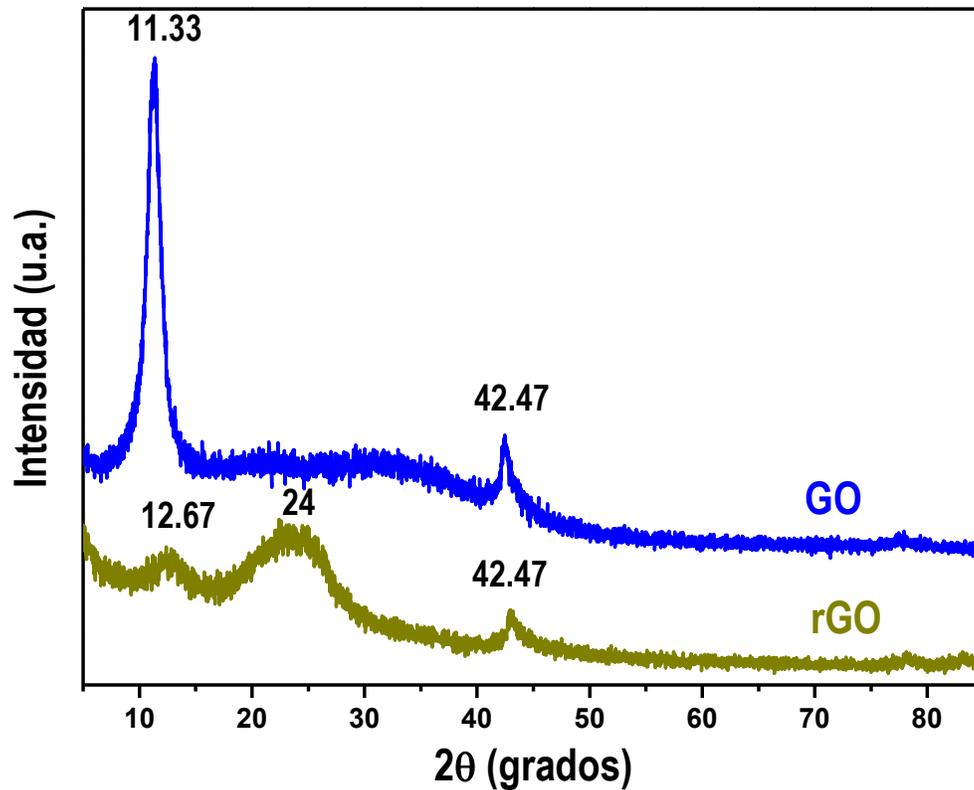


Fig. 2.5. Patrón de difracción del óxido de grafito y óxido de grafeno reducido.

El XRD del óxido de grafito consiste de dos picos agudos localizados a ~ 11.33 y $\sim 42.47^\circ$, en tanto que el XRD del óxido de grafeno presenta tres picos de difracción a ~ 12.65 , ~ 24 y $\sim 42.47^\circ$. El pico de difracción localizado a 42.27° no varía, mientras que el pico a 11.33° del XRD del óxido de grafito aparentemente se desplaza hacia la derecha después de la reducción. Sin embargo, la presencia de los dos picos a 12.67 y 24° del óxido de grafeno, indican una restauración parcial de la hibridación sp^2 , y por tanto, la reducción es incompleta [26-27]; es decir, existen dominios con presencia de grupos funcionales. El ancho del pico a 24° del óxido de grafeno podría sugerir estructuras con diversos tamaños de cristalito e hibridaciones sp^1 , sp^2 y sp^3 junto con defectos asociados al remover los grupos funcionales [46]. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura.

2.3.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman del grafito posee dos bandas características conocidas como bandas G (a $\sim 1581\text{ cm}^{-1}$), asignadas a los modos fonónicos E_{2g} de los átomos de carbono con hibridación sp^2 ; y la banda D (a $\sim 1350\text{ cm}^{-1}$), relacionada a la simetría fonónica A_{1g} y asociado al desorden en este tipo de estructuras [47-48]. La medición de las muestras se realizó con un micro espectrómetro Raman Renishaw InVia, con un láser de excitación de 514 nm. Los espectros correspondientes al grafito precursor y al óxido de grafito se muestran en la siguiente Figura 2.6.

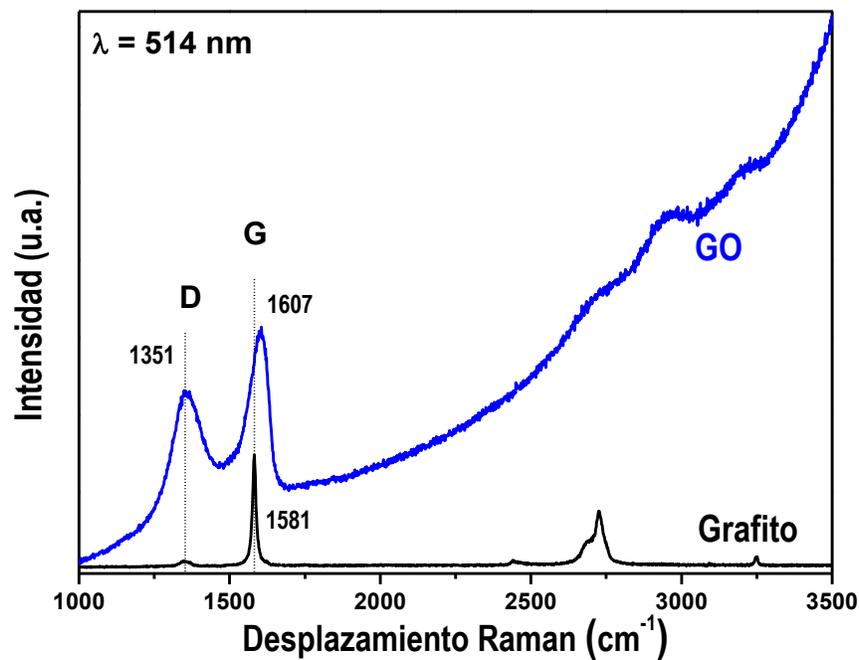


Fig. 2.6. Espectro Raman del grafito y del óxido de grafito.

El espectro Raman del grafito muestra una estructura muy ordenada (alta cristalinidad). En la región visible sólo tiene un par de bandas: la vibración en fase de la red de grafito (banda G) a 1581 cm^{-1} , así como una débil banda D asociada al desorden en 1351 cm^{-1} [47-48]. Sin embargo, cuando el grafito es oxidado, su espectro Raman proporciona evidencias de modificación en la estructura, pues ambas bandas G y D experimentan cambios típicos. Una observación universal es que la banda D, asociado al desorden, se ensancha y crece en intensidad

comparada a la banda G, en tanto que ésta se amplia y desplaza ligeramente hacia el azul (a altas frecuencias). El incremento en la intensidad de la banda D indica la introducción de defectos en la estructura del óxido de grafito y que respaldan los resultados obtenidos por XRD. Asimismo, se observa una pronunciada inclinación a partir de los 2800 cm^{-1} en el espectro del óxido de grafito, mismo que se relaciona con fenómenos de fluorescencia [49]. Es decir, que dentro de las transiciones vibracionales se tienen transiciones electrónicas, de ahí el hecho de recomendar el uso de láseres con mayores longitudes de onda (y por tanto, menor energía).

Después de lavados extras del material oxidado se eliminaron estos fenómenos de fluorescencia, mismos que algunos suprimen vía software [49] y que otros no mencionan [50]. En la siguiente Figura 2.7 se muestran los espectros Raman del grafito, el óxido de grafito y el óxido de grafeno reducido.

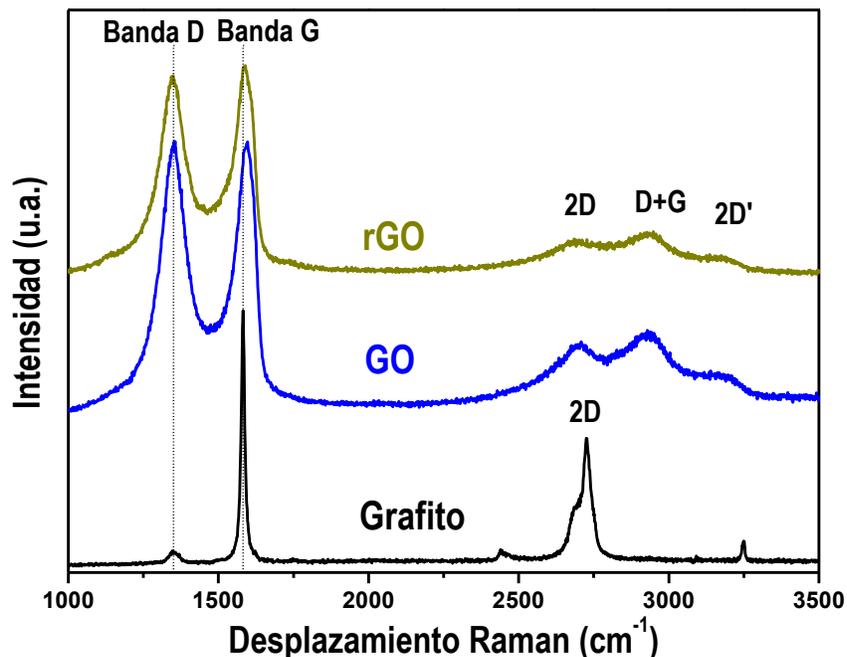


Fig. 2.7. Espectro Raman del grafito, óxido de grafito y óxido de grafeno.

De los espectros Raman de la Figura 2.7 se observa que el óxido de grafito y el óxido de grafeno reducido no muestran cambios significativos, sólo un pequeño desplazamiento de la banda G hacia el rojo (a menores frecuencias) y una ligera

disminución en la intensidad de la banda D. Un acercamiento a las bandas D y G de las muestras se observan en la Figura 2.8.

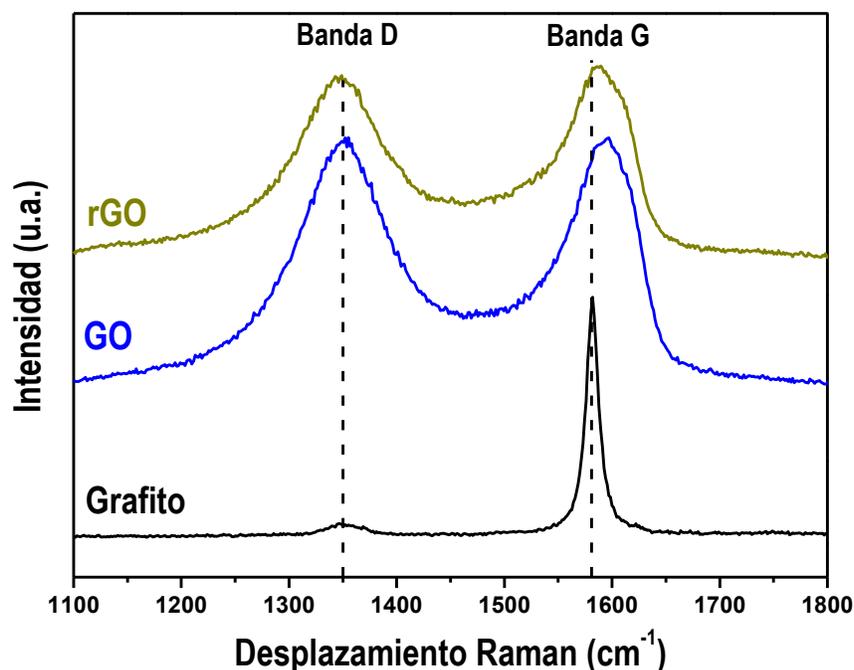


Fig. 2.8. Evolución Raman de las bandas D y G para el grafito, GO y rGO.

Los espectros Raman indican que al oxidar el grafito, se introducen muchos defectos en la estructura, mismos que permanecen (en menor grado) al pasar de óxido de grafito a óxido de grafeno reducido. En la Tabla 2.1 se indican las posiciones y anchos de las bandas D y G de los materiales investigados.

Tabla 2.1. Posición y ancho de las bandas D y G

Material	Posición D	FWHM D	Posición G	FWHM G
Grafito	1348	58	1582	15
Óxido de grafito	1355	118	1598	90
Óxido de grafito reducido	1348	120	1588	92

Estos valores muestran que cuando oxidamos, la red de grafito se desordena y la banda G se desplaza $\sim 16 \text{ cm}^{-1}$ hacia el azul y que al reducir, el desplazamiento ocurre en el sentido contrario, en común acuerdo como lo señala la literatura [49].

Asimismo, la diferencia más significativa entre el grafito y el grafeno se observa en las bandas 2D. La banda 2D del grafito exhibe modos múltiples en tanto que el grafeno sólo tiene un modo primario [47-48]. La Figura 2.9 muestra la deconvolución de la banda 2D del grafito y del óxido de grafeno reducido, en ella se aprecia la forma simétrica de dicha banda para el óxido de grafeno y un desplazamiento de $\sim 29 \text{ cm}^{-1}$ hacia el rojo, tal y como se ha descrito en la literatura [47-48]. Estos resultados sugieren que si se tienen muestras de óxido de grafeno.

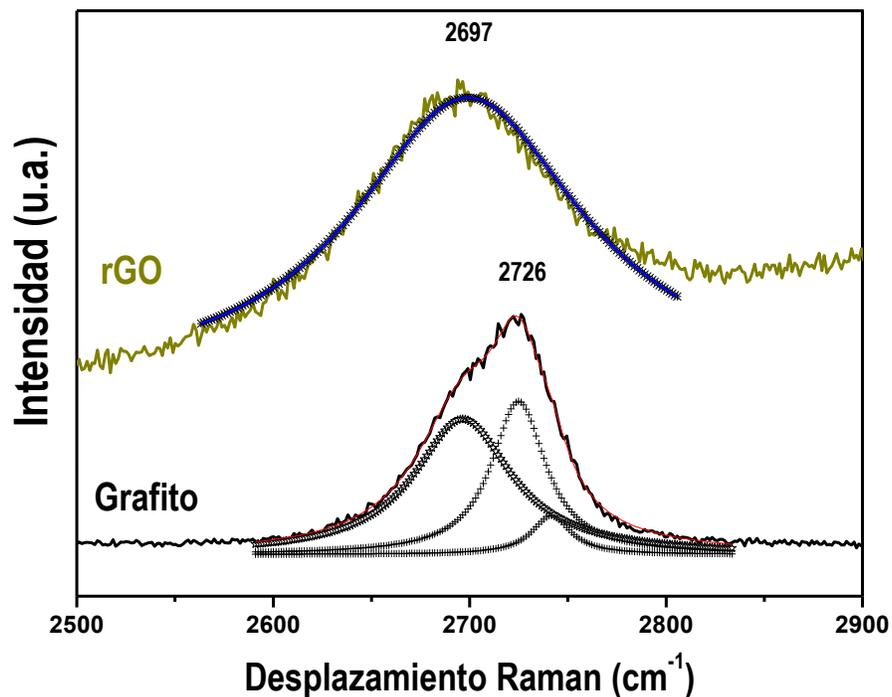


Fig. 2.9. Deconvolución de las bandas 2D para el grafito y óxido de grafeno.

No obstante, mencionamos que la oxidación introduce muchos defectos y a fin de corroborar estos resultados comparamos el espectro Raman de rGO con el negro de humo. El negro de humo corresponde a muestras de carbón amorfo y al comparar su espectro (Figura 2.10), se observa la similitud entre ambas. Esto indicaría que al oxidar el grafito se genera una considerable cantidad de defectos. En un reciente trabajo de Rourke y colaboradores [51], reportaron que al oxidar el grafito o funcionalizar nanotubos, se generan una gran cantidad de desechos de oxidación (*Oxidative Debris*, como ellos señalan), en alrededor de 1/3 en peso,

mismo que confieren el carácter hidrófilo y que al remover, se pierde esta cualidad. Lo anterior, corrobora nuestros resultados: al oxidar el grafito, se genera una considerable cantidad de defectos a tal grado de poder amorfizar el material, y de ahí la similitud con el espectro Raman del óxido de grafeno reducido con el negro de humo.

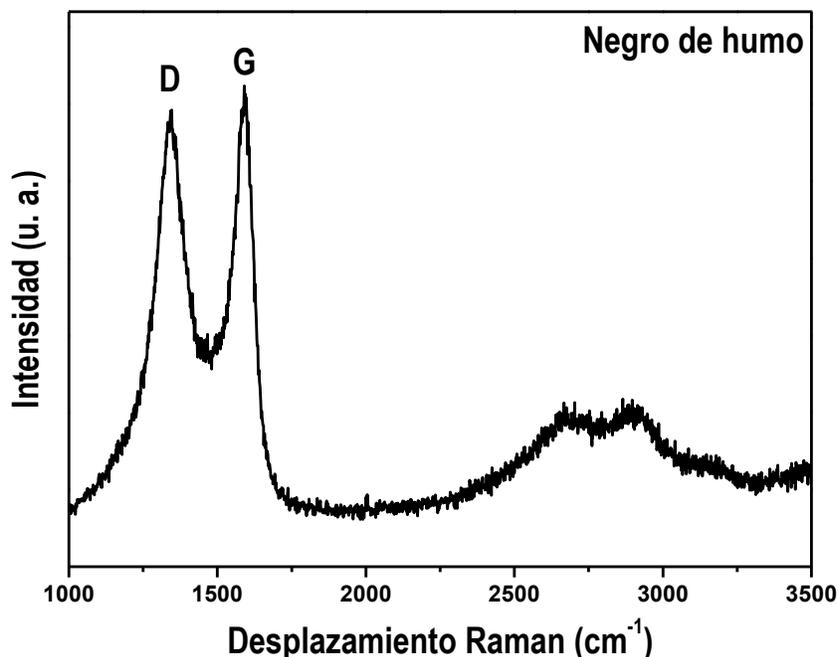


Fig. 2.10. Espectro Raman del negro de humo.

Respecto a los defectos, esto se puede explicar con el siguiente esquema (Figura 2.11). Al eliminar parte de los grupos funcionales en la reducción, se rompen las estructuras gráficas sp^2 introduciendo los defectos (vacancias principalmente).

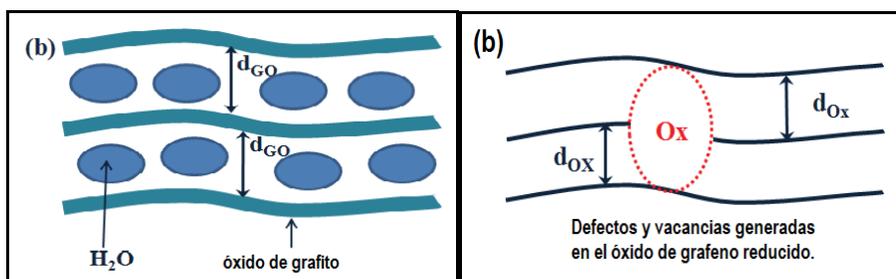


Fig. 2.11. Mecanismo de introducción de defectos en el óxido de grafeno reducido.

2.3.3. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier

La espectroscopia vibracional con transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés) se realizó para verificar la existencia de los grupos funcionales en el óxido de grafito y la remoción de los mismos al realizar la reducción. La medición se realizó con un espectrómetro Thermo Nicolet NEXUS 470 con detector de diamante, en el Laboratorio Analítico de la División de Ciencias Ambientales, estos resultados se muestran en la siguiente Figura 2.12.

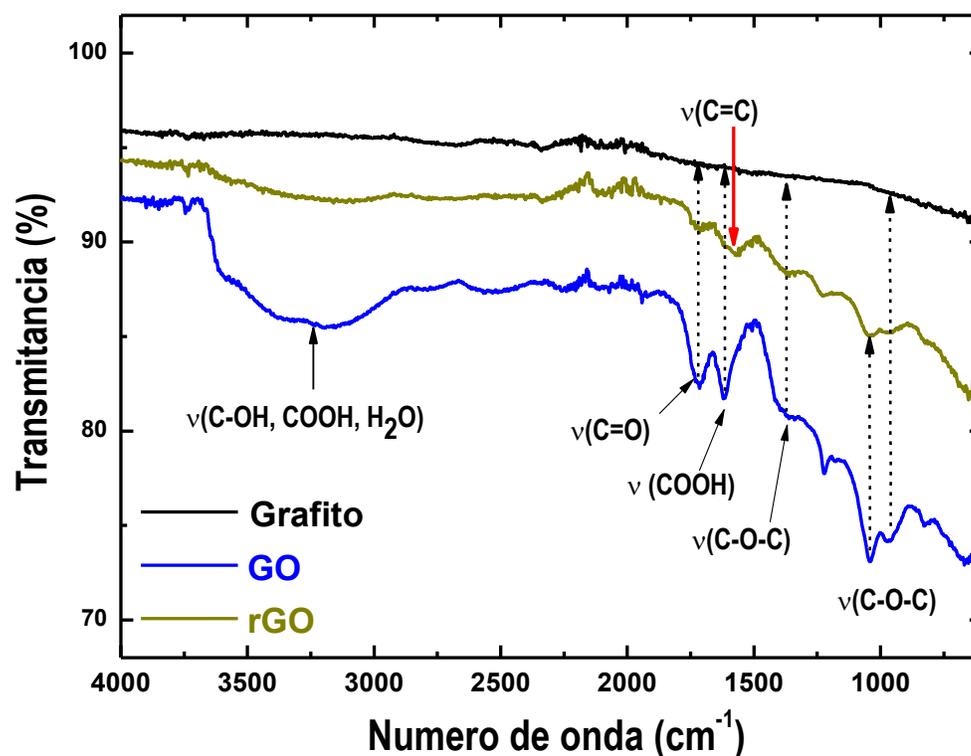


Fig. 2.12. Espectro FTIR de las muestras de grafito, GO y rGO.

Los espectros infrarrojos (FTIR) del grafito y el óxido de grafito difieren significativamente. En el óxido de grafito se observa las bandas de absorción de los grupos funcionales. La presencia de agua absorbida sobre la superficie e intercalada entre los planos se observa en la región de los 3000-3500 cm⁻¹, mismos que se observa en baja intensidad cuando el óxido de grafito es reducido con la hidracina. Asimismo, las absorciones por FTIR de estos grupos funcionales

son asignados según la frecuencia característica de vibración como se indica en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Asignación de los grupos funcionales [52].

posición (cm^{-1})	Asignación de modos vibracionales	
	grupo funcional	posible representación
3000-3700	hidroxilos	C–OH y/o H_2O
1750-1850	carbonilos	C=O
1500-1750	carbonilos	O–C=O
1650-1750	carboxilos	COOH y/o H_2O
1500-1600	hibridación sp^2	C=C
1280-1320	epóxidos	C–O–C
800-900	epóxidos	C–O–C

Los grupos funcionales presentes en el óxido de grafito son similares a los reportados en la literatura [52], además, confirman en parte el modelo estructural del óxido de grafito propuesto por Lerf-Klinowski [34].

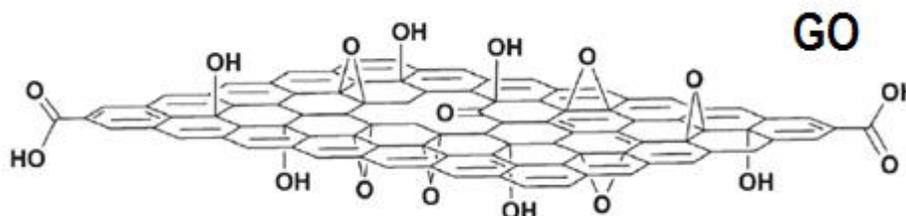


Fig. 2.13. Modelo estructural del óxido de grafito, adaptado de [34].

Posterior al proceso de reducción, la mayoría de los grupos funcionales bajan en intensidad indicando su remoción aunque no de manera total y aparece una ligera banda alrededor de 1570 cm^{-1} asociado al modo vibracional asimétrico (*stretching*) de la hibridación sp^2 asociado a las hojas de grafeno [52]. Los picos por debajo de 900 cm^{-1} no suelen interpretarse porque representan una firma estructural demasiado complejo.

2.3.4. Morfología

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) muestran que la estructura del grafito corresponde a una secuencia de hoja de grafeno apiladas. Las imágenes SEM del óxido de grafito y óxido de grafeno reducido muestran mayor transparencia, indicando que las capas son de menor número pero también muestran regiones rugosas y plegadas. En la imagen 2.14 (c), se observa una muestra muy delgada y plegada de óxido de grafeno de tamaño micrométrico, mientras que en la imagen (d), la muestra de óxido de grafeno muestra una región sin plegados unida a otra de zona completamente enrollada de capas de óxido de grafeno, indica la coexistencia de ambas regiones. Estos resultados de microscopía al igual que el de los espectros Raman anteriormente descritos son similares a lo que se reportado en la literatura y se han denominado como grafeno altamente funcionalizado [53].

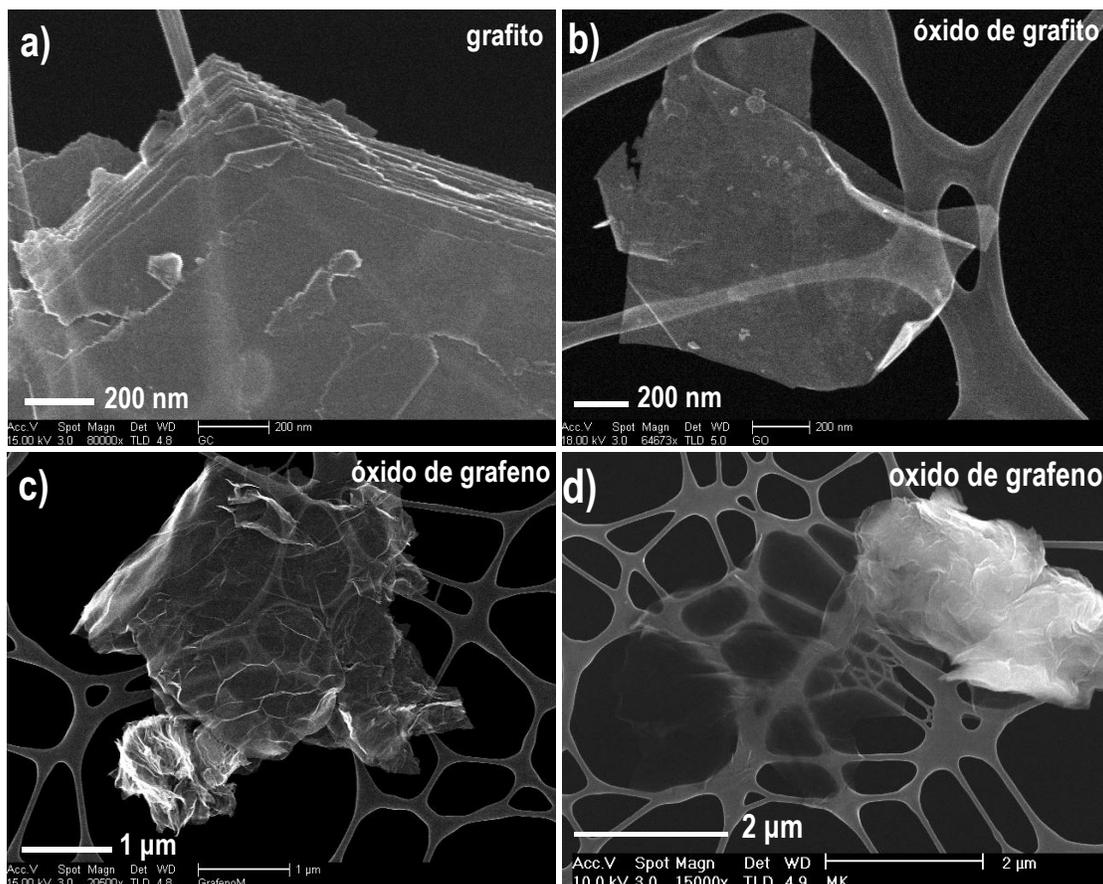


Fig. 2.14. Imágenes SEM del grafito, GO y rGO.

El análisis elemental del óxido de grafito antes y después de la reducción se muestra en la Figura 2.15. El contenido promedio en peso carbono/oxígeno antes de reducción es de $73\pm 3/24\pm 3$. Después de la reducción se obtiene $80\pm 2/18\pm 2$, indicando una desoxigenación del 9%. Estos valores son evidentes en los espectros EDS.

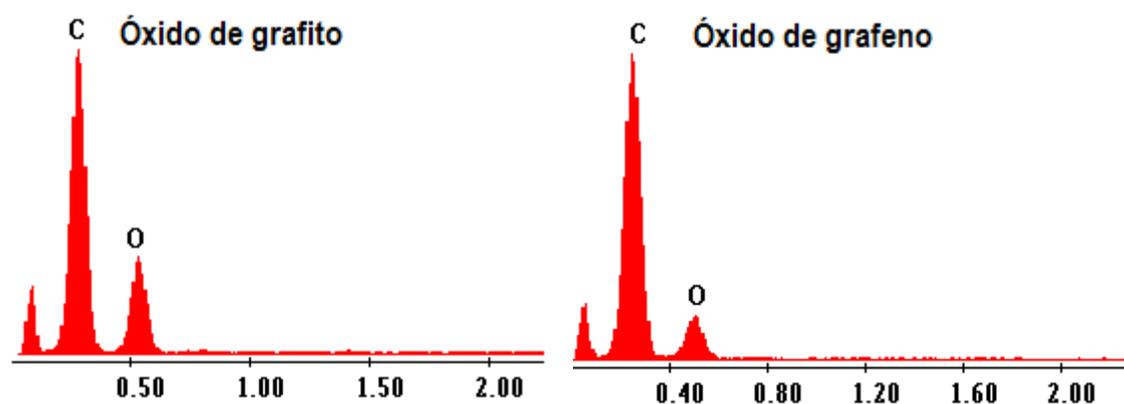


Fig. 2.15. Espectro EDS del óxido de grafito antes y después de la reducción.

Igualmente, se realizaron las caracterizaciones del óxido de grafeno por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés). Las imágenes obtenidas se muestran en las Figuras 2.16.

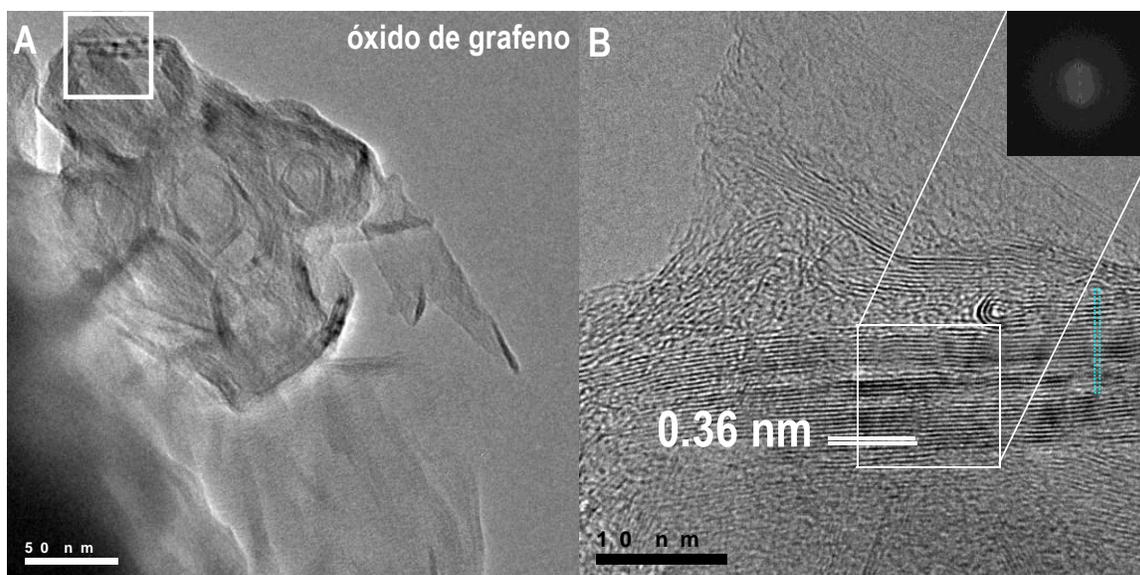


Fig. 2.16. Imágenes TEM del óxido de grafeno (rGO).

El recuadro de la imagen de la Figura 2.16 (a) corresponde a la Figura 2.16 (b), en ella se observa regiones que preservan la estructura laminar del rGO. El perfil de la sección transversal de la estructura laminar (línea vertical punteada) del óxido de grafeno se muestra en la siguiente Figura 2.17. La distancia interplanar promedio es de 0.36 nm, similar a los valores reportados por Moon y colaboradores [54].

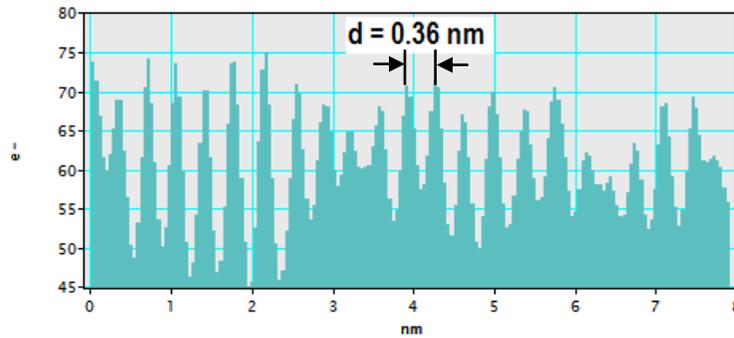


Fig. 2.17. Sección transversal de la estructura del óxido de grafeno.

2.4. Conclusiones

Mediante métodos químicos hemos sintetizado óxido de grafeno. A pesar de la relativa facilidad del método y su bajo coste, no se alcanzan las propiedades deseables del grafeno, esto debido a que en el proceso de oxidación es posible amorfizar cierta cantidad de grafito. Asimismo, aunque el óxido de grafito ha sido ampliamente estudiado por DRX, la riqueza de datos sobre las distancias interplanares contrasta con la escasez de información sobre los parámetros cristalográficos. El análisis de su estructura es difícil porque el óxido de grafito es un compuesto no estequiométrico, además de ser altamente higroscópico. Respecto a la exfoliación, ésta es turbostática (desordenada) y la reducción, incompleta. Consideramos que la clave en la síntesis y procesamiento en grandes cantidades, es evitar amorfizar el material (oxidación suave) y la agregación, pues debido a su alta área superficial específica tienden a formar aglomerados irreversibles o a veces restauran su forma gráfitica, mediante la interacción Van der Waals.

CAPITULO 3

Sistema nanopartículas de plata-óxido de grafeno.

3.1 Introducción

En los capítulos anteriores hemos mencionado que el óxido de grafito (GO) es un material básico para la preparación de grafeno en cantidades en bulto. Su funcionalización superficial con grupos hidroxilos y epóxidos en el plano, y de grupos carboxilos y carbonilos en los bordes además de su alta solubilidad en agua, son prometedores para muchas aplicaciones [29, 34, 39]. Sin embargo, debido a su gran área superficial tienden a formar aglomerados, de modo que evitar la agregación es clave en la síntesis y procesamiento. Durante este proceso también hemos observado que a pH básicos se mantiene estable la suspensión de láminas de óxido de grafeno reducido (rGO), proporcionando una vía adecuada para mantener las hojas exfoliadas y al mismo tiempo, disponibles para la intercalación de nanopartículas. A este respecto, se ha propuesto funcionalizar las hojas del óxido de grafeno mediante la inserción de nanopartículas metálicas y poder obtener un material compuesto.

Por otra parte, las nanopartículas metálicas juegan un papel importante en gran número de aplicaciones tales como la dispersión Raman de superficie mejorada (SERS), los dispositivos de visualización, la catálisis, la microelectrónica, los diodos emisores de luz, las células fotovoltaicas, así como en aplicaciones médicas y/o biológicas [55-56]. En función del método de síntesis, las nanopartículas metálicas muestran cambios en sus propiedades [57]. La inserción de las nanopartículas en una matriz a base de hojas de grafeno es tema de fundamental importancia en la investigación y desarrollo de nuevos materiales, a fin de poder explorar y explotar sus propiedades en aplicaciones potenciales.

En la literatura se ha reportado la funcionalización y anclaje de nanopartículas de TiO_2 , Co_3O_4 , Pd, Pt, Ag y Au sobre óxido de grafito y óxido de grafeno como sustrato [58-69]. En el caso de las nanopartículas de oro, estas se han sintetizado

mediante la reducción química de HAuCl_4 con NaBH_4 en una suspensión de grafeno con octadecilamina [64]. Recientemente se han desarrollado compósitos de óxido de grafeno decoradas con nanopartículas magnéticas como el óxido de hierro [42]. De la misma forma, sistemas de catalizadores multicomponentes son investigados y desarrollados por el anclaje de nanopartículas semiconductoras y metálicas sobre sustratos de óxido de grafeno. Como se desprende de la literatura, la funcionalización de las nanopartículas metálicas en las superficies basadas en el grafeno, produce nuevos materiales híbridos que tienen una importancia potencial en áreas tales como la óptica, la electrónica, la catálisis y los sensores [55]. Respectos a estudios biológicos del grafeno y sus compósitos, estos son relativamente limitados; no obstante, recientemente se han desarrollado con atención especial para la actividad antimicrobiana del grafeno y sus compósitos [69-71]. Shen y colaboradores, recientemente reportaron la síntesis de nanocompósitos de grafeno con plata, mismos que mostraban buena actividad antibacteriana contra *Colibacillus*, *S. aureus* y *C. albicans* [69]. Los compósitos reportados mostraban una alta capacidad en la desinfección y destrucción completa de los cultivos bacterianos.

En el contexto de los nanocompuestos, la plata (Ag) ha atraído la atención por ser un material con propiedades muy características como es su buena conductividad, estabilidad química, actividad catalítica y antimicrobiana [72]. Actualmente, las nanopartículas de plata se utilizan en muchas aplicaciones antimicrobianas, ya que el efecto antimicrobiano de los iones Ag es bien sabido [73-76]. Asimismo, recientes estudios han demostrado que las nanopartículas de plata poseen actividad citoprotectora ante las células infectadas de VIH-1 [77]. Y hoy día se están utilizando en el campo de la medicina y en sistemas de filtración del agua y del aire [78-80]. Además, superficies recubiertas con pinturas a base de aceite vegetal y con nanopartículas de plata (AgNPs) alojadas en ella, han mostrado tener excelentes propiedades antimicrobianas [81]. Las enfermedades relacionadas con el agua como la diarrea, se puede reducir mediante la mejora de la calidad microbiológica del agua potable, esta actividad bactericida se puede reducir mediante el uso de Ag depositadas en los filtros de carbón [82-87]. De la

misma manera, las aplicaciones de bioaerosoles utilizados en los sistemas de ventilación y calefacción se encuentran presentes en el aire y causan enfermedades crónicas, el uso de filtros recubiertos de carbón activados y plata, podrían eliminar de forma efectiva estos bioaerosoles [85]. Hoy día, varios productos comerciales utilizados en el tratamiento de heridas contienen Ag como agente antimicrobiano; apósitos con nanopartículas de Ag se usan para tratar úlceras y Ag sulfadiazinada, y es utilizado en pastas o cremas para el tratamiento de quemaduras [86].

Con la finalidad de evaluar el anclaje de las nanopartículas de plata, realizamos la síntesis del sistema nanopartículas de plata-óxido de grafeno (AgNPs/rGO). Consideramos que las inserciones de las AgNPs sobre y entre la capas de óxido de grafeno podría evitar su agregación. Inicialmente las síntesis se realizaron a partir de suspensiones de rGO (óxido de grafeno reducido) y GO (óxido de grafito). Pero se observó que la síntesis a partir de la suspensión de GO brindaba mejores resultados, esto se puede explicar a partir de la mayor densidad de grupos funcionales que presenta el óxido de grafito, mismos que podrían actuar como puntos de anclaje de las nanopartículas a diferencia del óxido de grafeno. Asimismo, en la literatura usualmente las nanopartículas de plata se han sintetizado por reducción de sales de plata (AgNO_3 principalmente) mediante el uso de algún reductor y/o agentes surfactantes. En tanto que nuestro método de síntesis se basa en la reducción fotoquímica de AgNO_3 en presencia de la suspensión de oxido de grafito en etanol, sin el uso de ningún agente reductor o surfactantes. El método utilizado en la síntesis del sistema AgNPs/rGO es relativamente sencillo y al no usar ningún agente reductor permite ser completamente amigable al medio ambiente. De los resultados de la caracterización, se observa que las láminas de grafeno obtenidas consisten de capa muy delgadas (posiblemente monocapas) y que nanopartículas de plata son del orden de 2-25 nanómetros, monodispersas y con adecuada dispersión.

3.2 Sección experimental

3.2.1 Preparación del óxido de grafito

El óxido de grafito (GO) fue sintetizado por el método de Hummers [25]. La dispersión homogénea del óxido de grafito se realizó a una concentración de 0.5 mg/mL mediante ultrasonido por 30 minutos (Branson 2050, 42KHz, 100 W).

3.2.2 Síntesis del sistema AgNPs/rGO

La síntesis y funcionalización de las AgNPs fueron preparadas por fotodeposición mediante la reducción de AgNO_3 en presencia de una suspensión de óxido de grafito en etanol mediante irradiación UV. Típicamente, una solución (2×10^{-3} Molar) de AgNO_3 en etanol (calculada 1 % p/p respecto al GO) se agregó lentamente a una suspensión homogénea de óxido de grafeno bajo vigorosa agitación. La mezcla resultante se dejó en agitación por 15 minutos a temperatura ambiente y posteriormente se irradió con una lámpara germicida comercial (TecnoLite G15T8, 214 nm, 17 W) por espacio de 60 minutos y en constante agitación. La intensidad promedio de la radiación fue de 14.5 mW/cm^2 sobre la superficie de la mezcla, misma que fue medido con un radiómetro (UVP E29276). La ruta de síntesis del sistema AgNPs/rGO se muestra en la siguiente Figura 3.1.

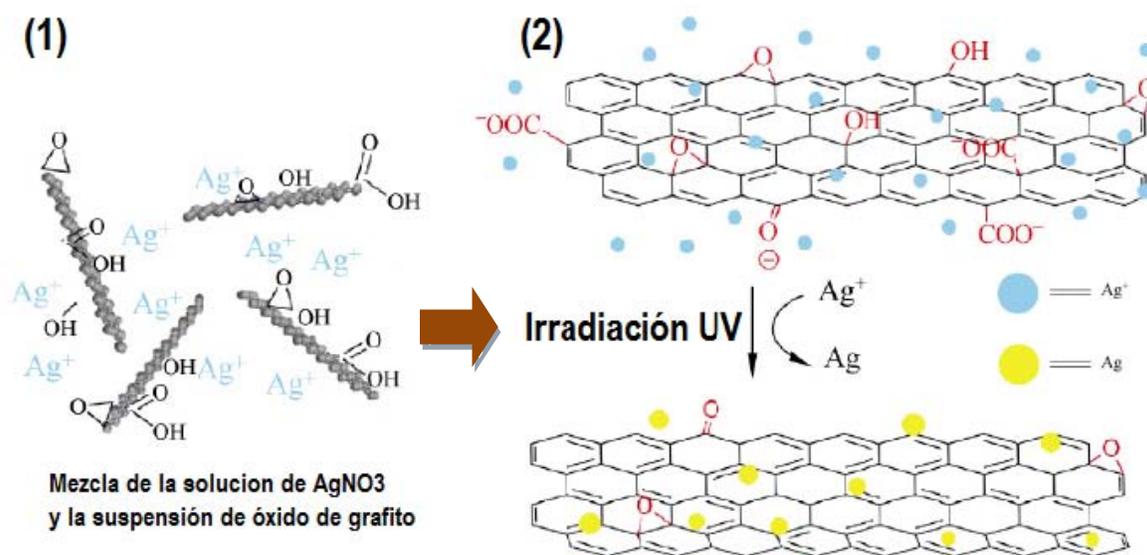


Fig. 3.1. Esquema de la ruta de síntesis del sistema AgNPs/rGO, adaptado de [69].

3.3 Resultados y discusiones

3.3.1 Caracterización estructural

La formación y funcionalización de las nanopartículas de plata con las láminas de grafeno fue confirmada por difracción de rayos X. El patrón de difracción correspondiente se muestra en la Figura 3.2.

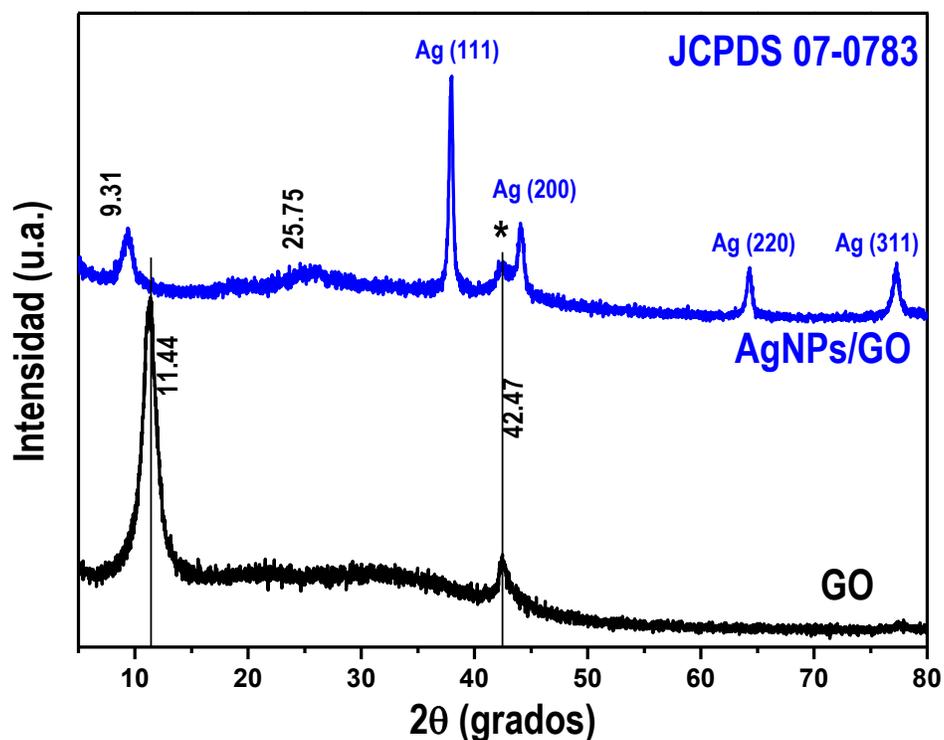


Fig. 3.2. Patrón de difracción del óxido de grafito y el sistema AgNPs/rGO.

Inicialmente el patrón de difracción del óxido de grafito presenta dos picos en 2θ a 11.44° y 42.47° , sugiriendo que la estructura gráfitica se encuentra exfoliada y modificada respecto al grafito precursor. Posteriormente, al realizar el sistema AgNPs/rGO, el pico localizado a 42.47° permanece sin modificación, en tanto que el pico de difracción a 11.44° experimenta variación. En el sistema AgNPs/rGO, aparte del pico a 42.47° , se observan dos picos más de difracción a 9.31° y 25.75° correspondiente al óxido de grafeno. El pico a 9.31° sugiere la estabilización de las hojas de grafeno exfoliadas, posiblemente se deba a la inserción de las nanopartículas de plata entre las capas del óxido de grafeno. Mientras que la

aparición de un ancho pico de difracción alrededor de 25.75° indicaría una restauración de la hibridación sp^2 , es decir, las nanopartículas de plata contribuyen a la reducción del óxido de grafito.

Los picos observados en 2θ a 38.1 , 44.3 , 64.5 y 77.5° son asignados a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311) de la estructura cúbica centrada en las caras (fcc), correspondientes a las nanopartículas de plata (AgNPs). La identificación e indexación de la estructura fcc de la plata se realizó con base de datos (JCPDS No 07-0783). El tamaño del cristalito de las AgNPs fue calculado por la ecuación de Scherrer, resultando en un tamaño promedio de 16 nm.

Recientemente Wu y colaboradores reportaron el mismo fenómeno de reducción fotocatalítica de óxido de grafeno mediante AgNPs [87]. Los autores sugieren que cuando las nanopartículas de plata son ancladas sobre el óxido de grafito, se forma unos cuasi-niveles de Fermi en el compuesto Ag/GO. De modo que cuando las AgNPs absorben la luz UV, lo hacen de una manera intensa a causa del efecto de resonancia plasmónica, provocando un aumento local de los campos electromagnéticos sobre las superficie de la plata debido a los portadores de carga (electrones y huecos) metálicos. En estas condiciones los electrones fotoexcitados son inyectados hacia la banda de conducción del óxido de grafito, produciendo la reducción del óxido de grafito y la oxidación de las AgNPs al mismo tiempo, pero como el sistema es irradiado constantemente (etanol en nuestro sistema), los electrones actúan como donores en la solución y agotan los huecos foto-fotogenerados en las AgNPs para reducirlo nuevamente a plata metálica. Por tanto, este fenómeno explicaría la restauración de las hibridaciones sp^2 y la aparición del pico alrededor de $2\theta \approx 25^\circ$. Sería interesante exponer el sistema AgNPs/rGO a un mayor tiempo de irradiación para corroborar si podría lograrse la reducción completa del óxido de grafito y validar estos resultados.

3.3.2 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman fue realizada para evaluar la existencia de interacción de transferencia de carga entre las nanopartículas de plata y el óxido de grafeno [88]. Los espectros Raman fueron realizados con una línea de excitación láser de 514 nm. Las principales características del espectro Raman del óxido de grafeno son las bandas G ($\sim 1582\text{ cm}^{-1}$) y D ($\sim 1351\text{ cm}^{-1}$) como muestra la Figura 3.3. El espectro Raman del sistema AgNPs/rGO muestra estas características bandas D y G alrededor de los 1357 y 1601 cm^{-1} respectivamente. El ligero desplazamiento de la banda D hacia el azul (mayor longitud de onda) podría sugerir procesos de transferencia de carga [88]. Sin embargo, el incremento en las intensidades de ambas bandas G y D corrobora este hecho [89-90]. Al respecto, la literatura identifica este fenómeno atribuido al efecto de la dispersión Raman de superficie mejorada (SERS) de las AgNPs [89-90]. Respecto a las AgNPs, en la región de los 300 a 600 cm^{-1} (imagen dentro de la Figura 3. 3) se observan dos bandas alrededor de los 380 y 460 cm^{-1} , posiblemente correspondientes a las nanopartículas de plata.

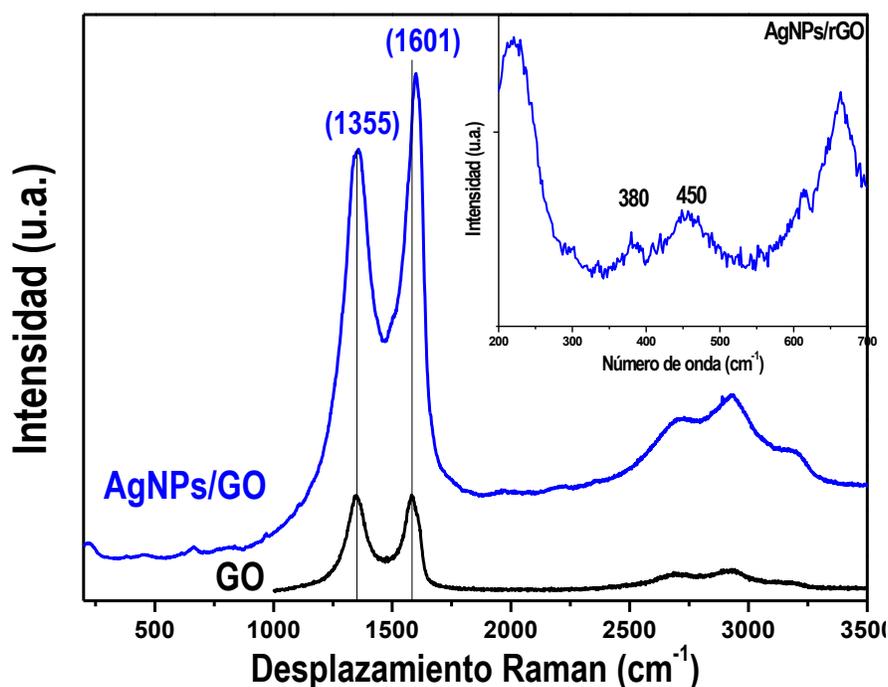


Fig. 3.3. Espectro Raman del sistema AgNPs/rGO.

3.3.3 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

A fin de poder observar la banda de absorción característica del plasmón de la plata se realizó la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) a partir de una muestra en polvo del sistema AgNPs/rGO en un espectrómetro Varian UV-Vis Cary-Scan. Los espectros DRS se muestran en la Figura 3.4. La presencia de plata en el sistema AgNPs/rGO se confirma por las bandas de absorción localizados a 392, 484 y 542 nm. La banda de absorción a 392 nm puede ser asignada a los plasmones superficiales de las AgNPs con tamaño menor de 20 nm [87, 91-92], mientras que la banda a 484 nm posiblemente indicaría la presencia de otra región de AgNPs de mayor tamaño (~40 nm) en tanto que la banda localizada a 542 sugeriría la formación de aglomerados de AgNPs con mayor tamaño (~90 nm), como sucede con las nanopartículas de oro [93]. Sin embargo, es necesario realizar más estudios para asegurar lo anterior y de ser así, la aparición de estas bandas indicaría una distribución de tamaños en las AgNPs y al mismo tiempo, formación de agregados.

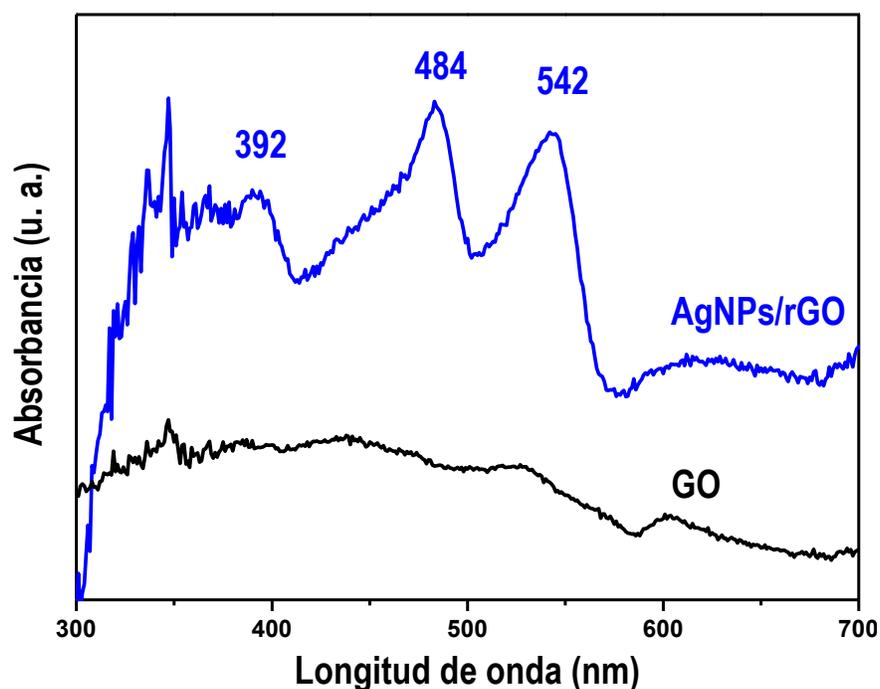


Fig. 3.4. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del sistema AgNPs/rGO.

3.3.4 Microscopia electrónica

Las imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) y el análisis químico (EDX) del sistema AgNPs/rGO confirman la presencia de plata sobre las hojas del óxido de grafeno. La cuantificación promedio por EDS fue de 1.06 % en peso de plata a óxido de grafeno, acorde con la concentración de la síntesis (1% en peso). La imagen SEM de la Figura 3.5 muestra una amplia dispersión de nanopartículas cuasi-esféricas y monodispersas de plata, con rango de 2 a 30 nm y promedio de 15 nm (Figura 3.6) confirmando los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

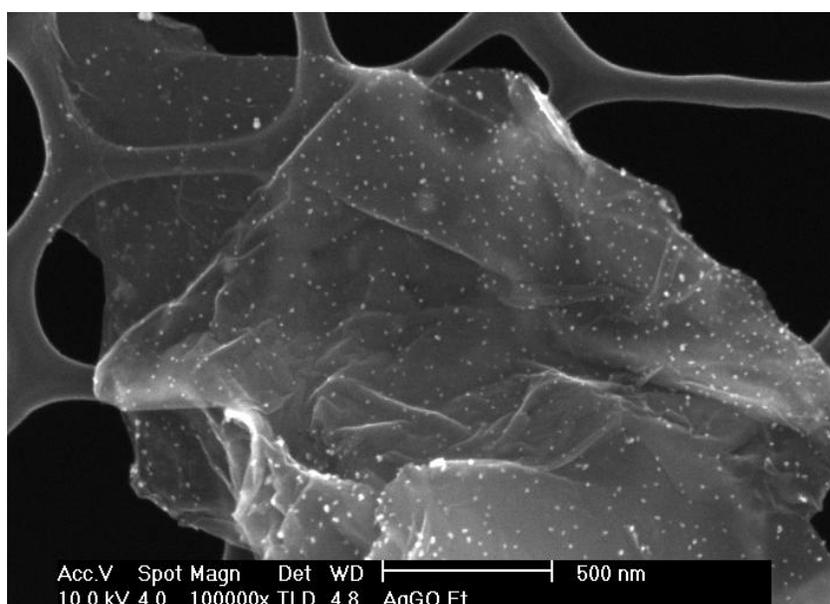


Fig. 3.5. Imagen de microscopia electrónica de barrido del sistema AgNPs/rGO.

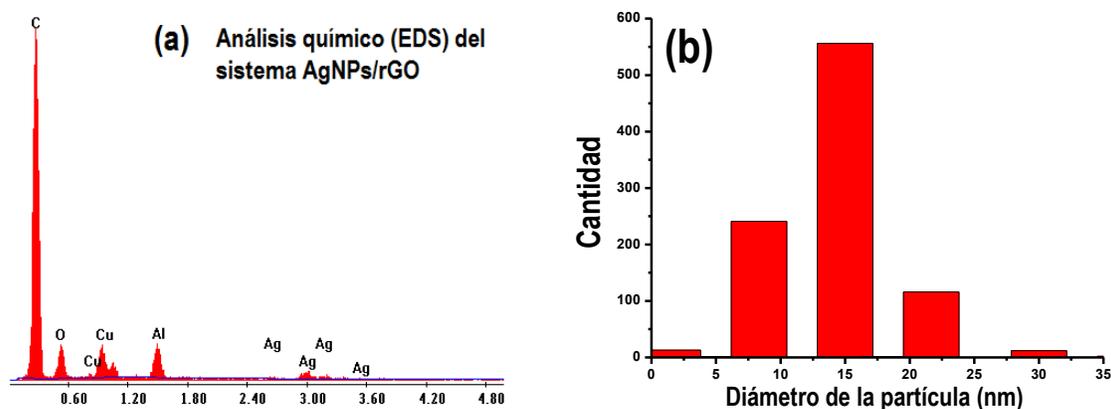


Fig. 3.6. (a) Espectro EDX del sistema AgNPs/rGO y (b) Distribución de tamaño promedio de las AgNPs.

Las imágenes de microscopía en modo STEM del sistema AgNPs/rGO permiten observar que el óxido de grafeno constan de capas muy delgadas (posiblemente monocapas), además se observan ciertos aglomerados de las AgNPs y de plegados en el óxido de grafeno (Figura 3.7). En este caso, el tamaño promedio de las AgNPs es de 20 nm, como lo muestra la distribución de la Figura 3.8.

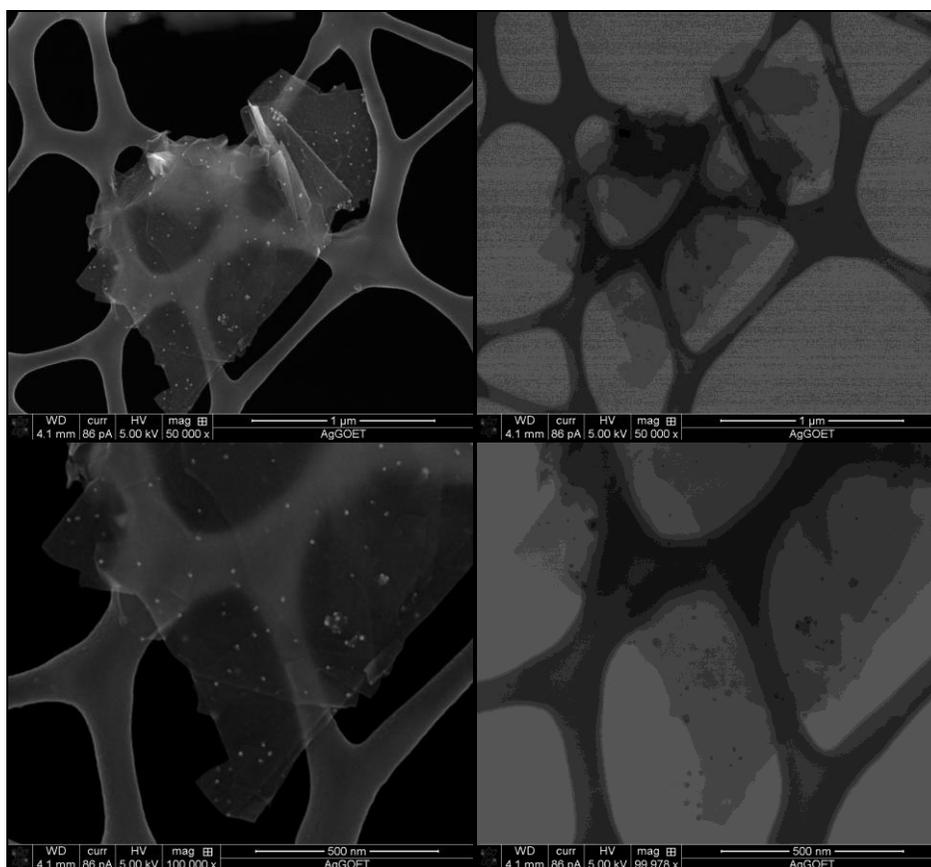


Fig. 3.7. Imágenes de microscopía electrónica de barrido del sistema Ag/GO.

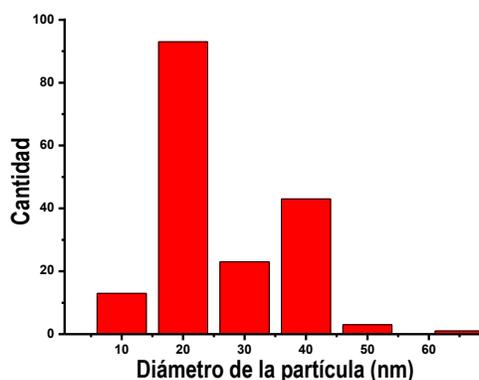


Fig. 3.8. Distribución de tamaño promedio de las AgNPs.

Asimismo, las microscopías electrónicas de transmisión de alta resolución (HRTEM) confirman la presencia de nanopartículas de forma esférica, monodispersas y además ciertas aglomeradas, respaldando los resultados de la espectroscopia de reflectancia difusa del sistema AgNPs/rGO. La formación de agregados posiblemente resulte de la agregación de dos o más partículas. Estas imágenes permiten observar la dispersión de estas nanopartículas sobre las hojas del óxido de grafeno y en los bordes. La estructura cristalina de las nanopartículas así como la formación de formas icosaédricas se pueden en varias regiones. La medición de la red cristalina de las nanopartículas de plata resulta en 0.23 nm correspondiente a los planos cristalográficos (111) de la plata (ver Figura 3.10), estos valores son similares a los reportados en la literatura [87, 89, 91-92].

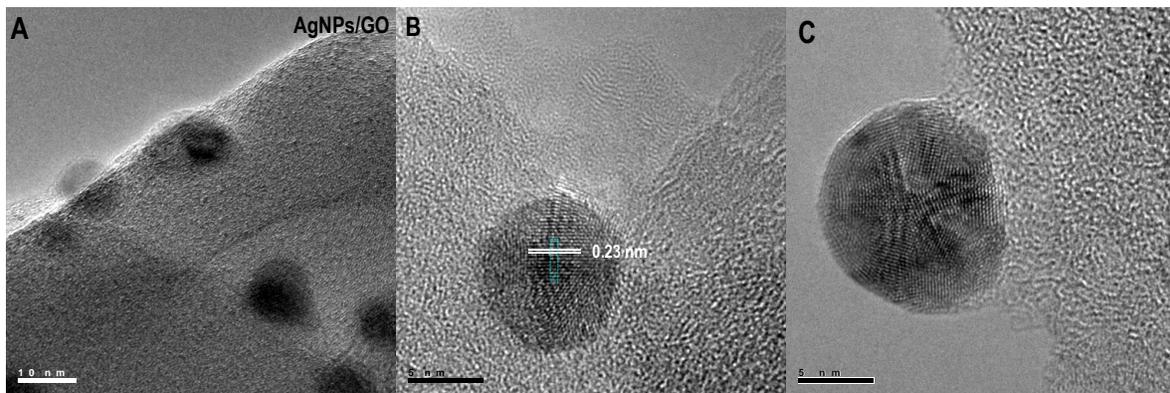


Fig. 3.9. Imagen de microscopia HRTEM correspondiente al compuesto Ag/GO.

La sección transversal de la Figura 3.10, corresponden a la línea punteada de la imagen B de la Figura 3.9.

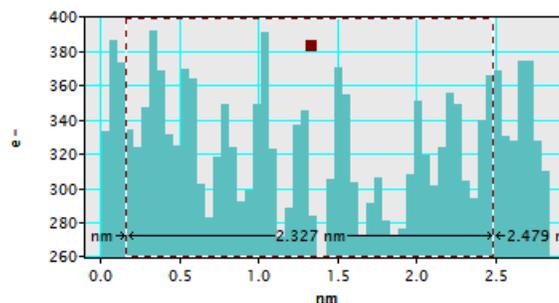


Fig. 3.10. Perfil de la distancia interplanar (111) de la plata.

3.4 Conclusiones

Hemos mostrado la síntesis y funcionalización de un sistema AgNPs/GO mediante un método relativamente fácil, consistente en la reducción fotoquímica de AgNO_3 , en presencia de una suspensión de óxido de grafeno en etanol. Los resultados de la caracterización demuestran AgNPs son del orden de nanómetros y monodispersas, con una adecuada dispersión, permitiendo la estabilización de las hojas de grafeno y reduciendo su agregación. De las imágenes de microscopia, se demuestran que las hojas de óxido de grafeno consisten de capas muy delgadas, y posiblemente monocapas, asimismo estos resultados sugiere el papel fundamental de los grupos funcionales en el anclaje de las AgNPs. Nuestros resultados son similares a los reportados en la literatura, sin embargo, consideramos que nuestro método de síntesis, al evitar el uso de reductores químicos permite amigable con el medio ambiente.

CAPÍTULO 4

Sistema óxido de grafeno-semiconductor (TiO_2/rGO)

4.1 Introducción

La continúa investigación en procesos catalíticos más eficientes tiene el objetivo y potencial de producir importantes avances en la lucha contra uno de los mayores retos de la sociedad: la contaminación ambiental. Hoy día, los escenarios se reflejan en regulaciones y normas más estrictas y justificadas, en la demanda de energía limpia y disminución de contaminantes. El desarrollo de catalizadores semiconductores más efectivos, surge, como uno de los objetivos fundamentales en la ciencia de materiales. De hecho, desde la primera demostración de la disociación fotocatalítica del agua en un electrodo de dióxido de titanio (TiO_2) por Fujishima y Honda [94], el nivel de investigación ha crecido a un ritmo exponencial.

Un aumento igualmente espectacular se ha presentado desde mediados de los noventa con respecto a los nanomateriales de carbono, debido a sus propiedades únicas y el potencial de controlar estas cualidades, a través de modificaciones estructurales y de composición. En la última década, estos dos campos de investigación se han unido y el interés se ha centrado en explorar y explotar, el papel que los nanomateriales de carbono pueden desempeñar en los procesos fotocatalíticos.

Una breve revisión en la literatura de la fotocatalisis, nos demuestra su extensión e importancia, pues esta incluye desde la disociación del agua para la generación de hidrógeno [95-101], la degradación de contaminantes ambientales en fase acuosa y el tratamiento de aguas residuales [102-110], la recuperación de dióxido de carbono [111], el desarrollo de materiales autolimpiables [112-114] y la purificación del aire [108, 115-116]. Un material fotocatalítico ideal debería combinar una alta actividad sobre el proceso de interés, así con una alta eficiencia de conversión de energía (de preferencia, la energía solar). Además de no ser tóxico, biológica y

químicamente inerte, estable durante largos periodos de tiempo, fácilmente disponible y procesable. Sin embargo, ningún material o sistema que existe en la actualidad cumple todos estos requisitos. Con mucho, el material más investigado en el campo de la fotocatalisis es el TiO_2 ; ya que ha proporcionado una actividad fotocatalítica más eficiente, mayor estabilidad, menor costo y toxicidad [117-119]. De la misma forma, una gran variedad de métodos se han realizado para mejorar las actividades fotocatalíticas del TiO_2 , tales como la inserción de partículas metálicas, la inclusión de otros catalizadores, la sensibilización por colorantes, los dopajes metálicos y no metálicos [95-96, 98-99, 102, 107, 118-129]. A pesar de todos estos intentos, queda aún pendiente el desarrollo de catalizadores más eficientes y comercialmente viables.

En la búsqueda de esta mejora fotocatalítica, la atención está siendo dirigida hacia el diseño y el control de catalizadores en los niveles más fundamentales, es decir, a escala nanométrica. En particular, el uso de los nanomateriales de carbono para mejorar la actividad del TiO_2 ha atraído considerable atención. Los materiales convencionales de carbono, tales como el negro de humo y el grafito han sido utilizados en la catálisis heterogénea, principalmente como soporte de partículas metálicas preciosas [130-131]. Las actuales nanoestructuras de carbono tales como los nanotubos, los fullerenos, el óxido de grafito y el grafeno, abren nuevas oportunidades en la investigación y desarrollo de nuevos catalizadores. Recientemente, se ha revisado la actividad fotocatalítica de compuestos de nanotubos de carbono con TiO_2 [132], así como el impacto del carbono dopado con hierro sobre TiO_2 [133], lo que refleja el interés en estas áreas. Sin embargo, las oportunidades fotocatalíticas que ofrecen los nanomateriales de carbono son mucho más amplias, y abarca una gran variedad de formas estructurales así como diferentes técnicas de síntesis y diversos mecanismos de incremento y comportamiento fotocatalítico. Apenas hace dos años, Faria y Wang proporcionaron una visión general sobre el tema, en el capítulo de un libro [134]. A pesar de la creciente investigación sobre nanomateriales de carbono para la fotocatalisis, el trabajo en esta área ha recibido menos cobertura en los mecanismos fotocatalíticos y en la físico-química de los sistemas.

4.1.1 Bases de la fotocatalisis heterogénea con TiO_2

El estudio formal de las reacciones fotocatalíticas se inició a partir del 1970 describe S. J. Teichner [135]. A partir de entonces, se empezaron a definir términos como fotocatalisis, fotosíntesis (catalítica) y fotodegradación. Los primeros estudios se basaban en la foto-oxidación parcial de alcanos e hidrocarburos olefínicos en aldehídos y cetonas. Actualmente, la investigación en fotocatalisis cubre una diversidad de materiales y compuestos, y al ser considerada una ciencia, se han normalizado una serie de conceptos para estandarizar los conocimientos generados.

A este respecto, La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada define la fotocatalisis de la siguiente manera [136]:

“El cambio en la velocidad de una reacción química o en su inicio bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja en presencia de una sustancia, llamada fotocatalizador, que absorbe la luz y participa en la transformación química de los participantes de la reacción”.

En tanto considera a un fotocatalizador como:

“Un catalizador capaz de producir, previa absorción de luz, transformaciones químicas en una reacción. El estado excitado del fotocatalizador interactúa repetidamente con los participantes de la reacción formando intermediarios y regenerarse después de cada ciclo de interacciones”.

Estos procesos de absorción directa e indirecta de energía radiante, normalmente se llevan a cabo en semiconductores con cierto ancho de energía prohibida. En tanto que las reacciones de destrucción, remoción u oxidación de contaminantes, suceden en la región interfacial entre el sólido excitado y el seno de la solución, sin que el fotocatalizador sufra cambios químicos.

Como anteriormente mencionamos, los trabajos de Fukushima y Honda marcaron los inicios de la fotocatalisis y desde entonces, se han investigado una amplia gama de óxidos, entres los que se encuentran el ZnO [137], Fe_2O_3 [138], CdS [139], ZnS [140]; pero sin lugar a duda, el TiO_2 es el que ha mostrado y probado ser uno de los catalizadores más activos.

El titanio es uno de los elementos más comunes en la corteza terrestre, ocupando el noveno lugar en abundancia. Como la mayoría de los metales, su forma más estable es la oxidada, encontrándose en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y broquita. De estas tres, sólo la fase anatasa y rutilo son consideradas en la fotocatalisis. La fase anatasa es metaestable y posee gran actividad fotocatalítica, rutilo exhibe alta estabilidad química pero poca actividad fotocatalítica [141-142].

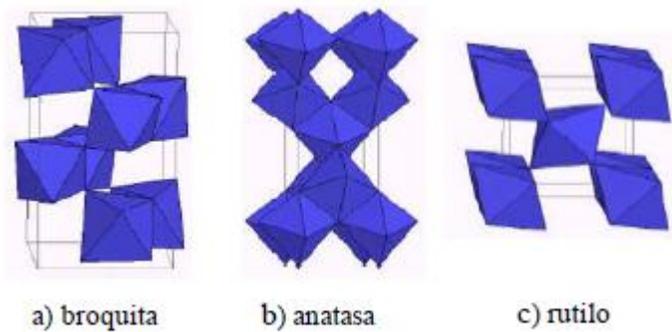


Fig. 4.1. Fases cristalinas el dióxido de titanio.

Un parámetro importante a considerar es el espectro de absorción del semiconductor, que define sus posibles usos. Los semiconductores útiles para la fotocatalisis deben tener un ancho de energía prohibida (E_g) comparable a la energía de los fotones de la luz visible o ultravioleta, con un valor de $E_g < 3.5$ eV. La mayoría de los autores han determinado que la fase rutilo presenta un E_g directo de 3.06 eV y uno indirecto de 3.10 eV, y que la fase anatasa muestra solamente un E_g indirecto de 3.23 eV [143-144]. No obstante, los trabajos de Reddy [145], muestran que el E_g de la anatasa para transiciones indirectas es un poco menor (2.95–2.98 eV), contrario a otros autores que concluyen que las transiciones directas son más favorables para las nanopartículas del TiO_2 con fase anatasa. En la literatura han sido reportados valores de 2.86 a 3.34 eV para la fase anatasa, estas diferencias son atribuidas a las variaciones en la estequiometría en la síntesis, el contenido de impurezas, el tamaño del cristalito y el tipo de transición electrónica [146-147].

En este mismo contexto, la fotocatalisis generalmente introduce un modelo de banda (Fig. 4.2) para explicar las dos reacciones que se producen al mismo tiempo: (a) la oxidación de los huecos fotogenerados, y (b) la reducción de los electrones fotogenerados. Estos procesos deben ocurrir a mismas proporciones y velocidades si el fotocatalizador permanece sin cambios.

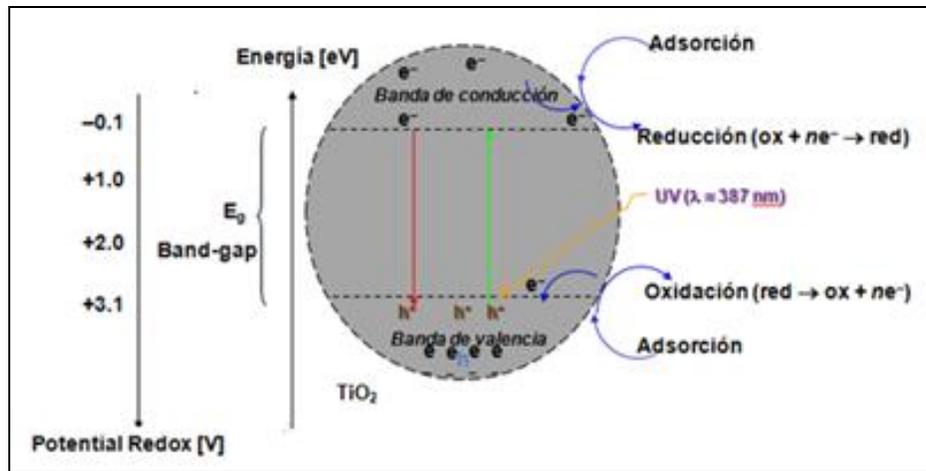


Fig. 4.2. Proceso fotocatalítico en partículas semiconductoras.

El primer proceso clave en la Figura 4.2, es la absorción de los fotones para crear los pares electrón-hueco. La condición necesaria de la luz incidente, es que su energía debe ser mayor que la diferencia de energía entre las bandas de valencia y de conducción, de modo que, un electrón pueda ser promovido desde la primera a la segunda banda. En este sentido, el desarrollo de fotocatalizadores capaces de absorber la luz en la región visible del espectro, es por lo tanto, de gran interés. Asimismo el tamaño deseable o la naturaleza del ancho de energía prohibida, E_g , se puede establecer mediante la aplicación de intereses. Por ejemplo, para disociar el agua, se requiere un E_g mínimo teórico de 1.23 eV [95]. Una alternativa a la modificación del E_g del TiO_2 es el empleo de fotosensibilizadores con un ancho de energía prohibida menor, que puedan ser excitados por longitudes de onda de menor energía y ser capaces de transferir los electrones o huecos excitados al TiO_2 . Esto ha sido ampliamente tratado con colorantes y semiconductores con un ancho de energía prohibida pequeño [127].

El segundo proceso clave en la Figura 4.2, es la separación y migración de los portadores de carga (electrones y huecos), ya sea el traslado a la superficie de los sitios de reacción o de la recombinación. Mediante estudios espectroscópicos en función del tiempo, se ha determinado que las velocidades de captura de los portadores de carga o de la recombinación, son extremadamente rápidos (del orden de 10^6 a 10^{15} segundos) [118, 120, 123]. Y pueden disminuir de manera considerable la actividad fotocatalítica. Esta es una de las razones del creciente interés en los nanomateriales. Como se muestra en la Figura 4.3, la recombinación se produce en las fronteras y defectos, pero si el tamaño de partícula disminuye, se reduce la distancia que los portadores de carga necesitan viajar para llegar a la superficie de los sitios de reacción, lo que reduce la probabilidad de recombinación [95]. Cabe señalar que algunos resultados de las investigaciones han mostrado la tendencia inversa [148]. Esto puede explicarse por un aumento del número de defectos en la superficie [149]. Por tanto, es importante buscar el desarrollo de rutas de síntesis que produzcan una calidad adecuada de las partículas, así como la reducción del tamaño de partícula.

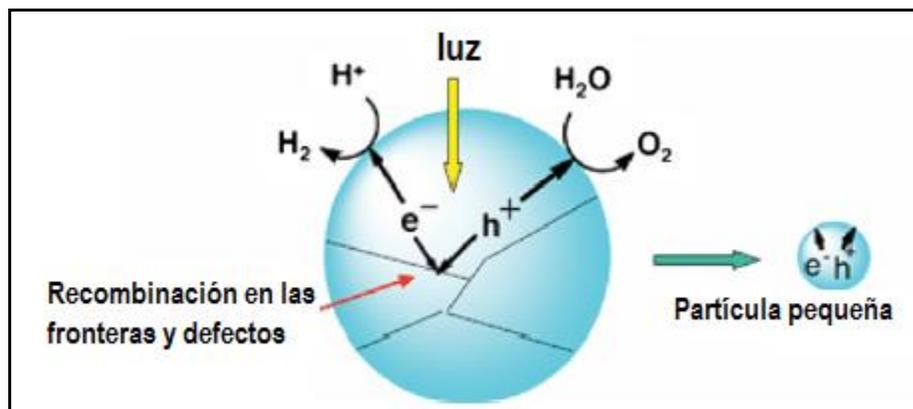


Fig. 4.3. Efecto del tamaño de partícula y de frontera en el cristal sobre la recombinación, adaptado de [95].

El proceso final involucra las reacciones químicas superficiales, íntimamente relacionado con el carácter (sitios activos) y la cantidad (área específica) superficial. El incremento en el área superficial se puede obtener mediante el uso de materiales muy porosos y/o reducir el tamaño del catalizador. De ahí la

importancia en la alta relación superficie-volumen, en el diseño y fabricación de materiales catalíticos en la nanoescala. Del mismo modo, es deseable que los catalizadores y materiales de soporte, presenten una alta propensión a la captura o adsorción de los reactivos, y que faciliten la transferencia de los reactivos a los sitios activos, junto con una adecuada química superficial.

En resumen, se tienen tres principales enfoques para mejorar la actividad fotocatalítica:

- i) La sintonización o ajuste del E_g y/o extensión de la longitud de onda de excitación mediante el uso de fotosensibilizadores.
- ii) Reducción de la recombinación de los portadores de carga (electrones y huecos fotogenerados) y
- iii) La promoción de reacciones directas y adsorción de los reactivos mediante la provisión de sitios activos con adecuada calidad y cantidad.

Con esto en mente y en un intento de evaluar los efectos en la actividad fotocatalítica del TiO_2 , hemos realizado la síntesis y caracterización de sistemas basados en soluciones de óxido de grafeno con dióxido de titanio ($\text{TiO}_2/\text{rGO}(x)$), donde x representa el contenido en peso del óxido de grafeno. La intención de la síntesis es aprovechar las propiedades de conducción del óxido de grafeno. Consideramos que la hibridación de los sistemas TiO_2/rGO , podría estabilizar las hojas de óxido de grafeno y permitir la reducción en la recombinación e incrementar la eficiencia fotocatalítica. Adicional a este trabajo, evaluamos la actividad fotocatalítica de los sistemas $\text{TiO}_2/\text{rGO}(x)$ en la degradación de dos colorantes orgánicos de prueba: la Eosina amarillenta (*Eosin Y*) y el Naranja de metilo (*Methyl orange*).

4.2 Sección experimental

4.2.1 Preparación de los sistemas $\text{TiO}_2/\text{rGO}(x)$

TiO_2 fue preparado por el método sol-gel a partir de isopropóxido de titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$) como precursor, seguido de un tratamiento térmico. La síntesis del TiO_2 de referencia se preparó mezclando 18 mL de agua con 106 mL de butanol en agitación hasta los 50 °C, alcanzada esta temperatura, se adicionaron 113.5 mL de precursor y el resto de agua (18mL) por goteo en un lapso de 4 h. Los soles obtenidos se añejaron por 24 h bajo reflujo a 70 °C y posteriormente, los geles fueron secados a 70 °C por 24 h para evaporar los restos del solvente, para finalmente, calcinarlos a 400 °C por 4 h en atmosfera de aire. El siguiente diagrama muestra el método de síntesis sol-gel empleado para el dióxido de titanio TiO_2 .

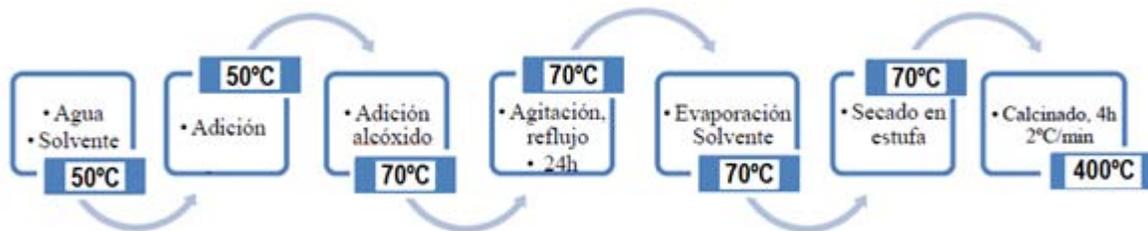


Fig. 4.4. Ruta de síntesis sol-gel del TiO_2 .

El óxido de grafeno (rGO) fue sintetizado a partir de grafito natural por el método de Hummers [25]. Los sistemas TiO_2/rGO fueron obtenidos por métodos hidrotérmicos basados en el trabajo de Rajamathi con algunas modificaciones [150]. Una cantidad apropiada de óxido de grafito se dispersó en agua para crear una suspensión homogénea de 0.5 mg/mL. La exfoliación de óxido de grafito se efectuó por ultrasonido por 30 minutos. Posteriormente, se agregaron las cantidades necesarias del TiO_2 a las dispersiones de GO y el mezclado se realizó por ultrasonido por 30 minutos seguido de una vigorosa agitación por 24 h. La reducción solvotermal fue realizada por 4 h a 90 °C y en reflujo, de acuerdo a lo reportado por Li [39].

4.3 Resultados y discusiones

4.3.1 Difracción de rayos X

El patrón de difracción del TiO_2 revela únicamente la fase anatasa, identificadas e indexadas según la carta cristalográfica JCPDS 21-1272. Respecto a los sistemas TiO_2/rGO , no se observa la presencia del óxido de grafito, posiblemente por la pequeña concentración del material y de su baja composición cristalina.

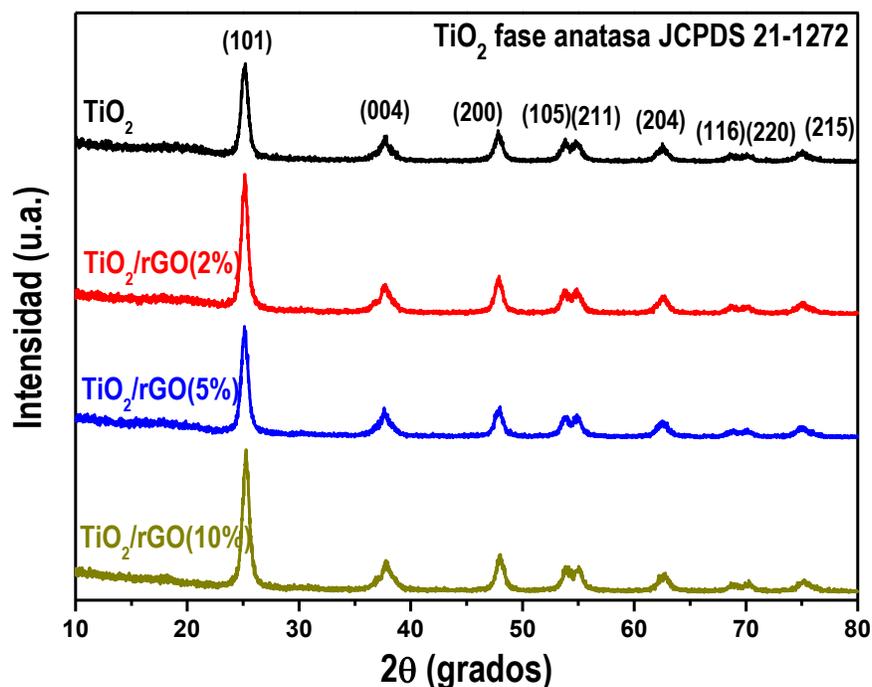


Fig. 4.5. Patrón de difracción del TiO_2 sol-gel y de los sistemas TiO_2/rGO .

El tamaño del cristalito del TiO_2 se estimó mediante la ecuación de Scherrer para el pico (101) en ~ 25.2 nm, y no se observa variación y es de esperarse, pues al tratarse de una funcionalización y no dopaje, no se modifica la estructura.

Tabla 4.1. Parámetros estructurales de los catalizadores.

Concentración de GO (% p/p)	Posición del plano (101)	Tamaño del cristalito (Å)
0%	25.20	22.52
2%	25.15	22.43
5%	25.12	22.50
10%	25.27	22.34

4.3.2 Espectroscopia Raman

A fin de investigar la influencia del contenido del óxido de grafeno en la dispersión Raman de las partículas de TiO_2 , se realizaron los espectros correspondientes a temperatura ambiente. La forma anatasa del TiO_2 es tetragonal con grupo espacial D_{4h}^{19} ($I4_1/amd$). De la teoría de grupos, se tienen la existencia de 6 modos activos en Raman, $A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$, mismos que están identificados a 144 cm^{-1} (B_{1g}), 197 cm^{-1} (E_g), 399 cm^{-1} (B_{1g}), 513 cm^{-1} (A_{1g}), 519 cm^{-1} (B_{1g}), y 639 cm^{-1} (E_g) [151-154]. Estos valores son similares a nuestros resultados (Figura 4.6), en el espectro Raman del TiO_2 sin funcionalizar, el espectro muestra cinco bandas localizadas a 145 (B_{1g}), 197 (E_g), 398 (B_{1g}), 519 ($A_{1g}+B_{1g}$) y 640 (E_g) cm^{-1} , mismos que corresponden los modos fonónicos de la fase anatasa del TiO_2 . De modo que se corrobora los resultados obtenidos por difracción de rayos X.

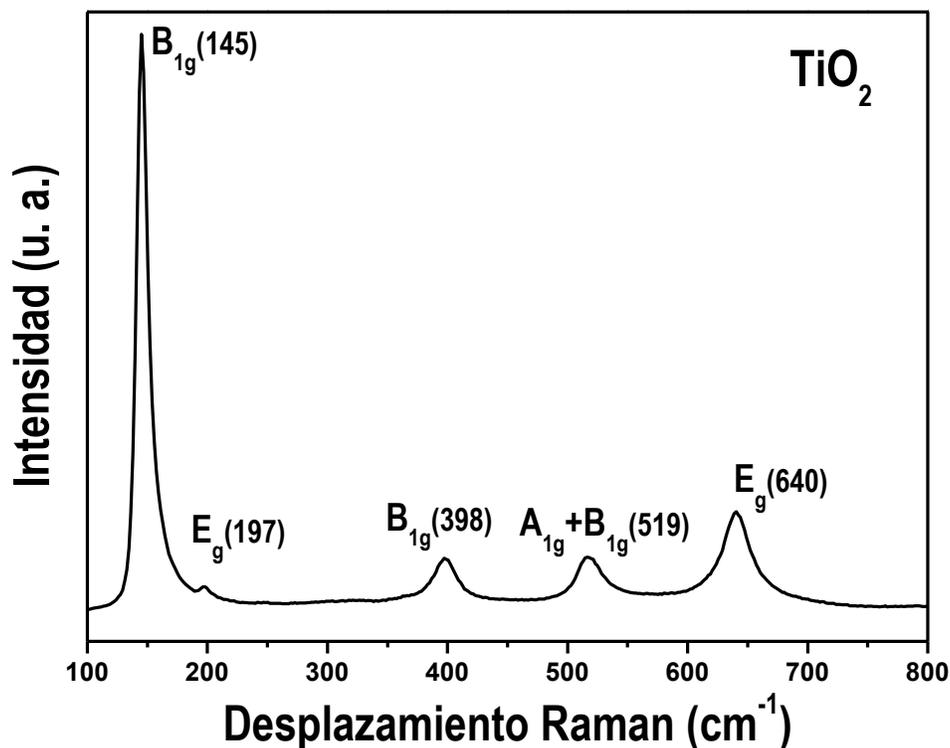


Fig. 4.6. Espectro Raman del TiO_2 preparado por sol-gel.

El espectro Raman de los catalizadores TiO_2 funcionalizados con óxido de grafeno en la región de los 50 a 700 cm^{-1} , se muestran en la Figura 4.7. El perfil de cada una de estos espectros está caracterizada por tres parámetros: localización (frecuencia), altura (intensidad) y ancho de línea. La localización de las bandas está controlada, primero por la frecuencia natural de la molécula aislada. Sin embargo, la localización real en los sistemas TiO_2/rGO también depende de las interacciones entre ambos materiales. De modo que en los espectros de los sistemas TiO_2/rGO , observamos un ligero desplazamiento del modo B_{1g} del TiO_2 hacia el azul (mayor energía) posiblemente debido a las interacciones entre el TiO_2 y el óxido de grafeno. Además se observa que al aumentar el contenido del óxido de grafeno, los modos vibracionales Raman del TiO_2 , disminuyen. Este hecho es más evidente en el modo B_{1g} . Estos resultados nos indicarían que si existe interacción entre el TiO_2 y el rGO.

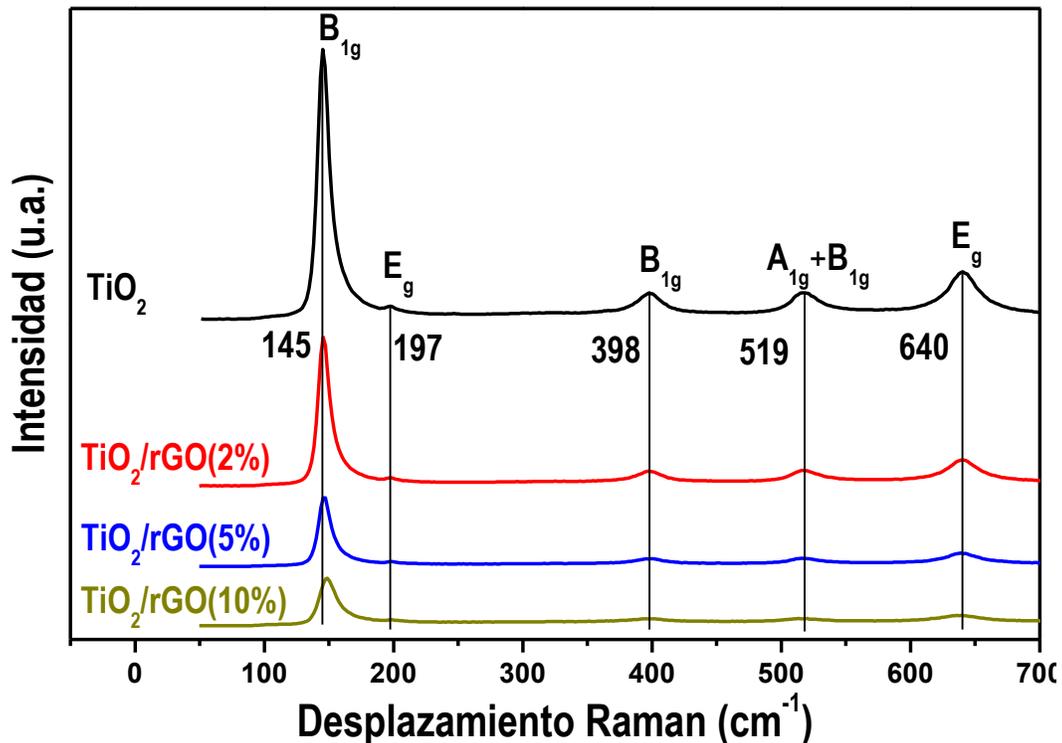


Fig. 4.7. Espectro Raman de los sistemas TiO_2/rGO realizados.

La evolución de las bandas características D y G del óxido de grafeno en los sistemas TiO_2/rGO , se muestran en la Figura 4.8. En estos espectros se observa que los sistemas muestran similares bandas D y G, sugiriendo que la estructura del rGO se mantiene. Anteriormente mencionamos que el modo E_g activo en Raman es de alrededor de 1582 cm^{-1} (banda G), y es característico de las estructuras de carbono con hibridación sp^2 y que la banda D, alrededor de los 1351 cm^{-1} , está asociado a la presencia de defectos en la estructura hexagonal de las capas gráficas. Pues bien, en los sistemas TiO_2/rGO , es notable que las bandas G se desplacen ligeramente hacia el azul conforme aumenta el contenido de rGO, así como una disminución en la intensidad de ambas banda D y G. En tanto que en la banda D, no se alcanza apreciar desplazamientos. Estos resultados pueden estar atribuidos a las posibles interacciones químicas entre el TiO_2 y rGO indicando la hibridación de ambos compuestos.

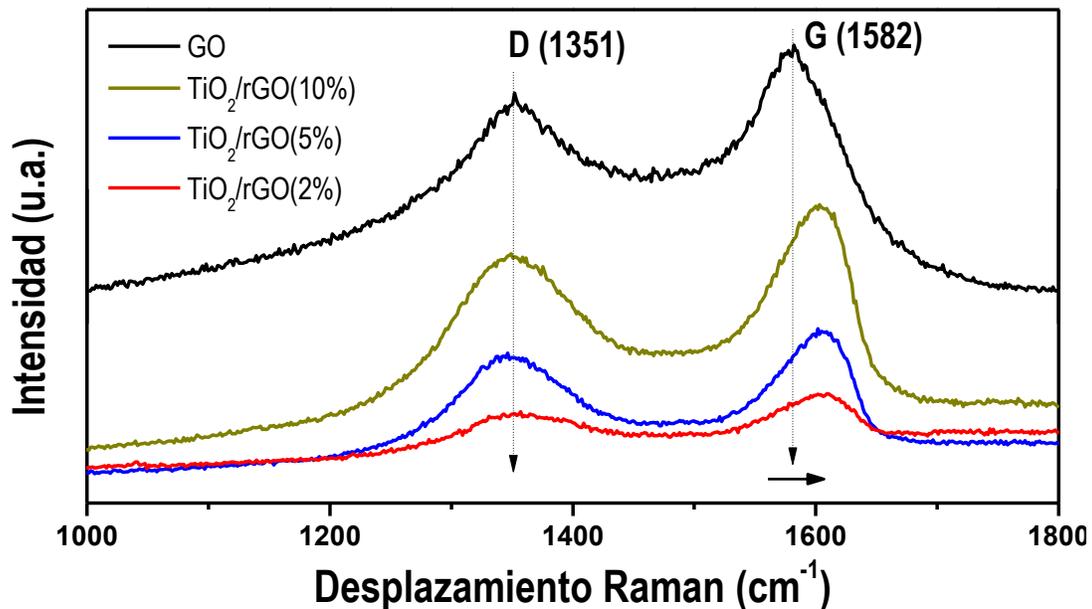


Fig. 4.8. Espectro Raman de las bandas D y G de los sistemas TiO_2/rGO .

4.3.3 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

Para el estudio de las propiedades ópticas y cálculo de la energía de banda prohibida E_g (*band gap*) de los semiconductores, se realizaron las espectroscopias de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés) a partir de muestras en polvo del sistema TiO_2/rGO , en un espectrómetro Varian UV-Vis Cary-Scan. Cuando un semiconductor absorbe fotones con una energía mayor que su E_g , los electrones son transferidos de la banda de valencia a la banda de conducción y en donde se produce un aumento repentino de la capacidad de absorción del material, correspondiente a la energía de banda prohibida. La relación del coeficiente de absorción (α) de la energía del fotón, depende del tipo de transición electrónica. Cuando en la transición, el momento del electrón se conserva, la transición es directa, pero si el momento no se conserva, esta transición es asistida por un fonón y la transición es indirecta [155].

Para apreciar estas transiciones, se muestran los espectros de absorción UV-Vis de los sistemas TiO_2/rGO en la Figura 4.9.

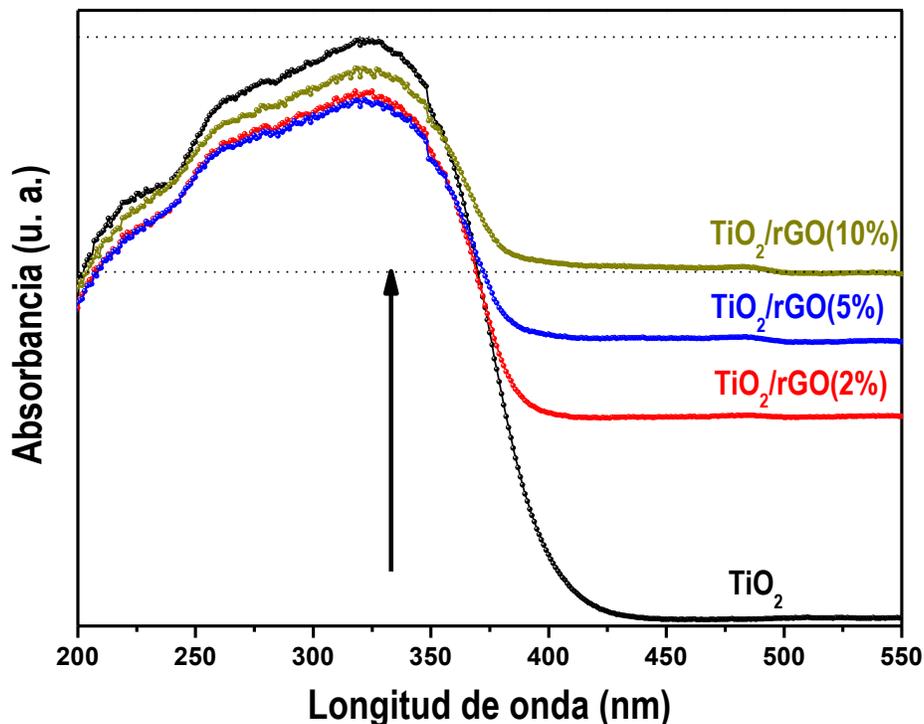


Fig. 4.9. Espectro de absorción UV-Vis de los catalizadores.

La banda de absorción de los sistemas TiO₂/rGO se observa por encima de los 400 nm. Sin embargo, conforme aumenta el contenido de rGO es notable un ligero corrimiento hacia el azul de la banda de absorción, así como un aumento en la absorción de los catalizadores funcionalizados (por encima del 50% respecto del TiO₂ puro). Este cambio en la absorción es evidente en el diferente color de los sistemas TiO₂/rGO(x), indicando la variación del contenido de rGO. Aunque estos desplazamientos también puede ser atribuidos a la formación de centros de color en los sistemas TiO₂/rGO [156]. En el caso del TiO₂ puro, estos centros de color se asocian a las vacancias de oxígeno [157]. Y en los sistemas TiO₂/rGO, suponemos que los centros de color se pueden estar asociar a defectos por la incorporación de radicales del rGO, que pueden excitarse con luz visible y facilitar la transferencia de electrones en el material, es decir, se requiere menos energía para promover los electrones. No obstante, de los resultados de la espectroscopia UV-Vis, no se observa una modificación efectiva en la bandas (de conducción y valencia) comparada con el TiO₂ puro. Los espectros de absorción obtenidos probablemente tenga dos componentes: un aumento en la absorción y dispersión de fotones a través de un exceso de rGO en el sistema como reporta Xu y colaboradores [148-149, 158]. Para calcular la energía prohibida E_g, los datos experimentales de DRS fueron convertidos a valores de coeficiente de absorción F(R) de acuerdo con las ecuaciones de Kubelka-Munk [159-160]:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (3.3)$$

F(R_∞) es la función de reemisión de Kubelka-Munk, donde (R_∞=R_{muestra}/R_{estándar}). La teoría de la absorción óptica interbandas, muestra que en el borde de absorción, el coeficiente de absorción de un semiconductor se puede expresar como [159-160]:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^n = A(h\nu - E_g) \quad (3.4)$$

Donde h es la constante de Planck (6.62608×10^{-34} J.s), ν es la frecuencia de la luz (s^{-1}), A es una constante, E_g es la banda de energía prohibida de la transición permitida (eV) y n es un número característico del proceso de transición. Para una transición indirecta permitida del TiO_2 , n es igual a $\frac{1}{2}$. Por lo tanto, la función transformada de Kubelka-Munk puede ser construida graficando $[F(R_\infty)]^{1/2}$ contra $h\nu$ para obtener los valores E_g de los sistemas TiO_2/rGO , mismas que se muestran a continuación en la Figura 4.10.

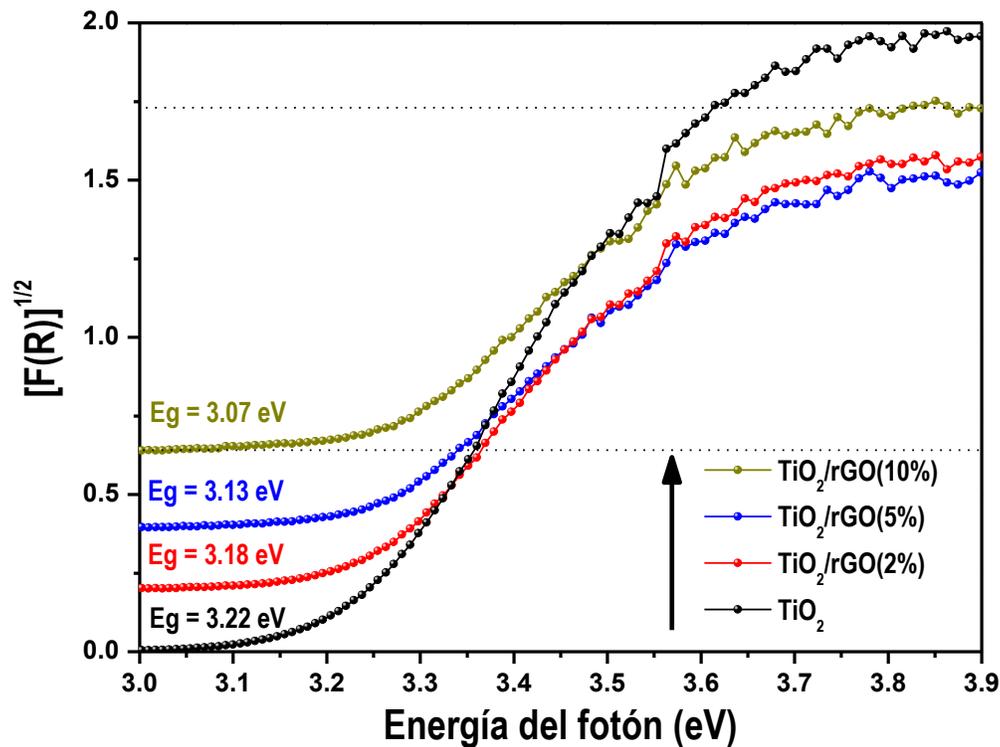


Fig. 4.10. Espectro Kubelka-Munk y estimación de la E_g de los sistemas TiO_2/rGO .

Estos valores muestran un ligero desplazamiento hacia la región visible y una disminución en los valores de las E_g conforme aumenta el contenido de GO, sin embargo, estos valores no representan una modificación efectiva en la banda prohibida. Al respecto habría que realizar mayores estudios para validar si este aumento en la absorción también indique un incremento en la dispersión de fotones a través de un aumento de defecto por el exceso de rGO en el sistema como se menciona en la literatura [149, 158].

4.3.4 Caracterización morfológica

Las Figuras 4.11 muestran las imágenes de microscopia electrónica de barrido de los sistemas TiO_2/rGO . En estas imágenes se aprecian nanopartículas cuasi-esféricas de TiO_2 completamente dispersas aparentemente sobre las capas de óxido de grafeno. Para las distintas concentraciones de óxido de grafeno se observan los mismos resultados en la morfología y/o tamaño del TiO_2 .

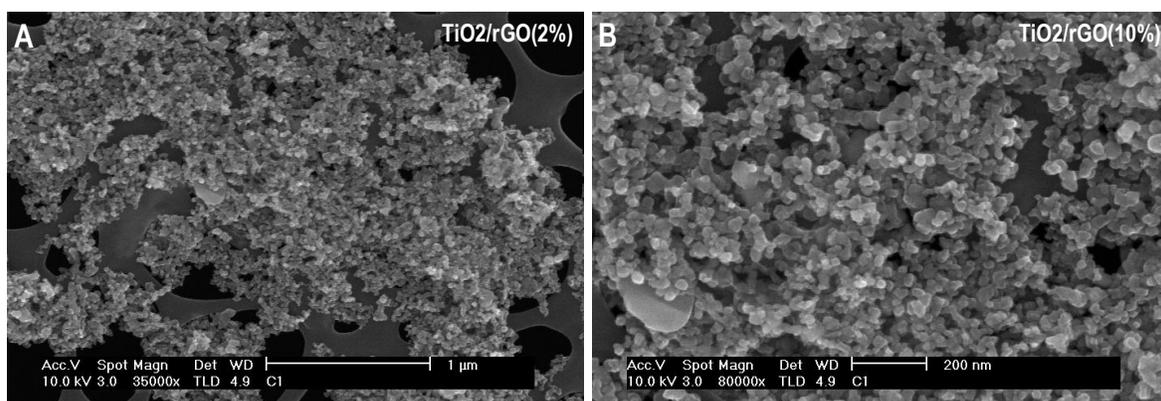


Fig. 4.11. Imagen de microscopia de barrido de los sistemas TiO_2/rGO .

Con la finalidad de asegurar la presencia de ambos compuestos (TiO_2 y rGO) en los sistemas realizados, se realizaron mapeos de los sistemas TiO_2/rGO , para el carbono y el titanio, esto para verificar la hibridación del sistema y de que realmente se tienen nanopartículas de TiO_2 completamente dispersas sobre las capas de óxido de grafeno. Este resultado se muestra en la Figura 4.12.

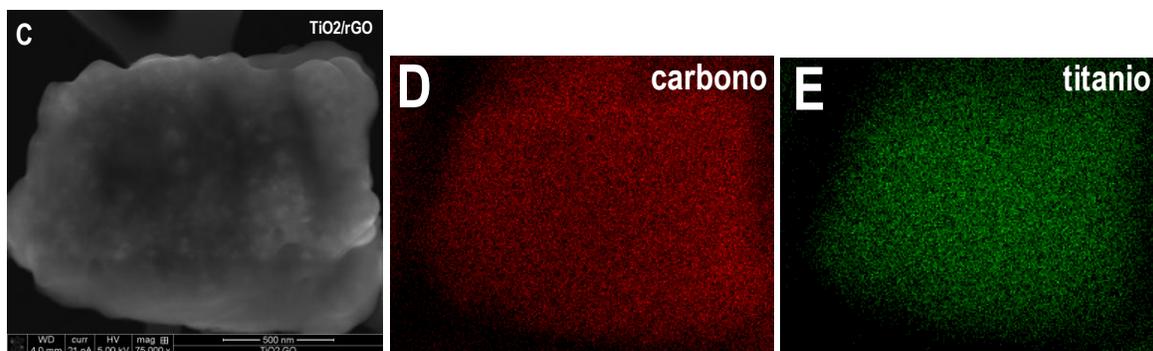


Fig. 4.12. Imagen del mapeo para el carbono y el titanio de los sistemas TiO_2/rGO .

4.4 Actividad fotocatalítica

4.4.1 Condiciones de la fotocatalisis

Estas pruebas se realizaron en un reactor de vidrio anular con diseño propio del grupo y de manera que durante todo el proceso, la lámpara UV quedara completamente sumergida en la solución contaminante y bajo reflujo, conservando una temperatura constante de 20 °C (ver Fig. 4.13).

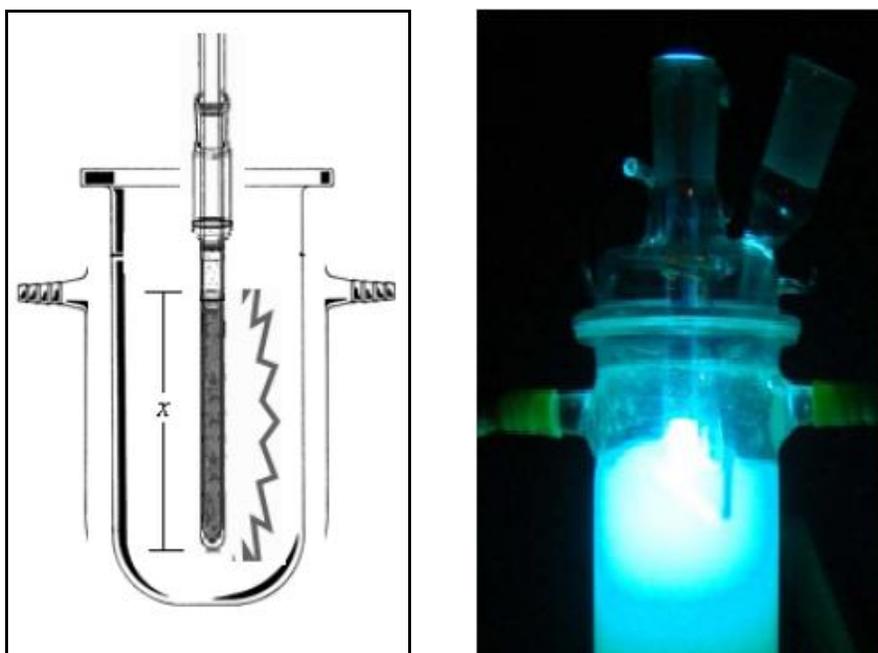


Fig. 4.13. Representación del fotoreactor utilizado.

Las fuentes de luz (Lámparas UV marca Pen-Ray UVP, emisión a 254, 2.16 Watts, 18 mA e intensidades de 2.5mW/cm^2), fueron monitoreadas con un radiómetro digital UVX de la marca UVP, para garantizar que la intensidad fuera constante durante los experimentos. Y sumergidas en 200 mL de la solución contaminante con una concentración de 30 ppm y 0.2 g del fotocatalizador. Previo a la irradiación, las suspensiones fueron burbujeadas y agitadas magnéticamente en la oscuridad por 30 minutos, para alcanzar el equilibrio adsorción-desorción y evitar que compitan con los procesos fotocatalíticos; pasado los 30 minutos, las suspensiones fueron irradiadas. Durante toda la reacción, se mantuvo el burbujeo a un flujo constante de aire de 2 mL/seg (Air Pump BOYU S-4000B).

4.4.2 Evaluación fotocatalítica

El seguimiento de la fotodegradación se realizó tomando muestras de 3 mL cada 10 minutos la primera hora, y el resto cada 20 minutos hasta completar 2 horas. Para evitar la interferencia de sólidos suspendidos, la extracción de las muestras pasa por un filtro de nylon de 0.45 μm de poro. Las muestras recolectadas fueron analizadas en un espectrómetro Varian, UV-Vis Cary-100 Scan, siguiendo la evolución de la banda principal de absorción de los compuestos en cuestión (514 nm para la Eosina Y y 463 nm para el Naranja de metilo). Como catalizador de referencia se utilizó el TiO_2 puro, como se muestra en las Figuras 4.14.

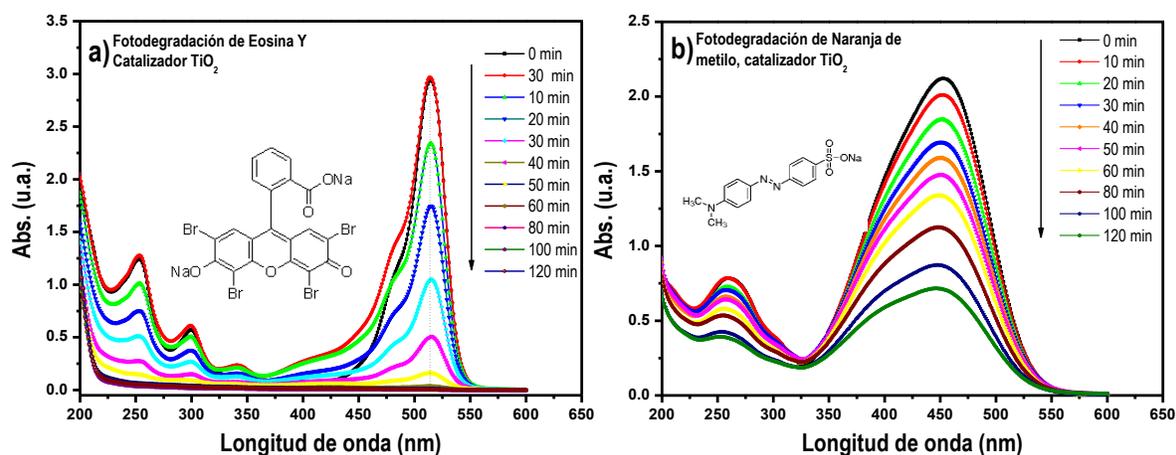


Fig. 4.14. Evolución de la fotodegradación en función del tiempo por UV-Vis.

Sin embargo, dado que la interacción de las moléculas contaminantes con los distintos catalizadores no es la misma, no se llega a la degradación completa de una de ellas (el naranja de metilo). Asimismo, en la fotodegradación de estos colorantes modelo, no se descarta la posible formación de intermediarios, pero al estar en concentraciones muy bajas, pueden ser rápidamente degradados. Como puede observarse en las figuras 3.14, las señales principales de los contaminantes no son desplazados a menores o mayores longitudes de onda, y por los valores de absorbancia registrados en función del tiempo, es un buen indicativo de las posibles mineralizaciones de las moléculas contaminantes.

Para determinar realmente la actividad fotocatalítica de los sistemas $\text{TiO}_2/\text{rGO}(x)$ en sí, se realizaron las pruebas de fotólisis y adsorción de los contaminantes. Para el caso de la Eosina amarillenta, los resultados se muestran en la Figura 4.15.

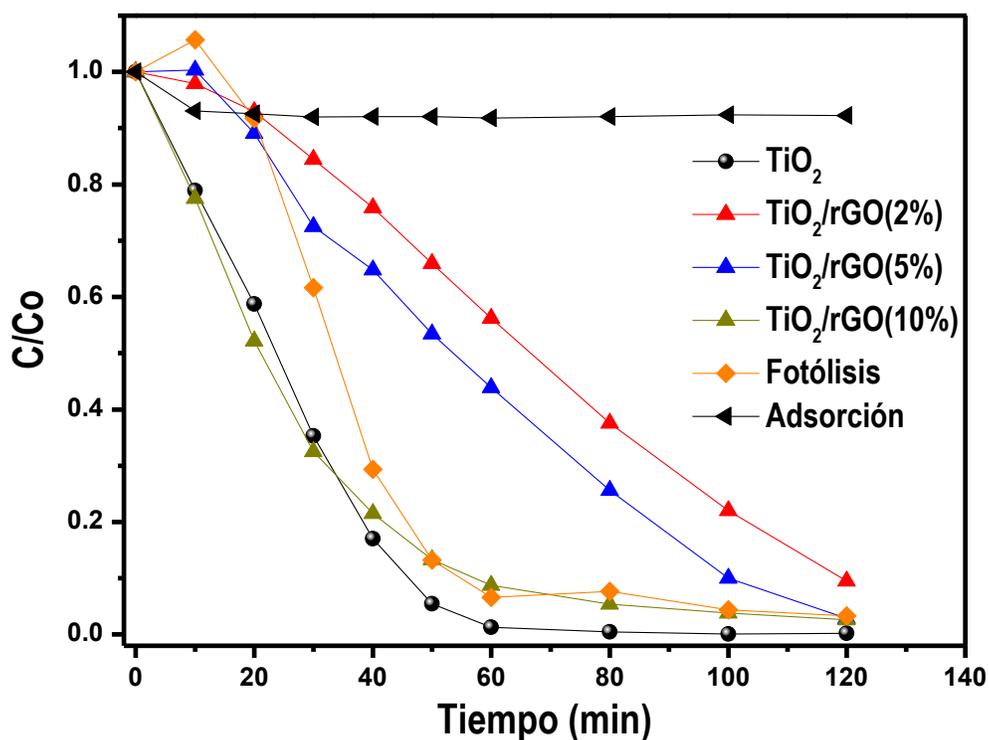


Fig. 4.15. Evolución de la degradación de la Eosina por fotocatalisis.

Estos resultados muestran que la fotólisis compite sustancialmente con la fotocatalisis (en un 80%), mientras que la adsorción máxima registrada es del 8% para el sistema con mayor contenido de rGO (sistema TiO_2/rGO (10%).

Tabla 4.2. Contribución de la fotocatalisis para la Eosina.

Catalizador	Degradación de la Eosina
TiO_2	100%
$\text{TiO}_2/\text{rGO}(2\%)$	90%
$\text{TiO}_2/\text{rGO}(5\%)$	98%
$\text{TiO}_2/\text{rGO}(10\%)$	98%
Fotólisis (máx.)	80%
Adsorción (máx.)	8%

La fotodegradación del Naranja de metilo se muestra en la Figura 4.16.

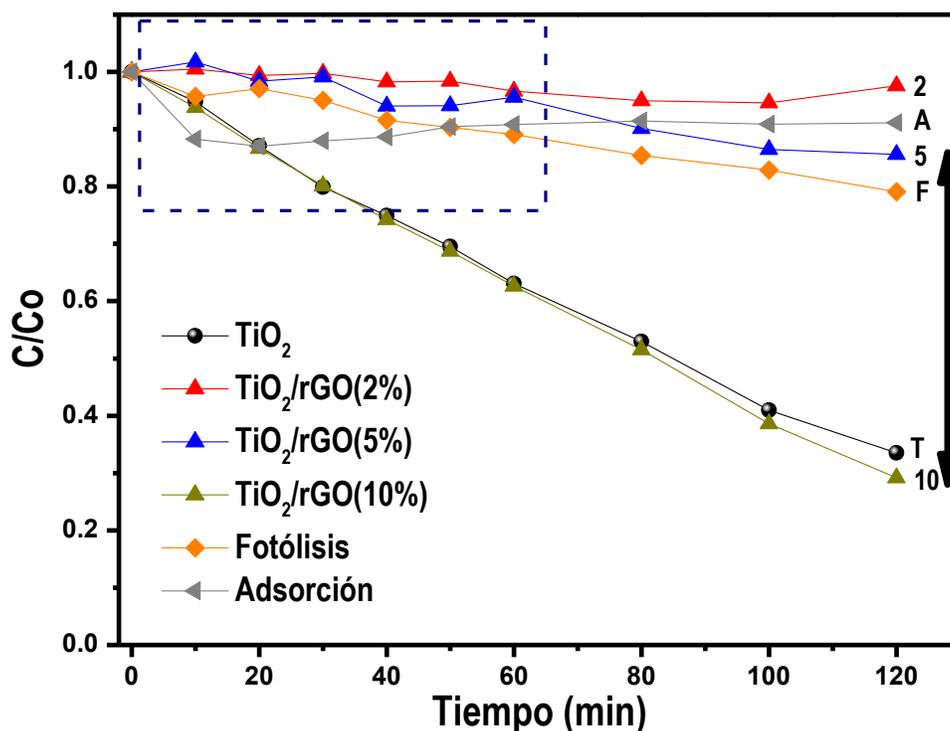


Fig. 4.16. Evolución de la degradación del Naranja de metilo por fotocatalisis.

Para la fotodegradación del Naranja de metilo, la contribución máxima de la fotólisis es del 40%, y los efectos de la adsorción aparentemente, incrementa. En el recuadro azul de la Figura 4.16 se observa cierta variación en la degradación, que atribuimos a los efectos de adsorción-desorción. Este efecto podría explicar la abrupta variación en la degradación para los sistemas TiO₂/rGO(5%) y TiO₂/rGO(10%), los valores en la degradación se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3. Contribución de la fotocatalisis para el Naranja de metilo.

Catalizador	Degradación del Naranja de metilo
TiO ₂	67%
TiO ₂ /rGO(2%)	5%
TiO ₂ /rGO(5%)	15%
TiO ₂ /rGO(10%)	72%
Fotólisis (máx.)	40%
Adsorción (máx.)	11%

Al graficar $\ln(C_0/C)$ en función del tiempo de irradiación (Figuras 4.17) se obtiene la cinética de la fotodegradación. Si estos resultados se ajustan a la ecuación de la recta, la pendiente es proporcional a la constante de velocidad de reacción (k). Usualmente, la fotodegradación de los contaminantes orgánicos sigue una cinética de pseudo-primer orden [161-162].

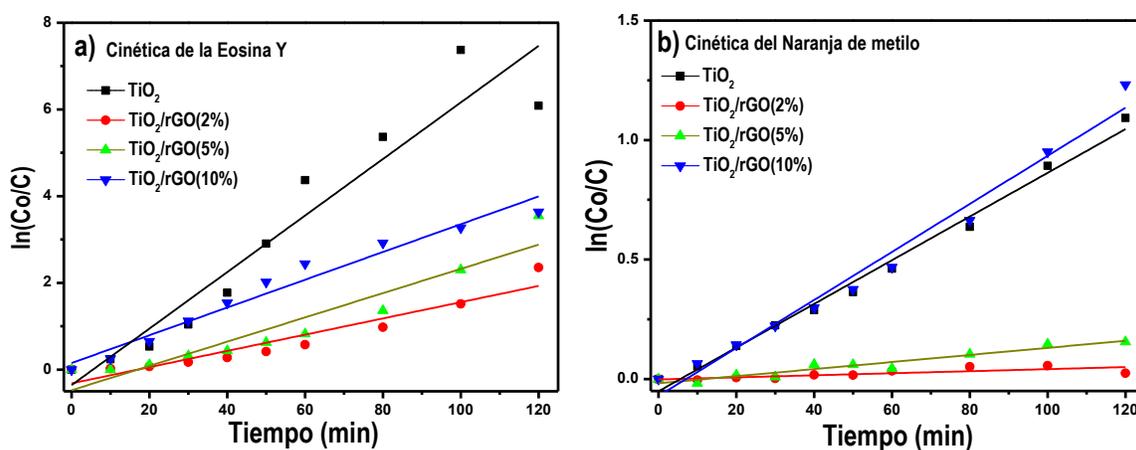


Fig. 4.17. Cinética de pseudo-primer orden de las fotodegradaciones realizadas.

El análisis cinético confirma que el TiO_2 presenta mayor actividad, en tanto que para los sistemas TiO_2/rGO la actividad es variable por efectos de la fotólisis (caso de la Eosina) y adsorción (para el Naranja de metilo). La disminución en la fotodegradación de la Eosina se debe al efecto competitivo de la fotólisis mientras que para el Naranja de metilo pueda estar asociado a fenómenos de adsorción (al aumentar la concentración de rGO aumenta la densidad de grupos funcionales y un mayor capacidad de adsorción que se refleja en la constante de reacción).

Tabla 3.4. Resultados de la fotodegradación de los colorantes.

Resultados de la fotodegradación				
Catalizador	Eosina Y		Naranja de metilo	
	Degradado (%)	k ($\text{min}^{-1} \times 10^{-3}$)	Degradado (%)	k ($\text{min}^{-1} \times 10^{-3}$)
TiO_2	100%	6.5	67%	0.9
$\text{TiO}_2/\text{GO}2\%$	90%	1.8	5%	0.0
$\text{TiO}_2/\text{GO}5\%$	98%	2.7	15%	0.1
$\text{TiO}_2/\text{GO}10\%$	98%	3.2	72%	1.0

Estos resultados quizás también estén relacionados con los defectos presentes en la superficie de los sistemas TiO_2/rGO , debido a grupos residuales resultantes de la reducción parcial, mismos que podrían explicar los espectros de reflectancia difusa, al no existir una modificación efectiva en la E_g . También habría que considerar que un exceso de rGO en los sistemas podría permitir un aumento en la absorción pero al mismo tiempo el incremento en la dispersión de fotones, disminuyendo la actividad fotocatalítica. Asimismo, habría que considerar si el método de síntesis permite la estrecha relación interfacial de los componentes del sistema y por consiguiente, un adecuado efecto sinérgico.

4.5 Conclusiones

Mediante métodos de sol-gel hemos sintetizado la fase anatasa del dióxido de titanio, con tamaños promedio de cristalito de 25 nm. Posteriormente, por métodos hidrotérmicos realizamos la funcionalización de sistemas compuestos TiO_2/rGO . Los resultados de la caracterización de los sistemas mostraron interacción superficial entre ambos componentes y por tanto, actividad fotocatalítica. La evaluación de la actividad fotocatalítica de los sistemas se realizó en la degradación de dos colorantes modelo: Eosina amarillenta y Naranja de metilo. Sin embargo, no hubo mejora en la actividad fotocatalítica de los sistemas TiO_2/rGO debido al efecto competitivo de la fotólisis en un caso (Eosina amarillenta) y de la adsorción para la Eosina. Estos resultados sugieren que no hay una sinergia adecuada y posiblemente un aumento en la absorción y dispersión, favoreciendo la recombinación y disminuyendo la actividad catalítica respecto al catalizador de referencia (TiO_2). En este mismo contexto, se debe tener conocimientos sobre los mecanismos presentes entre el catalizador y el sistema reaccionante. Aplicar con éxito estos sistemas en la degradación de contaminantes, radica en la comprensión, diseño y control de los mecanismos presentes, para que se logre esto, se debe experimentar y comprender todos los aspectos fundamentales en el proceso-estructura-propiedades de los catalizadores y sistemas reaccionantes. Actualmente, el conocimiento sobre la función catalítica de estos sistemas es limitado.

CAPITULO 5

Conclusiones finales

5.1 Conclusiones finales

En este trabajo de tesis se logró sintetizar óxido de grafeno por métodos químicos y materiales compuestos de óxido de grafeno con nanopartículas de plata (AgNPs/rGO) y con dióxido de titanio (TiO₂/rGO).

De las microscopías realizadas del óxido de grafeno obtenido, se observan capas muy delgadas mismas que posiblemente pueden ser desde una monocapas a varias capas. Respecto al método de síntesis, los análisis de difracción de rayos X y espectroscopia Raman, indican que el proceso de oxidación puede amorfizar el material, por tanto habrá que optimizar el método de manera que permita la exfoliación sin comprometer sus propiedades estructurales.

Respecto al sistema AgNPs/GO, los resultados muestran una adecuada funcionalización y dispersión de nanopartículas de plata monodispersas sobre el óxido de grafeno, asimismo el método utilizado permite ser amigable con el ambiente pues se evita el uso de reductores y surfactantes. Referente a los sistemas TiO₂/rGO, estos mostraron propiedades fotocatalíticas en la degradación de dos colorantes modelo. Aunque no hubo mejora de la actividad fotocatalítica comparado al catalizador de referencia (TiO₂) esto no significa que pueda disminuir su actividad para otros tipos de contaminantes. Este decremento en la actividad fotocatalítica fue asociado a los fenómenos de fotólisis y adsorción, favoreciendo posiblemente la recombinación. Sería interesante variar las condiciones de la fotocatalisis con uso de lámparas de menor longitud de onda, para adecuar las condiciones de la fotodegradación. De esta forma, los resultados aquí mostrados abren la posibilidad de obtener materiales compuestos basados en óxido de grafeno, con propiedades sinérgicas y de bajo coste.

5.2 Trabajo a futuro

Los resultados muestran la posibilidad de desarrollar materiales compuestos de óxido de grafeno con potenciales aplicaciones en la catálisis. Este primer paso, abre las posibilidades de realizar mayores estudios en los materiales basados en óxido de grafeno.

Al mismo tiempo, habrá de hacer varias consideraciones respecto al método de síntesis y los detalles encontrados, como por ejemplo:

- Optimizar el método de síntesis para evitar la agregación del óxido de grafeno.
- Adecuar y optimizar los procesos fotocatalíticos para evitar los efectos de la fotólisis y adsorción.
- Reducir la recombinación con la incorporación de captadores de electrones en los sistemas.
- Desarrollar sistemas catalíticos multicomponentes.

Es esta última parte, conviene evaluar la inserción de ambos compósitos, es decir, obtener un catalizador con óxido de grafeno-semiconductor-nanopartículas de plata, que puedan actuar como captadores de electrones y poder reducir la recombinación y ajustar el E_g del sistema.

Asimismo, es interesante comenzar a estudiar otras líneas de investigación como por ejemplo, sensores basados en óxido de grafeno (con paladio por ejemplo), que son aplicaciones muy viables para los sistemas realizados.

Finalmente, no queda más que continuar el análisis de las dificultades y oportunidades encontradas en cada uno de las etapas de realización del trabajo, para ir buscando mejores rutas de síntesis, caracterización y desarrollo de los sistemas realizados. Y por supuesto, queda aún mucho trabajo pendiente.

5.3 Referencias

- [1] Wes, K., Carbon chemistry, Infobase Publishing, **2008**.
- [2] Sahagún, Aguilar G., El hombre y los materiales, 1ª. Ed. (La ciencia desde México), Fondo de Cultura Económica, S. A. de C. V. **1988**.
- [3] Krueger, A., Carbon Materials and Nanotechnology, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2010**.
- [4] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E., C₆₀: Buckminsterfullerene, *Nature*, **1985**, 318, 162-163.
- [5] Iijima, S. Helical microtubules of graphite carbons, *Nature*, **1991**, 354, 56-58.
- [6] Peierls, R.E., *Helv. Phys. Acta*, **1934**, 7, 81.
- [7] Landau, L.D., *Phys. Z. Sowjet Union*, **1937**, 11, 26.
- [8] Mermin, N. D., Crystalline order in two dimensions, *Phys. Rev.*, **1968**, 176, 250-254.
- [9] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, **2004**, 306 (5696), 666-669.
- [10] Carlsson, J. M., Graphene: buckle or break, *Nature Material*, **2007**, 6, 801-802.
- [11] Fasolino, A., Los J. H., Katsnelson, M. I., Intrinsic ripples in graphene, *Nature Materials*, **2007**, 6, 858-861.
- [12] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Katsnelson, M. I., Grigorieva, I. V., Dubonos, S. V., Firsov, A. A., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, **2005**, 438, 197-200.
- [13] Zhang, Y., Small, J. P., Pontius, W. V., Kim P., Fabrication and electric-field-dependent transport measurement of mesoscopic graphite devices, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 073104.
- [14] De Heer, W. A., Berger, C., Wu, X., First, P. N., Conrad, E. H., Li, X., Li, T., Sprinkle, M., Hass, J., Sadowski, M. L.; Potemski, M., Martínez G., Epitaxial graphene, *Solid State Communications*, **2007**, 143, 92-100.
- [15] Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W., Hone, J., Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene, *Science*, **2008**, 321, 385-388.
- [16] Bunch, J. S., Verbridge, S. S., Alden, J. S., van der Zande, A. M., Parpia, J. M., Craighead, H. G., McEuen, P. L., Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets, *Nano Lett.* **2008**, 8 (8), 2458-2462.
- [17] Wallace, P. R., The band theory of graphite, *Phys. Rev.* **1947**, 71, 622-634.

-
- [18] Dresselhaus, G., Saito, R., Dresselhaus, M. S., Physical Properties of Carbon Nanotubes. Imperial College Press, London, **1998**.
- [19] Wang, H., Wang, Y., Cao, X., Feng, M., Lan, G., Vibrational properties of graphene and graphene layers. *J. Raman Spectrosc.* **2009**, 40, 1791-1796.
- [20] Chung, D. D. L., Review graphite, *J. Materials Science*, **2002**, 37, 1-15.
- [21] Castro N. A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S., Gueim, A. K., The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Physics*, **2009**, 81, 109-162.
- [22] Bostwick, A., Ohta, T., Seyller, T., Horn, K., Rotenberg, E., Quasiparticle dynamics in graphene. *Nature Physics*, **2007**, 3, 36-40.
- [23] Brodie, B. C. *Philos. Trans. R. Soc. London.* **1859**, 146, 249-259.
- [24] Staudenmaier, L. Verfahren zur Darstellung der Graphits ure, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1898**, 31, 1481-1487.
- [25] Hummers, W. S., Offeman, R. E. J. Preparation of graphitic oxide, *Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 1339.
- [26] McAllister, M. J., Li, J-L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., Prud'homme, R. K. & Aksay, I. A. Single Sheet Functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite, *Chem. Mater.* **2007**, 19, 4396-4404.
- [27] Bagri, A., Mattevi, C., Acik, M., Chabal, Y. J., Chhowalla, M., Shenoy, V. B., Structural evolution during the reduction of chemically derived graphene oxide. *Nature Chem.* **2010**, 2, 581-587.
- [28] Stankovich, S., Dikin, D. A., Dommett, G. H. B, Kohlhaas, K. M., Zimney, E. J., Stach, E. A., Piner, R. D., Nguyen, S. T. y Ruoff, R. S., Graphene-based composite materials, *Nature*, **2006**, 442, 282-268.
- [29] Park, S., Ruoff, R. S., Chemical methods for production of graphenes, *Nature Nanotech.*, **2009**, 4, 217-234.
- [30] Bourlinos, A. B., Gournis, D., Petridis, D., Szabó, T., Szeri, A., Dekány, I., Graphite oxide: chemical reduction to graphite and surface modification with primary aliphatic amines and amino acids *Langmuir*, **2003**, 19, 6050-6055.
- [31] Hofmann, U., Frenzel, A., Csalán, E., Die konstitution der graphitsäure und ihre reaktionen, *Liebigs Ann. Chem.* **1934**, 510, 1-41.
- [32] Ruess, G., *Monatsh. Chem.* **1946**, 76, 381.
- [33] Scholz, W., Boehm, H.P.Z., *Anorg. Allg. Chem.*, **1969**, 369, 327.

-
- [34] Lerf, A., He, H., Forster, M., Klinowski, J., Structure of graphite oxide revisited, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 102 (23), 4477-4482.
- [35] Lee, D. W., De los Santos, V., Seo, J. W., Leon, F. Bustamante, A., Cole, J. M. Barnes C. H. W., The structure of graphite oxide: investigations of its surface chemical groups, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 5723-5728.
- [36] Szabó, T., Berkesi, O., Forgó, P., Josepovits, K., Sanakis, Y., Petridis, D., Dékány I., Evolution of surface functional groups in a series of progressively oxidized graphite oxides. *Chem. Mater.* **2006**, 18, 2740-2749.
- [37] Hontoria-Lucas, C., López-Peinado, A. J., de López-González, J. de D., Rojas-cervantes, M. L., Martín-Aranda, R. M., Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxide: physical and chemical characterization, *Carbon*, **1995**, 33, 1585-1592.
- [38] Shin, H-J., Kim, K. K., Benayad, A., Yoon, S-M., Park, H. K., Jung, I-S., Jin, M. H., Jeong, H-K., Kim, J. M., Choi, J-Y, Lee, Y. H. Efficient reduction of graphite oxide by sodium borohydride and its effect on electrical conductance. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 1987-1992.
- [39] Li, D., Müller, M. B., Gilje, S., Kaner. R. B and Wallace. G. G. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotech.* **2008**, 3, 101-105
- [40] Stankovich, S., Dikin, D. A., Piner, R. D., Kohlhaas, K. A., Kleinhammes, A., Jia, Y., Wu, Y., Nguyen, S. T., Ruoff, R. S., Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*, **2007**, 45, 1558-1565.
- [41] Liu, Q., Liu, Z., Zhang, X., Yang, L., Zhang, N., Pan, G., Yin, S., Chen, Y., Wei, J., *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 894-904.
- [42] Shen, J., Hu, Y., Shi, M., Li, N., Ma, H., Ye. M., One step synthesis of graphene oxide-magnetic nanoparticle composite, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 1498-1503.
- [43] Cullity, B. D., Elements of X-ray diffraction, 2^a Ed. Addison-Wesley. **1978**.
- [44] Fujimoto, H., Theoretical X-ray scattering intensity of *carbons* with turbostratic stacking and AB stacking structures. *Carbon*, **2003**, 41, 1585-1592.
- [45] Gosselin, P., Bérard, A., Mohrbach, H., Ghosh, S., Berry curvature in graphene: a new approach, *Eur. Phys. J. C*, 2009, 59, 883-889.
- [46] Huh, S. H., Thermal reduction of graphene oxide, en Physics and applications of graphene-experiments, editado por Sergey Mikhailov, Intech. **2011**, p. 73-90.

-
- [47] Ferrari, A. C., Robertson, J., Raman of spectroscopy amorphous, nanostructured, diamon-like carbon, and nanodiamond. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, **2004**, 362, 2477-2512.
- [48] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., Geim, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, 97, 187401.
- [49] Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., Car, R., Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets, *Nano Lett.* **2008**, 8 (1), 35-41.
- [50] Marcano, D. C., Kosynkin, D. V. Berlin, J. M., Sinitskii, A. Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., Tour, J. M, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS Nano*, **2010**, 4 (8) 4806-4814.
- [51] Rourke, J. P., Pandey, P. A., Moore, J. J., Bates, M., Kinloch, I. A., Young, R. J., Wilson, N. R., The real graphene oxide revealed: stripping the oxidative debris from graphene-like sheets. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3173-3177.
- [52] Acik, M., Mattevi, C., Gong, Ch. Lee, G., Cho, K., Chowalla, M., Chabal. Y. J., The role of intercalated water in multilayered graphene oxide, *ACS Nano*, **2010**, 4, 10, 5861-5868.
- [53] Englert, J. M., Dotzer, Ch., Yang, G., Schmid, M., Papp, Ch., Gottfried J. M., Steinrück, H-P, Spiecker, E., Hauke, F., Hirsch, A., Covalent bulk functionalization of graphene. *Nature Chem.* **2011**, 3, 279-286.
- [54] Moon, K., Lee, J., Ruoff, R. S., Lee, H., Reduced graphene oxide by chemical graphitization. *Nature Com.* **2010**, DOI:10.138/ncomms1076.
- [55] Pillai, Z. S., Kamat, P. V., What Factors Control the Size and Shape of Silver Nanoparticles in the Citrate Ion Reduction Method *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 945-951.
- [56] Sun, Y., Xia, Y., Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticle, *Science*, **2002**, 298, 2176-2179.
- [57] Hodes, G., When small is different: some recent advances in concepts and applications of nanoscale phenomena, *Adv. Mater.* **2007**, 19, 639-655.
- [58] Zhou, X., Huang, X., Qi, X., Wu, S., Xue, C., Boey, F.Y.C., Yan, Q., Chen, P., Zhang, H., In situ synthesis of metal nanoparticles on single-layer graphene oxide and reduced graphene oxide surfaces, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 10842.

-
- [59] Lu, G., Mao, S., Park, S., Ruoff, R. S., Chen, J., Facile, noncovalent decoration of graphene oxide sheets with nanocrystals, *Nano Res.* **2009**, 2, 192.
- [60] Severin, N., Kirstein, S., Sokolov, I.M., Rabe, J.P., Rapid channeling of graphenes with catalytic silver nanoparticles, *Nano Lett.* **2009**, 9, 457.
- [61] Pasricha, R., Gupta, S., Srivastava, A.K., A facile and novel synthesis of Ag-graphene-based nanocomposites, *Small*, **2009**, 20, 2253.
- [62] Xu, C., Wang, X., Zhu, J. W., Yang, X. J., Lu, L., Deposition of Co₃O₄ nanoparticles onto exfoliated graphite oxide sheets, *J. Mater. Chem.* **2008**, 46, 5625.
- [63] Williams, G., Seger, B., Kamat, P.V., TiO₂-graphene nanocomposites. UV-assisted photocatalytic reduction of graphene oxide, *ACS Nano.* **2008**, 2, 1487.
- [64] Muszynski, R., Seger, B., Kamat, P. V., Decorating graphene sheets with gold nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 5263.
- [65] Ligtcap, I. V., Kosel, T. H., Kamat, P. V., Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional catalyst mat. storing and shuttling with reduced graphene oxide, *Nano Lett.* **2010**, 10, 577-583.
- [66] Scheuermann, G. M., Rumi, L., Steurer, P., Bannwarth, W., Mülhaupt, R., Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalized graphene derivatives as highly active catalysts for the Suzuki-Miyaura coupling reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8262.
- [67] Kong, B. S., Geng, J., Jung, H-T., *Chem. Commun.* **2009**, 16, 2174.
- [68] Xu, C., Wang, X., Zhu, J., Graphene-metal particle nanocomposite, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 19841.
- [69] Shen, J., Shi, M., Li, N., Ma, H., Ye, M., *Nano Res.* **2010**, 3, 339.
- [70] Hu, W., Peng, C., Luo, W., Lv, M., Li, X., Li, D., Huang, Q., Fan, C., Graphene-based antibacterial paper, *ACS Nano.* **2010**, 7, 4317.
- [71] Akhavan, O., Ghaderi, E., Photocatalytic reduction of graphene oxide nanosheets on TiO₂ thin films for photoinactivation of bacteria in solar light irradiation, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 20214.
- [72] Frattini, A., Pellegrini, N., Nicastro, D., de Sanctis, O., *Mater. Chem. Phys.* **2005**, 94, 148.
- [73] Li, P., Li, J., Wu, C., Wu, Q., Li, J., *J. Nanotechnol.* **2005**, 16, 1912.
- [74] Sondi, I., Salopek-Sondi, B., *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 275, 177.
- [75] Pal, S., Tak, Y. K., Song, J. M., *Appl. Environ. Microbiol.* **2007**, 73, 1712-1720.
- [76] Sharma, V.K., Yngard, R.A., Lin, Y., *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, 145, 83.

-
- [77] Sun, R R.W.-Y., Chen, R., Chung, N.P.-Y., Ho, C.-M., Lin, C.-L.S., Che, C.-M., *Chem. Commun.* **2005**, 40, 5059.
- [78] Alt, V., Bechert, T., Steinrucke, P., Wagener, M., Seidel, P., Dingeldein, E., *Biomaterials*, **2004**, 25, 4383.
- [79] Lee, H. Y., Park, H. K., Lee, Y.M., Kim, K., Park, S. B., *Chem. Commun.* **2007**, 28, 2959.
- [80] Russell, A. D., Hugo, W.B., *Prog. Med. Chem.* **1994**, 31, 351.
- [81] Kumar, A., Vemula, P.K., Ajayan, P.M., John, G., *Nat. Mater.* **2008**, 7, 236.
- [82] Lepape, H., Solano-Serena, F., Contini, P., Devillers, C., Maftah, A., Leprat, P., *Carbon*, **2002**, 40, 2947.
- [83] Lepape, H., Solano-Serena, F., Contini, P., Devillers, C., Maftah, A., Leprat, P., *J. Inorg. Biochem.* **2004**, 98, 1054.
- [84] Ortiz-Ibarra, H., Casillas, N., Soto, V., Barcena-Soto, M., Torres-Vitela, R., de la Cruz, W., Gomez-Salazar, S., *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 314, 562.
- [85] Yoon, K.I., Byeon, J.H., Park, C.W., Hwang, J., *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 1251.
- [86] Bhattacharya, R., Mukherjee, P., *Adv. Drug. Deliv. Rev.* **2008**, 60, 1289.
- [87] Wu, T., Liu, S., Luo, Y., Lu, W., Wang, L., Sun, X., Surface Plasmon resonance-induced visible light photocatalytic reduction of graphene oxide: using Ag nanoparticles as a plasmonic photocatalyst. *Nanoscale*, **2011**, 3, 2142-2144.
- [88] Walter, J., Heiermann, J., Dycker, G., Hara, S., Shioyama, H. *J. Catal.* **2000**, 189, 449.
- [89] Xu, C., Wang, X., Fabrication on flexible metal-nanoparticle films using graphene oxide sheets as substrates. *Small*, **2009**, 5, 19, 2212-2217.
- [90] Patakfalvi, R., Díaz, D., Santiago-Jacinto, P., Rodriguez-Gattorno, G., Sato-Berru, R. Anchoring of silver nanoparticles on graphite and isomorphous lattices, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 5331-5336.
- [91] Das, M. R., Sarma, R. K., Saikia, R., Kale, V. S., Shelke, M. V., Sengupta, P., Synthesis of silver nanoparticles in an aqueous suspension of graphene oxide sheets and its antimicrobial activity, *Colloids & surfaces B: Biointerfaces*, **2011**, 83, 16-22.
- [92] Guzmán, M. G., Dille, J., Godet, S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antibacterial activity. *International Journal of Chemical and Biological Engineering*, **2009**, 2, 3, 104-111.

-
- [93] Norman, T. J., Grant, C. D., Magana, D., Zhang, J. C. Liu, J., Cao, D., Bridges, F., van Buuren, A. Near infrared optical absorption of gold nanoparticle aggregates, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 7005-7012.
- [94] Fukushima, A., Honda K., Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, **1972**, 238, 37-38.
- [95] Kudo, A., Miseki, Y., Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38 (1), 253-258.
- [96] Stroyuk, A. L., Kryukov, A. I., Kuchmii, S. Y., Pokhodenko, V. D., Semiconductor photocatalytic systems for the production of hydrogen by the action of visible light. *Theor. Exp. Chem.* **2009**, 45 (4), 209-233.
- [97] Esswein, A. J., Nocera, D. G., Hydrogen production by molecular photocatalysis. *Chem. Rev.* **2007**, 107(10), 4022-47.
- [98] Kitano, M., Tsujimaru, K., Anpo, M., Hydrogen production using highly active titanium oxide-based photocatalysts. *Top. Catal.* **2008**, 49 (1-2), 4-17.
- [99] Osterloh, F. E., Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water. *Chem. Matter.*, **2008**, 20(1), 35-54.
- [100] Zhu, J., Zäch M., Nanostructured materials for photocatalytic hydrogen production. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.* **2009**, 14 (4), 260-269.
- [101] Navarro-Yerga, R. M., Álvarez-Galván, M. C., del Valle, F., Villoria de la Mano, J. A., Fierro, J. L. G., Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. *Chem. Sus. Chem.*, **2009**, 2(6), 471-485.
- [102] Thiruvenkatachari, R, Vigneswaran, S., Moon, I.S., A review on UV/TiO₂ photocatalytic oxidation process. *Korean J. Chem. Eng.* **2008**, 25 (1), 64-72.
- [103] Al Rasheed, R.A., Water treatment by heterogeneous photocatalysis, an overview. In: Presented at the 4th SWCC Acquired experience symposium. Jeddah, **2005**.
- [104] Bahnemann, D., Photocatalytic water treatment: solar energy applications. *Sol. Energy*, **2004**, 77 (5), 445-459.
- [105] Bhatkhande D. S., Pangarkar V. G., Beenackers, A. A. C. M., Photocatalytic degradation for environmental applications – a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, 77 (1), 102-116.
- [106] Han F., Kambala, V. S. R., Srinivasan, M., Rajarathnam, D., Naidu, R., Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Appl. Catal. A*, **2009**, 359 (1-2), 25-40.

-
- [107] Pirkanniemi, K., Sillanpää, M., Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, **2002**, 48 (10), 1047–1060.
- [108] Kaneko, M., Okura, I., Application to environmental cleaning. En: Photocatalysis: science and technology. Editores: Kaneko M., Okura I., Tokyo, Berlin, Kodansha, Springer, **2002**, p. 109–84.
- [109] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., Gernjak, W., Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal. Today*, **2009**, 147 (1), 1–59.
- [110] Chong, M. N., Jin, B., Chow, C. W. K., Saint, C., Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*, **2010**, 44 (10), 2997–3027.
- [111] Roy, S. C., Varghese, O. K., Paulose, M., Grimes, C.A., Toward solar fuels: photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons. *ACS Nano*. **2010** 4(3) 1259–1278.
- [112] Parkin, I.P., Palgrave, R.G. Self-cleaning coatings. *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 1689–1695.
- [113] Chen, J., Poon, C.S., Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications. *Build Environ.* **2009**, 44 (9), 1899–1906.
- [114] Zhao, X., Zhao, Q., Yu, J., Liu, B., Development of multifunctional photoactive self-cleaning glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **2008**, 354 (12–13), 1424–1430.
- [115] Zhao, J., Yang, X., Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review. *Build Environ.* **2003**, 38 (5), 645–654.
- [116] Takeuchi, M., Sakai, S., Ebrahimi, A., Matsuoka, M., Anpo, M., Application of highly functional Ti-oxide-based photocatalysts in clean technologies. *Top Catal.* **2009**, 52 (12), 1651–1659.
- [117] Crabtree, G. W., Lewis, N. S., Solar energy conversion. *Phys. Today*, **2007**, 60 (3), 37–42.
- [118] Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D. A., TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, 63 (12), 515–582.
- [119] Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, 44 (12), 8269–85.
- [120] Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.* **2004**, 32 (1–2), 33–177.

-
- [121] Chen, X., Mao, S. S., Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (7), 2891–2959.
- [122] Fujishima, A., Rao, T. N., Tryk, D. A., Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C*, **2000**, 1(1), 1–21.
- [123] Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (1), 69–96.
- [124] Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. T., Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: principles, mechanisms, and selected results. *Chem. Rev.* **1995**, 95 (3), 735–758.
- [125] Mills, A., Le Hunte, S., An overview of semiconductor photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A*, **1997**, 108 (1), 1–35.
- [126] Moshfegh, A. Z., Nanoparticle catalysts. *J. Phys. D, Appl. Phys.*, **2009**, 42 (23), 233001.
- [127] Ni, M., Leung, M. K. H., Leung, D. Y. C., Sumathy, K., A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2007**, 11 (3), 401–425.
- [128] Serrano, E., Rus, G., García-Martínez, J. Nanotechnology for sustainable energy. *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2009**, 13 (9), 2373–2384.
- [129] Liu, G., Wang, L., Yang, H.G., Cheng, H.M., Lu, G.Q. Titania-based photocatalysts—crystal growth, doping and heterostructuring. *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 831–843.
- [130] Rodríguez-Reinoso, F., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon*, **1998**, 36 (3), 159–175.
- [131] Auer, E., Freund, A., Pietsch, J., Tacke, T., Carbons as supports for industrial precious metal catalysts. *Appl. Catal. A* **1998**, 173 (2), 259–271.
- [132] Woan, K., Pyrgiotakis, G., Sigmund, W., Photocatalytic carbon nanotube-TiO₂ composites. *Adv. Mater.* **2009**, 21 (21), 2233–2239.
- [133] Tryba, B., Increase of the photocatalytic activity of TiO₂ by carbon and iron modifications. *Int. J. Photoenergy*, **2008**, ID 721824, doi:10.1155/2008/721824
- [134] Faria, J.L., Wang, W., Carbon materials in photocatalysis. en: Serp, P., Figueiredo, J.L., editors. Carbon materials for catalysis. Hoboken, N.J., John Wiley & Sons, **2009**, p. 481–506.
- [135] Teichner, S. J., The origins of photocatalysis, *J. Porous Mater.*, **2008**, 15, 311–4.
- [136] Braslavsky, S. E., Glossary of terms used in photochemistry, *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 293.

-
- [137] Liao, S., Donggen, H., Yu, D., Su, Y., Yuan, G., Preparation and characterization of ZnO/TiO₂, SO₄²⁻/ZnO/TiO₂ photocatalyst and their photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A*, **2004**, 168, 7-13.
- [138] Karunakaran, C., Senthilvelan, S., Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: oxidation of aniline, *Electrochem. Commun.*, **2006**, 8, 95-101.
- [139] Karunakaran, C., Senthilvelan, S., Solar photocatalysis: oxidation of aniline on CdS *Solar Energy*, **2005**, 79, 505-515.
- [140] Wang, X., Wan, F., Han, K., Chai, C., Jiang, K., *Mater. Charact.*, **2008**, 59, 1765.
- [141] Wang, G., Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of nanocrystalline TiO₂ powder in ethanol-water mixed solutions. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2007**, 274, 185-191.
- [142] Sahni, S., Reddy, B., Murty, B., Influence parameters on the synthesis of nano-titania by sol-gel route. *Mater. Sci. Eng. A*, **2007**; 452-453, 758-62.
- [143] Welte, A., Waldauf, C., Brabec, C., Wellman, P., Application of optical for the investigations of electronic and structural properties of sol-gel processed TiO₂ films. *Thin Solid Films*, **2008**, 516, 7256-9.
- [144] Monllor-Satoca D, Gómez R. González-Hidalgo M, Salvador P. The "Direct-Indirect" model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interactions of dissolved pollutant species with the semiconductor surface, *Catal. Today*, **2007**, 129, 247-55.
- [145] Reddy, K., Manorama, S., Redd, A., Band gap studies of anatase titanium dioxide nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2002**, 78, 239-45.
- [146] Hidalgo, M., Aguilar, M., Maicu, M., Navio, J., Colon, G., Hydrothermal preparation of highly photoactive TiO₂ nanoparticles. *Catal. Today*, **2007**, 129, 50-8.
- [147] Hossain, F., Sheppard, L., Nowotny, J., Murch, G., Optical properties of anatase and rutile titanium dioxide: Ab initio calculations for pure and anion doped material. *J. Phys. Chem. Solids*, **2008**, 69, 1820-8.
- [148] Lepore, G.P., Langford, C.H., Víchová, J., Vlcek, A., Photochemistry and picosecond absorption spectra of aqueous suspensions of a polycrystalline titanium dioxide optically transparent in the visible spectrum. *J. Photochem. Photobiol. A* **1993**, 75 (1), 67-75.
- [149] Hu, X., Li, G., Yu, J. C., Design, fabrication, and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications. *Langmuir* **2009**, 26 (5), 3031-9.

-
- [150] Nethravathi, C., Rajamathi, M., Chemically modified graphene sheets produced by the solvothermal reduction of colloidal dispersions of graphite oxide. *Carbon*, **2008**, 46, 1994.
- [151] Lambert T. N., Chavez, C. A., Hernandez-Sanchez, B., Lu, P., Bell, N. S., Ambrosini, A., Friedman, T., Boyle, T., Wheeler, D. R., Huber, D. L., Synthesis and characterization of titania-graphene nanocomposites, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 19812-19823.
- [152] Everall, N. J., Clegg, I. M., King, P. W. B., en Handbook of vibrational spectroscopy, Chalmers J. & Griffiths P (eds), Vol. 4, John Wiley & Sons, **2001**.
- [153] Zhang, H., Banfield, J. F., Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂, *J. Phys. Chem.* **2000**, 104, 3481-3487.
- [154] Santagelo, S., Messina, G., Faggio, G., Donato, A., De Luca, L., Donato, N., Bonavita, A., Neri, G. Micro-Raman analysis of titanium oxide/carbon nanotubes-based nanocomposites for hydrogen sensing applications. *J. Sol. State Chem.* **2010**, 183, 2451-2455.
- [155] Streetman, B. G., Solid state electronic devices, 4th edition. Ed. Prentice Hall, **1995**.
- [156] Serpone, N., Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalyst? *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110 (48) 24287-24293.
- [157] Kuznetsov, V. N., Serpone, N., *J. Phys. Chem. B*, **2006**, 110, 25203.
- [158] Xu, T., Zhang, L., Cheng, H., Zhu, Y., Significantly enhanced photocatalytic performance of ZnO via graphene hybridization and the mechanism study. *Appl. Catal. B: Environmental*. **2011**, 101, 382-387.
- [159] Kortum, G. F. A., Reflectance Spectroscopy: Principles, methods, applications, Springer-Verlag, New York, **1969**.
- [160] Burgeth, G., Kisch, H., Photocatalytic and photoelectrochemical properties of titania chloroplatinate (IV), *Coordination Chemistry Reviews*, **2002**, 230, 41–47.
- [161] Neppolian, B., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., Kinetics of photocatalytic degradation of reactive yellow 17 dye in aqueous solutions using UV irradiation. *J. Environ. Sci. Health A, Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.* **2001**, 36 (2), 203-13.
- [162] Turchi, C. S., Ollis, D. F., Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J. Catal.* **1990**, 122, 178-192.