



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C.  
DEPARTAMENTO DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Estudio de la oxidación de superficies grafénicas para la  
producción de compósitos con dióxido de titanio y sus efectos  
en la producción fotocatalítica de hidrógeno**

**TESIS  
PARA OBTENCIÓN DE GRADO DE  
DOCTORADO EN CIENCIA DE MATERIALES**

**Presenta:  
M. C. Blanca Cristina Hernández Majalca**

**Asesor:  
Dra. Virginia Hidolina Collins Martínez**

**CHIHUAHUA, CHIH.**

**Agosto, 2022**



## RESUMEN

Dividir la molécula del agua para obtener hidrógeno y oxígeno mediante la fotocatalisis es un método prometedor para suplir las necesidades energéticas actuales. El óxido de grafeno es considerado como uno de los pocos materiales semiconductores aptos para ser aplicados en la obtención de hidrógeno verde mediante la fotocatalisis.

El estudio de los fotocatalizadores grafénicos ha incrementado debido a las ventajas que ofrecen al momento de llevarse a cabo las reacciones de oxidación y reducción del agua. En este documento se revisa los avances más recientes en la síntesis de óxido de grafeno y sus compósitos con  $\text{TiO}_2$  y su aplicación en la división fotocatalítica del agua. Se discuten los efectos de la oxidación de la superficie grafénica, la transferencia de carga y la interacción entre las superficies grafénicas oxidadas y el  $\text{TiO}_2$  para la producción de hidrógeno. Un cambio en la superficie grafénica puede mejorar la transferencia de cargas generadas en la fotocatalisis y reflejarse en la actividad Fotocatalítica.

Por último, se muestra un panorama de los retos a futuro para el desarrollo de semiconductores fotocatalíticos con base grafénica para la producción de hidrógeno a partir de la molécula de agua.

## ABSTRACT

Splitting the water molecule to obtain hydrogen and oxygen by photocatalysis is a promising method to meet today's energy needs. Graphene oxide is one of the few semiconducting materials suitable for application in the production of green hydrogen by photocatalysis.

The study of graphene photocatalysts has increased due to the advantages they offer when carrying out water oxidation and reduction reactions. This paper reviews the most recent advances in the synthesis of graphene oxide and its composites with TiO<sub>2</sub> and their application in photocatalytic water splitting. The effects of graphene surface oxidation, charge transfer and the interaction between oxidised graphene surfaces and TiO<sub>2</sub> for hydrogen production are discussed. A change in the graphene surface can enhance the charge transfer generated in photocatalysis and be reflected in the photocatalytic activity.

Finally, an overview of the future challenges for the development of graphene-based photocatalytic semiconductors for hydrogen production from the water molecule is shown.

## AGRADECIMIENTOS

A quien, con preocupación, amor y paciencia, ha estado a mi lado luchando en las tormentas de la vida. En ocasiones resulta herida, pero no se aparta, pues me protege hasta de mí misma. Gracias por todos los días confiar en mí, por iluminar mis días oscuros y decir que yo puedo con eso y mucho más. Gracias por esos licuados de fresa matutinos después de una noche de bloqueo y frustración, que para mí son una estación de descanso en un maratón.

Este logro no es solo mío, en realidad es todo suyo. Si, así es mamá, usted es sin duda alguna la razón, por la que soy lo que soy.

Dedicado con todo mi amor a mi mami Cony Majalca.

## RECONOCIMIENTOS

A la Dra. Virginia Collins Martínez, por su guía y compromiso, por estar presente hombro a hombro apoyándome siempre.

Un gran agradecimiento a los doctores Alfredo Aguilar Elguezabal, José G. Murillo Ramírez, Sion Federico Olive Martínez y Alejandro López Ortiz, por sus aportes, consejos y disposición para el desarrollo de esta tesis.

Una mención especial a los técnicos: Miguel Méndez, Juan Pantoja, Jesús Salinas, Raúl Ochoa, Karla Campos, Cesar Leyva, Ernesto Guerrero, Isaak González y Luis de la Torre por sus comentarios, enseñanzas y consejos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), del cual recibí financiamiento para cursar mis estudios de doctorado.

Finalmente, al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) por el respaldo recibido durante la elaboración de esta investigación.

## CONTENIDO

<b>RESUMEN .....</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>III</b>
<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>IV</b>
<b>RECONOCIMIENTOS .....</b>	<b>V</b>
<b>CONTENIDO .....</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>11</b>
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>12</b>
1.1    HIDRÓGENO .....	12
1.1.1    Obtención del hidrógeno.....	13
1.1.2    Fotocatálisis. ....	14
1.1.3    Semiconductores Fotocatalíticos.....	15
1.1.4    Heterouniones con materiales carbonosos. ....	15
1.1.5    Materiales grafénicos. ....	16
1.2    JUSTIFICACIÓN .....	17
1.3    HIPÓTESIS .....	18
1.4    OBJETIVO GENERAL .....	18
1.4.1    Objetivos particulares. ....	18
<b>CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES .....</b>	<b>19</b>
2.1    FOTOCATÁLISIS.....	19
2.2    SEMICONDUCTORES FOTOCATALIZADORES.....	20
2.2.1    Semiconductores fotocatalíticos base carbonosa (SC).....	21
2.3    MATERIALES GRAFÉNICOS .....	23

2.3.1	<i>Síntesis del óxido de grafeno</i> .....	24
2.3.2	<i>Efecto hall</i> .....	25
2.3.3	<i>Método de Van der Pauw</i> .....	26
<b>CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA</b> .....		<b>28</b>
3.1	MÉTODO DE SÍNTESIS PARA GOS/TiO <sub>2</sub> .....	28
3.1.1	<i>Síntesis del GOT</i> .....	28
3.1.2	<i>Síntesis del GOP</i> .....	29
3.1.3	<i>Síntesis del GOs/TiO<sub>2</sub></i> .....	29
3.2	CARACTERIZACIÓN .....	30
3.2.1	<i>Difracción de rayos X</i> .....	30
3.2.2	<i>Microscopia electrónica de barrido y transmisión</i> .....	30
3.2.3	<i>Área específica BET</i> .....	30
3.2.4	<i>Raman</i> .....	30
3.2.5	<i>Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X</i> .....	31
3.2.6	<i>Reflectancia difusa</i> .....	31
3.2.7	<i>Voltametría Cíclica</i> .....	32
3.2.8	<i>Efecto Hall</i> .....	32
3.2.9	<i>Fotocatálisis</i> .....	33
<b>CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION</b> .....		<b>34</b>
4.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	34
4.2	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA MEB Y MET .....	37
4.3	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA.....	39
4.4	RAMAN.....	40



4.5	ESPECTROMETRÍA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X (XPS) .....	44
4.6	REFLECTANCIA DIFUSA.....	49
4.7	VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	50
4.8	EFFECTO HALL .....	53
4.9	FOTOCATÁLISIS.....	56
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....</b>		<b>58</b>
<b>CAPÍTULO 6. TRABAJO FUTURO .....</b>		<b>59</b>
<b>CAPÍTULO 7. REFERENCIAS .....</b>		<b>60</b>



## LISTA DE FIGURAS

Fig. 2-1 ilustración de las reacciones REDOX en un fotocatalizador .....	20
Fig. 2-2 representación gráfica de la generación del par electrón-hueco .....	21
Fig. 2-3 principio de efecto hall en una placa .....	25
Fig. 2-4 representación grafica de las diversas mediciones realizadas con el método de Van der Pauw .....	27
Fig. 3-1 Espectro de emisión de la lámpara de halogenuros metálicos .....	33
Fig. 3-2 Diagrama para evaluación fotocatalítica .....	34
Fig. 4-1 Difractograma de las muestras a) GOP, GOT, Gr b) GOP/TiO <sub>2</sub> , GOT/TiO <sub>2</sub> y P25 .....	36
Fig. 4-2 a) TEM, b) SEM de la muestra GOT/TiO <sub>2</sub> .....	37
Fig. 4-3 a) TEM y b) SEM de la muestra GOP/TiO <sub>2</sub> .....	38
Fig. 4-4 Isotermas de Adsorción desorción a) Gr, b) GOT, c) GOP, d) TiO <sub>2</sub> , e) GOT/TiO <sub>2</sub> , f) GOP/ TiO <sub>2</sub> .....	39
Fig. 4-5 Comparativa del espectro Raman de las muestras GR, GRM, GOT, GOP ..	41
Fig. 4-6 Componentes del espectro Raman GOT .....	42
Fig. 4-7 Espectro de dispersión Raman correspondiente a la muestra GOP .....	44
Fig. 4-8 espectro XPS de a) GRM, GOT, GOP y b) GOP/TiO <sub>2</sub> , GOT/TiO <sub>2</sub> .....	45
Fig. 4-9 Análisis XPS a) comparativa de b) C1s para GRM, c) C1s para GOT y d) C1s para GOP .....	46
Fig. 4-10 Análisis XPS a) comparación O1s de las muestras GOT, GOP, GOP/TiO <sub>2</sub> y GOT/TiO <sub>2</sub> , b) deconvolución GOT/ TiO <sub>2</sub> y c) deconvolución GOP/ TiO <sub>2</sub> .....	48

Fig. 4-11a) Absorbancia, b) aproximación kubelka-munk para Eg. indirecta del $\text{TiO}_2$ , GOT/ $\text{TiO}_2$ , GOP/ $\text{TiO}_2$ ,.....	50
Fig. 4-12 Voltametría cíclica para análisis de las muestras a) GOT, b) GOP, c) GOT/ $\text{TiO}_2$ , d) GOP/ $\text{TiO}_2$ .....	52
Fig. 4-13 Evaluación fotocatalítica .....	57



## LISTA DE TABLAS

Tabla 1 heterouniones fotocatalíticas base GO.....	22
Tabla 2 Determinación del espacio d.....	34
Tabla 3 relación ID/IG de las muestras GOT y GOP .....	44
Tabla 4 Análisis de composición atómica XPS de las muestras GRM, GOT, GOP ..	47
Tabla 5 Análisis de composición atómica XPS de las muestras GOT/TiO <sub>2</sub> , GOP /TiO <sub>2</sub> .....	47
Tabla 6 Mediciones Hall en polvos. Movilidad y densidad de portadores mayoritarios. .....	53

## Capítulo 1. Introducción

Desde la revolución industrial en siglo XIX, con el uso del carbón; hasta el siglo XX marcado por el uso del petróleo y sus derivados, es apreciable una etapa de residuos carbonosos emitidos (Pagliaro et al., 2010) al medio ambiente.

Sin embargo, en el siglo XXI, el pensamiento colectivo concuerda con el hecho de que es inminente la descarbonización del entorno, motivo por el cual, el actual enfoque en la atenuación del cambio climático y la preocupación por la reducción de los gases de efecto invernadero. Varios países están implementando diversas estrategias para limitar las emisiones de gases, esta preocupación se ha acentuado en la última década.

Siguiendo esta tendencia, no sólo es necesario reducir la utilización de los combustibles fósiles, sino también, encontrar fuentes de energía más amigables con el medio ambiente, por lo que, el uso de recursos renovables es una nueva perspectiva; asimismo se debe suplir la demanda energética actual.

### *1.1 Hidrógeno*

Considerado un vector energético, el Hidrógeno fue aplicado por primera vez en la industria aeroespacial por globos de reconocimiento, incluso un siglo más tarde fue usado como combustible de propulsión para dirigibles (Gutiérrez Jodra, 2005).

El uso masivo del hidrógeno en su aplicación como combustible en motores de vehículos terrestres, aéreos y marinos, se vio mermado por el auge del carbón y los combustibles fósiles como ya se había mencionado, este hecho aunado a los daños causados con su uso hizo que el hidrógeno fuera considerado, en mayor instancia, para

aplicaciones en la industria química y petroquímica, de esta forma se mantuvo una importante producción de éste.

La incertidumbre causada por el uso creciente de los combustibles fósiles respecto a su agotamiento, el impacto en el ambiente, aunado a el comienzo de la era aeroespacial, han propiciado un impulso importante, sobre todo, en la industria automotriz por el empleo en gran escala del hidrógeno.

El mayor beneficio de usar hidrógeno radica en la producción de agua cuando se combustiona, lo que se traduce en cero emisiones de gases efecto invernadero, por esta razón es el sustituto idóneo para los derivados del petróleo, no obstante, el inconveniente que presenta es que no es un combustible primario, por lo que debe ser manufacturado.

Otro beneficio que presenta este vector energético es que se puede transportar energía, por lo que es posible almacenarla para luego convertirla en electricidad (Christoforidis & Fornasiero, 2017)

#### **1.1.1 Obtención del hidrógeno.**

Para la obtención del hidrógeno, debe considerarse que materias primas serán usadas. Considerando que el hidrógeno está presente en los organismos vivos, animales y vegetales, es posible usar biomasa como materia prima, además también está presente en el biogás y todos los derivados de los combustibles fósiles; pero la principal fuente de hidrógeno es el mar (Ismael, 2020).

Cabe mencionar, que obtener hidrógeno dividiendo la molécula del agua, es una tarea complicada, pues dicha molécula es muy estable, de tal forma que ocupa energía externa



para separar el hidrógeno del oxígeno, ya sea por el método electroquímico en una celda de combustible o el método fotocatalítico empleando la luz solar y un semiconductor fotocatalizador (Acar et al., 2016; Belver et al., 2018).

### **1.1.2 Fotocatálisis.**

Entre todas las posibles tecnologías que han sido desarrolladas para la producción de hidrógeno, la fotocátalisis heterogénea presume un gran potencial dado que se aprovecha en gran medida la energía solar ya sea para degradación de contaminantes en el agua o la producción de hidrógeno mediante la división de esta misma molécula. Justamente por sus características un sistema fotocatalítico en particular es atractivo para la comunidad científica dado que para que se lleve a cabo la fotocátalisis es necesario el uso de una fuente de luz para poder hacer la división de la molécula del agua (Villa et al., 2021) .

Si se hace uso de la luz solar, entonces de esta manera, se estaría aprovechando un recurso renovable y hasta cierto punto sin límites, por lo que el “Water splitting”, es por hoy una de las técnicas de más interés de investigación.

Desde que fue descubierta por Fujishima en 1972 (Fujishima & Honda, 1972b; Nakata & Fujishima, 2012), la fotocátalisis es un fenómeno de superficie donde la interacción de la luz solar con la superficie de un semiconductor (fotocatalizador) es capaz de dividir la molécula del agua en  $O_2$  y  $H_2$ .

Por lo tanto, producir hidrógeno cuando incidía luz en la superficie, aprovechar aproximadamente un 44% dado que su rango de absorción se encuentra en el rango visible del espectro electromagnético, en lugar de solo un 4% de la luz solar, como es el caso del  $TiO_2$  en el experimento de Fujishima, es uno de los objetivos a alcanzar en el

presente trabajo (Fujishima et al., 2008; Fujishima & Honda, 1972a; Nakata & Fujishima, 2012).

### **1.1.3 Semiconductores Fotocatalíticos.**

Partiendo de la necesidad de encontrar un material semiconductor con propiedades adecuadas para esa función; el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), es un semiconductor que tiene estabilidad fisicoquímica, toxicidad nula y bajo precio, características valiosas en un material fotocatalítico con una amplia gama de aplicaciones en la purificación ambiental y la producción de hidrógeno.

Los semiconductores hechos de  $\text{TiO}_2$  muestran una gran propiedad fotocatalítica en la región ultravioleta, pero tienen una actividad fotocatalítica limitada en la región de la luz visible (Lee & Park, 2013), cuestión que se intenta modificar, para aprovechar mejor los recursos disponibles en la naturaleza, como se mencionó con anterioridad.

El principio básico de la fotocatálisis es detener la recombinación del par electrón-hueco fotogenerado (H. Wang et al., 2014). De esta manera se pueden producir radicales de alta energía ( $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$ ).

### **1.1.4 Heterouniones con materiales carbonosos.**

La actividad fotocatalítica puede incrementarse utilizando materiales con alta movilidad de portadores de carga y alta capacidad de mantener la densidad eléctrica, lo que motiva el estudio de fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  con materiales carbonosos (Mohd Shah et al., 2021; Padmanabhan et al., 2021; Police et al., 2018; Rani & Jindal, 2013)



Este tipo de heterouniones forman parte de la familia Semiconductor-carbón (S-C). Particularmente los semiconductores base grafénica en combinación con el  $\text{TiO}_2$  exhiben cualidades prometedoras en el campo de la fotocatalisis, debido a su área específica alta, estructura flexible, una movilidad de cargas alta, estabilidad química y su interesante conductividad tanto térmica como eléctrica (Chen et al., 2010; Etacheri et al., 2013; S. Hu et al., 2021)

Debido a sus interesantes características los materiales con base grafénica tiene un amplio rango de aplicaciones, que van desde el uso de grafeno prístino en componentes electrónicos de alta frecuencia (He et al., 2014; Mathias, 2012; C. Wang et al., 2017), baterías (Rourke et al., 2011; C. Wang et al., 2017; Q. Zhang et al., 2019), capacitores (Dž et al., 2015; Xing et al., 2014), catálisis (M. Hu et al., 2017; Sampaio et al., 2011), refuerzos estructurales (DiMarco et al., 2017), recubrimientos conductores, entre otras (Mathias, 2012).

#### **1.1.5 Materiales grafénicos.**

Se busca alcanzar la producción en masa de materiales grafénicos y para ello se han desarrollado varios métodos de síntesis, campo de investigación que ha tomado impulso en la última década, dado que los tiempos de síntesis son aún muy largos.

Desde 1958 cuando surgió el método Hummers (Hummers & Offeman, 1958), que usa  $\text{KMnO}_4$  y  $\text{NaNO}_3$  hasta el 2010 con el método Tour que excluye el  $\text{NaNO}_3$  con el fin de evitar la generación de gases tóxicos (Tour et al., 2010).



## *1.2 Justificación*

La división de la molécula del agua mediante la luz solar para la producción de hidrógeno ofrece la producción de energía limpia y renovable. La producción fotocatalítica de hidrógeno ha recibido una atención significativa en el campo de la investigación energética.

El  $\text{TiO}_2$  es un material potencial para la producción fotocatalítica de hidrógeno. Sin embargo, limitaciones como: la amplia banda de energía, la inadecuada eficiencia de separación de carga y las limitadas propiedades de transferencia de carga han obstaculizado en gran medida la aplicación del  $\text{TiO}_2$ . Las propiedades del  $\text{TiO}_2$  para su aplicación siguen siendo mejoradas para obtener un mejor desempeño.

Los materiales del grafénicos se encuentran entre los pocos candidatos que cumplen todas las condiciones para potenciar al  $\text{TiO}_2$ , sin embargo, el tiempo de síntesis, la calidad de la hoja y la preservación de las propiedades teóricas de los materiales grafénicos son la razón de esta investigación.

El presente trabajo muestra un método de síntesis del óxido de grafeno (GO) con hojas de alta calidad, mediante la sustitución del  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por una solución piraña 5:1 en el método desarrollado por Tour con un tiempo de oxidación mínimo requerido para realizar un anclaje fotoasistido por luz UV al  $\text{TiO}_2$ , de esta manera modificar el rango de absorción electromagnética hacia el espectro visible.



### ***1.3 Hipótesis.***

Los compósitos obtenidos por anclaje fotónico de dióxido de titanio y superficies grafénicas con mayor grado de oxidación, presentan una interacción electrónica y propiedades fotocatalíticas apropiadas para la evolución de hidrógeno bajo luz visible.

### ***1.4 Objetivo general***

Sintetizar y caracterizar superficies grafénicas con mayor grado de oxidación para producir compósitos con  $\text{TiO}_2$ , para ser evaluados como fotocatalizadores en la generación de hidrógeno bajo luz visible.

#### **1.4.1 Objetivos particulares.**

- Sintetizar y caracterizar Óxido de Grafeno (GO) con diferentes grados de oxidación mediante el método Tour modificado (irradiación por microondas).
  - 1) molienda mecánica del grafito como precursor (GOT).
  - 2) oxidación mediante solución piraña (GOP).
- Sintetizar y caracterizar compósitos de GOs/ $\text{TiO}_2$ . Mediante anclaje fotoasistido por UV
- Evaluar la actividad fotocatalítica de los GOs y los compósitos en la disociación de la molécula del agua mediante cromatografía de gases en condiciones atmosféricas.
- Determinar el porcentaje óptimo de GO en el GO/  $\text{TiO}_2$  para un mejor rendimiento en la producción de hidrógeno, así como el tiempo de residencia en el UV.
- Relacionar el comportamiento fotocatalítico de los compósitos GOs/  $\text{TiO}_2$  con sus propiedades físicas y químicas.

## Capítulo 2. Antecedentes

La producción de hidrógeno fotocatalítico usando semiconductores es una estrategia potencial para aplicarla en la conversión de energía solar en combustible. Desde 1972 cuanto fue reportada por primera vez la producción de hidrógeno por medio de la fotocátalisis con un semiconductor de  $\text{TiO}_2$  (Fujishima & Honda, 1972a), una gran variedad de materiales se ha creado con el fin de recrear combustibles solares. Además, el  $\text{TiO}_2$  es considerado como uno de los semiconductores más estables para la producción de hidrógeno, sin embargo, es sabido que sus limitantes son que solo puede absorber en la parte ultravioleta de la luz solar, además de una recombinación rápida del par electrón-hueco generado durante la fotocátalisis. por lo tanto, inhibir la recombinación de los portadores de carga es una mejora considerable para la aplicación práctica del  $\text{TiO}_2$  en la producción de hidrogeno por medio de la separación de la molécula del agua y claro está que la modulación del band gap hacia el espectro visible propicia el uso apropiado de la luz solar para así poder dividir la molécula del agua.

### *2.1 Fotocatálisis*

Para que la fotocátalisis (Fig. 3-1) se lleve a cabo es necesaria la absorción de la luz por parte de un semiconductor, es decir, si un material semiconductor es expuesto a una fuente de iluminación, en éste, se generan pares electrón-hueco, los electrones excitados son promovidos del tope de la banda de valencia B.V hacia el fondo de la banda de conducción B.C., Este par electrón-hueco son separados y migran a la superficie del material en donde se llevan a cabo las reacciones fotocatalíticas redox. Debido a estas dos reacciones la fotocátalisis puede tener dos vertientes: 1) una enfocada a la obtención de hidrógeno como vector energético y 2) la otra para la degradación de contaminantes.

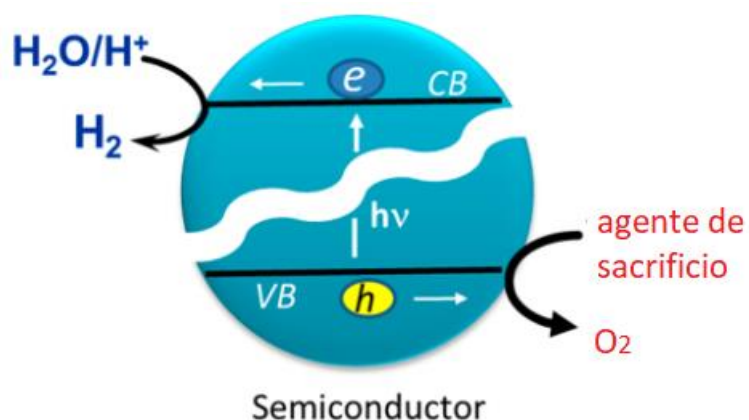


Fig. 2-1 ilustración de las reacciones REDOX en un fotocatalizador

## 2.2 Semiconductores Fotocatalizadores.

Para que un material semiconductor sea elegible para ser usado en la fotocatalisis heterogénea debe cumplir con las siguientes características (Low et al., 2017; H. Wang et al., 2014):

1. Banda energética prohibida debe estar comprendida entre 1.7 y 3.2 eV.
2. Adecuada absorción de la luz.
3. Alta movilidad de portadores.
4. Las posiciones de los bordes de banda prohibida deben envolver los potenciales de reducción y oxidación de agua.
5. No toxico
6. Químicamente estable.

Más a detalle el proceso fotocatalítico inicia cuando, fotones de energía igual o más grande que la energía correspondiente a la banda prohibida son absorbidos por el semiconductor, posteriormente un electrón es promovido de tope de la B.V hacia el fondo de la B.C generando un hueco en la B.V. esos pares electrón-hueco se pueden recombinar

en la superficie o en cuanto se genera, cuando recombina el par electrón-hueco libera energía en forma de calor, en caso de no recombinarse migran ala superficie en donde puedes reaccionar con las moléculas adsorbidas en la superficie del semiconductor Fig. 2-2.

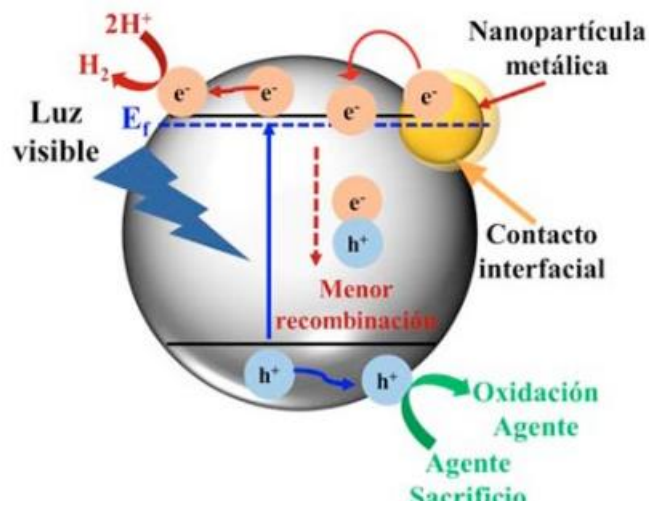


Fig. 2-2 representación gráfica de la generación del par electrón-hueco

El éxito de tener un buen proceso fotocatalítico depende la relación entre el proceso de transferencia de cargas y su desactivación por recombinación (Farvacque & Bougrioua, 2003).

### 2.2.1 Semiconductores fotocatalíticos base carbonosa (SC)

Las heterouniones S-C se consideran actualmente para muchas aplicaciones, enfocadas principalmente para abordar problemas ambientales. En particular, los que incluyen CNT han desviado la atención hacia aplicaciones fotocatalíticas. Estos materiales mostraron un mejor desempeño en su actividad fotocatalítica en comparación con el  $TiO_2$  puro. La mejora se debió a la recombinación más lenta de los pares electrón-

hueco fotogenerados, la longitud de onda en la que adsorbe la luz y los sitios activos en la superficie (Etacheri et al., 2013). Además, también se han desarrollado muchas heterouniones semiconductoras de grafeno, y la mayoría de los nanocompuestos basados en grafeno. En la Tabla 1 se muestran varias heterouniones típicas entre el  $\text{TiO}_2$  y grafeno. Es posible observar que la actividad fotocatalítica varía conforme varía el método de síntesis y las condiciones de la evaluación fotocatalítica (Song et al., 2013; H. Wang et al., 2014; Xie et al., 2013)

Tabla 1 heterouniones fotocatalíticas base GO

Heterouniones	Contenido de óxido de grafeno en peso %	Met. de síntesis Compósito	Fuente de Luz	Agente de sacrificio	Actividad [ $\mu\text{mol h}^{-1}$ ]
$\text{TiO}_2/\text{RGO}$	2	Hidrotermal	UV-visible (Xe)	$\text{Na}_2\text{S}$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3$	5.4
$\text{TiO}_2/\text{RGO}$	N/A	Sol-gel	UV-visible (Xe)	$\text{Na}_2\text{S}$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3$	8.6
$\text{TiO}_2/\text{RGO}$	5	Sol-gel	UV-visible (Xe)	$\text{Na}_2\text{S}$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3$	8.6
$\text{TiO}_2/\text{RGO}$	N/A	Hidrotermal	UV (Xe)	$\text{Na}_2\text{S}$ , $\text{Na}_2\text{SO}_3$	20
$\text{TiO}_2/\text{RGO}$	0.7	Mezcla de soluciones	$\lambda > 320 \text{ nm}$ (Xe)	Metanol	50
P25/RGO	2	Hidrotermal	UV-visible (Xe)	Metanol	74
$\text{TiO}_2/\text{RGO}$	2	Hidrotermal	$\lambda \geq 420 \text{ nm}$ (Xe)	TEOA	380
$\text{TiO}_2/\text{RGO}$	1	Microondas Hidrotermal	UV-visible (Xe)	Metanol	736
RGO	100	Hummers	UV-visible (Hg)	Metanol	2833
$\text{TiO}_2/\text{RGO}$	N/A	Auto-ensamble	UV-visible (Xe)	Metanol	~16
$\text{TiO}_2/\text{RGO}$	N/A	Hidrotermal	UV-visible (Xe)	Metanol	~55
N- $\text{TiO}_2/\text{RGO}$	N/A	Hidrotermal	UV (Hg) Visible (Xe)	Metanol	716 (UV)112 (Visible)
$\text{TiO}_2/\text{RGO}$	1	Mezcla soluciones	de $\lambda > 320 \text{ nm}$ (Xe)	Metanol	60

TiO <sub>2</sub> /grafeno	N/A	Autoensamble	Estructura mesoporosa, el fin mejorar el área superficial	11 veces más degradación de MB
P25/grafeno	N/A	Hidrotermal	Modificar el rango de foto-respuesta	6 veces más que el P25 Degradación MB
CdS/grafeno	N/A	Solvotermal	Mejorar la separación de cargas fotogeneradas	4.87 veces más que el CdS Producción H <sub>2</sub>
Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub>	N/A	Hidrotermal	Modificación del tipo de portadores y aumento de la movilidad	3 veces más que Bi <sub>2</sub> WO <sub>6</sub> Degradación de RhB

### 2.3 Materiales Grafénicos

El grafeno es considerado como un material ideal para la fotocatalisis debido a su capacidad de absorción y sus interesantes propiedades fisicoquímicas, por ello se considera la producción en masa de este. A partir de ese momento la comunidad científica ha buscado solucionar el problema de la síntesis a gran escala, pero sobre todo acortar los tiempos de síntesis, sin que se vea afectada la calidad del material.

Como se ha mencionado, el descubrimiento del grafeno el 2004 por Novoselov, los materiales grafénicos se ha sintetizado mediante métodos mecánicos, y químicos, estos materiales de estructura bidimensional poseen hibridaciones  $sp^2$  (Novoselov et al., 2004). Dado esta estructura electrónica permite al grafeno tener electrones deslocalizados  $\pi$ , lo que hace que tenga una excelente conductividad, sus aplicaciones van desde el almacenamiento de energía (Sun et al., 2017; Y. Wang et al., 2015), hasta remediación ambiental. El hecho de que su área específica teórica sea de  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  y su movilidad electrónica de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ , lo hace atractivo para la fotocatalisis.



### 2.3.1 Síntesis del óxido de grafeno.

Una vez establecida la importancia del grafeno y sus derivados uno de los más relevantes es el GO y no solo para producir diversos dispositivos o mejorar las propiedades de los materiales con los que se une, incluso es un precursor para sintetizar grafenos mediante su reducción química. Sin embargo, para sintetizar GO se ha desarrollado varios métodos desde 1859 con Brodie (Brodie, 1859), pasando por el más usado Hummers 1958 (Hummers & Offeman, 1958) y el más reciente Tour 2010 (Tour et al., 2010), sin duda alguna las mejoras que se han hecho a método de oxidación han sido en tiempo y disminución de emisión de gases tóxicos.

Por otro lado han surgido investigaciones para producir grafeno de alta conductividad esto mediante la oxidación con solución piranha, donde Savaram 2015 hace una oxidación durante 5 días obteniendo hojas de óxido de grafeno con una restitución de la hibridación  $sp^2$  bastante adecuada para su aplicación en dispositivos electrónicos (Savaram et al., 2015), el uso de la solución piranha para oxidar superficies gráficas también fue probado por Al Mgheer en 2016 donde oxidó la superficie de un NTC con un tiempo de 6h (Al Mgheer & H Abdulrazzak, 2016). Khurshid y colaboradores hicieron un estudio de la influencia de la solución piranha ácida y básica en los fenómenos de superficie el grafito la oxidación tardó 1 día (Khurshid et al., 2017).

En años recientes se hizo una propuesta de síntesis donde es necesario expandir el grafito con un pretratamiento de solución piranha (Benzait et al., 2021; Savaram et al., 2015), sin embargo, este pretratamiento toma 1 día, por otro lado, el tiempo de oxidación y exfoliación son parte del proceso. Esos detalles hacen que ese método sea poco atractivo.

El conocimiento de las propiedades electrónicas de un material semiconductor fotocatalítico.

### 2.3.2 Efecto hall

Las mediciones del efecto Hall han sido herramientas valiosas para la caracterización de materiales desde su descubrimiento en 1879. El efecto Hall es medible cuando la combinación de un campo magnético a través de una muestra y una corriente a lo largo de la misma crea una corriente eléctrica perpendicular, tanto al campo magnético como a la corriente, ésta a su vez crea una tensión transversal que es perpendicular tanto al campo magnético como a la corriente Fig. 2-3.

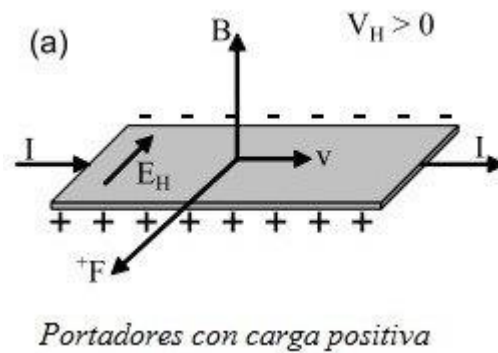


Fig. 2-3 principio de efecto hall en una placa

Donde la Fuerza de Lorentz esperada está dada por:

$$Fl = e(v \times B) \quad (2.1)$$

Donde  $v$  es la velocidad del portador en movimiento,  $e$  es la carga y  $B$  es el campo. La geometría de los tres vectores  $F$ ,  $v$  y  $B$  son ortogonales entre sí, mientras que  $F$  y  $v$  están en el plano de la placa, el vector  $v$  tiene la misma dirección que el flujo de electrones  $I$ , por lo que la fuerza de Lorentz  $F$  está en la dirección transversal en la placa.

La fuerza de Lorentz causa la existencia un potencial eléctrico incorporado generado en la dirección transversal debido a los portadores desviados. este potencial incorporado

ejerce inmediatamente una fuerza eléctrica estática  $F_l = Ee$  en los portadores donde  $E$  es el campo eléctrico

$$E = (v \times B) \quad (2.2)$$

Dado que el caso simple que se está examinando,  $v$  y  $B$  son ortogonales y la densidad de corriente  $J = nev$  (en el caso de que uno de los portadores, electrones o huecos, sea dominante,  $n$  es la concentración de portadores), el campo eléctrico:

$$E = (JB)/ne \quad (2.3)$$

Dado que la  $I$  y el voltaje de Hall  $V_H$  están relacionadas con las dimensiones de la placa o la muestra y considerando  $w$  la longitud transversal tenemos:

$$I = wtJ \quad (2.4)$$

$$V_H = wE \quad (2.5)$$

$$V_H = \left(\frac{1}{ne}\right) \left(\frac{BI}{t}\right) = R_H \left(\frac{BI}{t}\right) \quad (2.6)$$

$R_H$  es el coeficiente de Hall. En un caso práctico las correcciones que se deben hacer están contempladas en las mediciones hechas por el equipo.

### 2.3.3 Método de Van der Pauw

Considerando que el modelo de medición de efecto hall toma en cuenta una barilla rectangular para su medición, en ocasiones no es conveniente seguir esta norma, sobre todo si la cantidad de la muestra es limitada o simplemente es pequeña. Van de Paw es un método que presenta una opción para la medición de muestras complejas, donde solo son requeridos cuatro contactos, la única condición es que se encuentren en la orilla de ser posible, además de poseer un espesor constante Fig. 2-4.

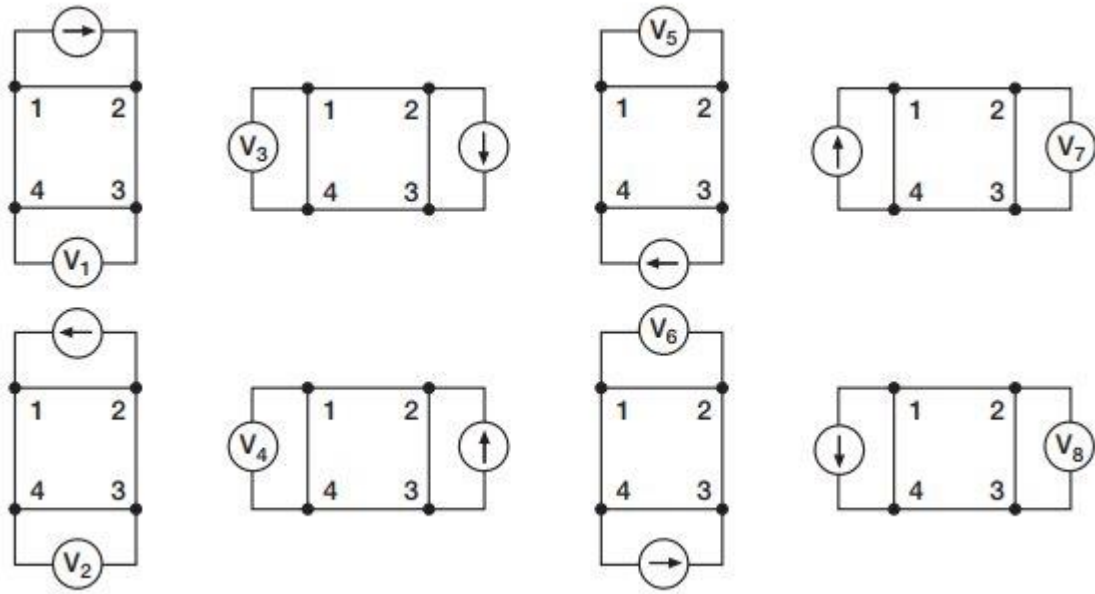


Fig. 2-4 representación grafica de las diversas mediciones realizadas con el método de Van der Pauw

En cada variante mostrada en la Fig. 2-4 la diferencia de potencial (representados por  $V_x$ ) entre los puntos de contacto y los flujos de corriente ( $\rightarrow$ ) son medidos con y sin aplicación de un campo magnético

Donde, la resistividad  $\rho$  en  $\Omega\text{-cm}$  es calculada utilizando la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left( \frac{V_1 + V_3 + V_5 + V_7 - V_2 - V_4 - V_6 - V_8}{8I} \right) f \quad (2.7)$$

Donde  $t$  es el espesor de la muestra. En otra instancia,  $n$  densidad de portadores de carga y la movilidad  $\mu$  está dada por:

$$n = IB/V_H e p \quad (2.8)$$

$$\mu = 1/n e p \quad (2.9)$$

Donde  $e$ , representa la carga del electrón igual a  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$

### Capítulo 3. Metodología.

La metodología experimental utilizada para la síntesis de fotocatalizadores se discute en detalle en las siguientes secciones. El objeto del cual es sintetizar un semiconductor que pueda utilizar la energía solar para la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno.

#### *3.1 Método de síntesis para GOs/TiO<sub>2</sub>*

##### **3.1.1 Síntesis del GOT**

El óxido de grafito fue sintetizado a partir de grafito pulverizado (molido durante 6.7h en un molino Spex con una relación 10:1) de acuerdo con una modificación del método Tour (Hummers & Offeman, 1958; Tour et al., 2010). Para la oxidación del grafito, 1g del grafito pulverizado fue sometido a un pretratamiento de microondas (Hernández-Majalca et al., 2019) durante 15s inmediatamente después del tratamiento con microondas, se agregó a solución concentrada con una relación 9:1 de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (60mL y 6.7mL respectivamente), dicha mezcla se mantuvo en agitación mecánica y baño frío (4 °C) durante 10min. , pasado ese tiempo se agregaron 6g de KMnO<sub>4</sub> durante 3h, se diluye la mezcla con H<sub>2</sub>O destilada (130mL), por último, una solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (12mL 30%) y HCl al 10% (13mL) fue agregada, por goteo a la mezcla con agitación hasta que los vapores desaparezcan (30 min), estas mezclas se mantienen en baño de hielo debido a la naturaleza exotérmica de la reacción (Dimiev & Tour, 2014). Finalmente, se procede al lavado y filtrado del GO con agua tridestilada, actividad auxiliada por una bomba de vacío hasta haber retirado los restos de ácido y permanganato presentes en la mezcla, una vez concluido este paso el GO es llevado a sequedad en una mufla a 65 °C.

### 3.1.2 Síntesis del GOP

En esta síntesis, al igual que GOT, se sintetiza siguiendo la modificación del método Tour, 1g de grafito pulverizado fue sometido a un pretratamiento de microondas durante 15s inmediatamente después del tratamiento con microondas, el siguiente paso es la diferencia en esta síntesis, se agregó a solución concentrada con una relación 5:1 de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (60mL y 12mL respectivamente, dicha mezcla se mantuvo en agitación mecánica y baño frío (4 °C) durante 10min, pasado ese tiempo se agregaron 6g de  $\text{KMnO}_4$  durante 3h, se diluye la mezcla con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada (130mL), finalmente, aun en baño frío, una solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (12mL 30%) y  $\text{HCl}$  al 10% (13mL) fue agregada, por goteo a la mezcla con agitación hasta que los vapores desaparezcan (30min). Se concluye la síntesis siguiendo los mismos pasos que se emplearon en la síntesis del GOT

### 3.1.3 Síntesis del GOs/ $\text{TiO}_2$

Para sintetizar el compuesto de óxido de grafeno /dióxido de titanio (GOs/ $\text{TiO}_2$ ), cierta cantidad de GOs (GOT o GOP) y  $\text{TiO}_2$  (lo necesario para obtener 10 % en peso de óxido de grafeno (GO) fue suspendida en una solución acuosa al 30% de etanol y utilizando un baño ultrasónico (Branson 2510) a una frecuencia de 40 kHz por 30 min, por separado 1 g de dióxido de titanio (P25) al igual que el GO el P25 también es sometido a ultrasonido para obtener una suspensión homogénea, transcurridos los 30 min la suspensión de GO es vertida en la suspensión de  $\text{TiO}_2$ , continuando la exposición al ultrasonido hasta alcanzar 60 min. La muestra se colocó dentro de un sistema de fotorreacción bajo radiación Ultravioleta de una lámpara de vapor mercurio de 250 W y agitación continua por 3h, la solución resultante fue llevada a sequedad en una parrilla a 85°C.

## **3.2 Caracterización**

### **3.2.1 Difracción de rayos X**

La separación del plano en cada uno de los materiales sintetizados fue estudiada, haciendo uso de un difractómetro Phillips XPERT PRO, el cual utilizó una radiación de cobre Cu K $\alpha$  con un monocromador de grafito. Para obtener los patrones de difracción, con un barrido angular  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $90^\circ$ , con un paso de 0.01 y tiempo de exposición 1 min.

### **3.2.2 Microscopia electrónica de barrido y transmisión.**

Para analizar la morfología y hacer una estimación de la separación de las hojas del GO, las muestras fueron analizadas en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEM-2200FS y en el microscopio electrónico de transmisión TEM Hitachi 7700

### **3.2.3 Área específica BET**

La evaluación del área superficial específica de las muestras se hizo mediante el equipo Autosorb-1 marca Quantachrome utilizando el método de adsorción de N<sub>2</sub> de 0.05 hasta 0.3 de presión relativa ( $p/p_0$ ).

### **3.2.4 Raman**

La espectroscopia Raman, que es la técnica más poderosa para la caracterización de grafeno y materiales de óxido de grafeno, se ha utilizado para medir con precisión defectos, cambios estructurales, así como el número de capas. Basada en el análisis de la luz dispersada por un material cuando incide sobre él un haz de luz monocromática. Una pequeña fracción de la luz se dispersa de forma inelástica bajo pequeños cambios de

frecuencia, lo cual es característico del material que se analiza y es independiente de la frecuencia de la luz incidente. El equipo utilizado fue el LabRam HR VIS-633 Objetivos de 10X,50X,100X. Y rejillas de 600 y 1800 groves/mm.

### **3.2.5 Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X**

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una técnica utilizada para analizar la composición química de la superficie. En esta técnica, la superficie de la muestra se irradia con un haz de rayos X que penetra profundamente en la muestra. Como resultado, se expulsan electrones y de esta manera medir su energía cinética. De hecho, la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X es una caracterización ampliamente utilizada en el óxido de grafeno, para evaluar la eficacia de un método de oxidación o reducción, según sea el caso, calculando la relación atómica entre el carbono y el oxígeno, así como su energía de enlace. El equipo utilizado fue XPS Escalab 250Xi (Thermofisher), que cuenta con un analizador hemisférico de 180° doble enfoque, la fuente de rayos X de aluminio monocromado (1486.68 eV, WF: 4.2eV).

### **3.2.6 Reflectancia difusa**

Se realizó la caracterización de las muestras para la obtención del UV-vis, y así determinar el band gap, mediante la aproximación Tauc, dicha caracterización se realizó en UV Visible Evolution 220 Thermo y una esfera de integración, haciendo un barrido de longitudes de onda en el rango visible, UV cercano y parte del IR cercano (190-1100 nm).





### 3.2.7 Voltametría Cíclica

La voltamperometría cíclica se realizó mediante el uso de una celda de tres electrodos, implementando una barra de Carbón gráfico como contraelectrodo, un electrodo de referencia es Ag/AgCl KCl3M (0.21 V vs NHE), un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 0.5 cm de diámetro (0.196 cm<sup>2</sup> de área) y ferricianuro de potasio dihidratado (K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> · 2 H<sub>2</sub>O) (ph7 aprox.) 0.1 M, como electrolito en la celda electroquímica.

El equipo usado fue bipotenciostato modelo AFCBP1 PINE INSTRUMENTS, con un barrido de 40 ciclos con una velocidad de 200 mV/s y 3 ciclos con una velocidad de 100 mV/s para la lectura. En la preparación del electrodo se dispersaron 80 µL de isopropanol, 0.5 µL de nafión y 30 mg del material a analizar por 10 minutos mediante sonicación, seguido del depósito una gota de dicha dispersión, sobre el electrodo de carbón vítreo.

### 3.2.8 Efecto Hall

El equipo usado para esta caracterización fue el HCS1 que permite la caracterización de materiales semiconductores en cuanto a sus propiedades de transporte eléctrico, en particular la movilidad, la densidad de portadores de carga y la resistividad. Cuenta con Imanes permanentes de hasta 0,70 T de campo continuo. Diámetro de los polos 120 mm. Configuración de dos imanes para la medición bipolar. Una fuente de corriente directa de 1nA hasta 125mA y una de corriente alterna de 16 µA a 20 mA con una impedancia de salida mayor a 100 GΩ y una frecuencia de 1 mHz a 100 kHz. Un sensor de 5 mm x 5 mm.

### 3.2.9 Fotocatálisis

Para los GOs y los compósitos con  $\text{TiO}_2$ , la producción de hidrogeno se evaluó mediante cromatografía de gases con un cromatógrafo Clarus 500 de Perkin Elmer equipado con una columna hayesep usando  $\text{N}_2$  como gas de arrastre.

Se usó como fuente de energía una lámpara de halogenuros metálicos, la cual fue caracterizada en un espectrómetro de fibra óptica, la Fig. 3 3 muestra en que longitudes de la lámpara de empleada para la evaluación fotocatalítica

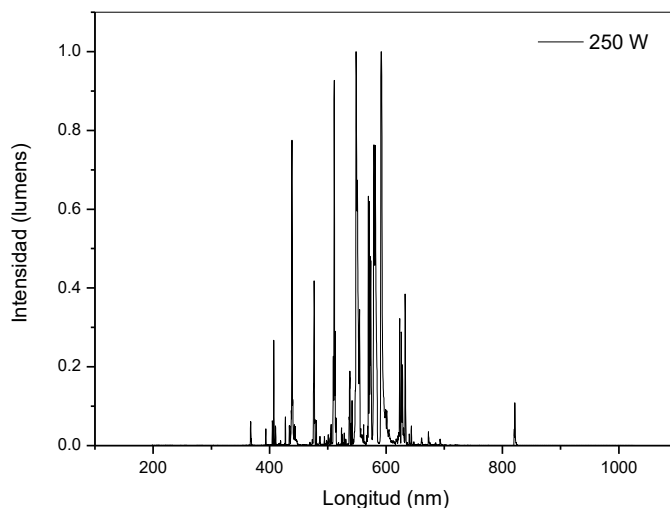


Fig. 3-1 Espectro de emisión de la lámpara de halogenuros metálicos

Se preparó una suspensión de 200 mg de muestra en 200 mL de agua destilada y de Metanol al 2% ,el cual fue utilizado como agente de sacrificio.

Se tomaron alícuotas de 0.2 mL con una jeringa cada hora por 8 repeticiones, bajo agitación e irradiación constante. En la Fig. 3-2 se muestra un diagrama de la configuración utilizada.

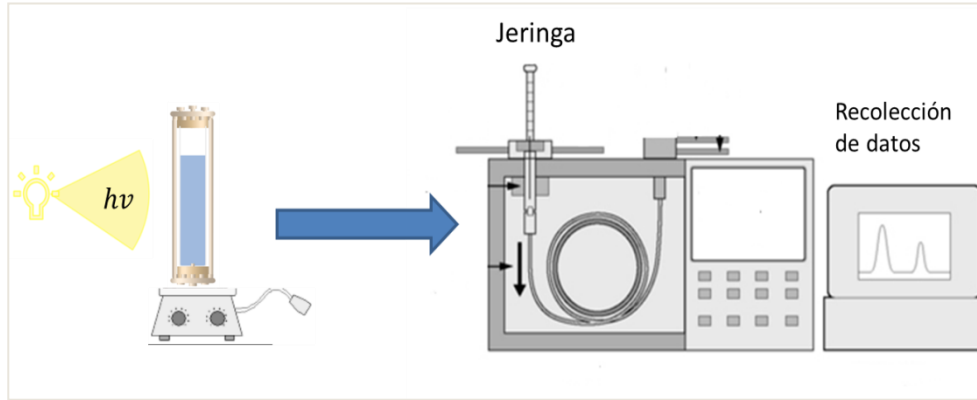


Fig. 3-2 Diagrama para evaluación fotocatalítica

## Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1 Difracción de Rayos X

Las muestras fueron analizadas mediante la técnica DXR con el fin de analizar la cristalinidad y el espacio Interlaminar de grafito (Gr), esto antes y después de su exposición a los agentes oxidantes. La Fig. 4-1a muestra una comparación entre los patrones de difracción normalizados de las muestras Gr, GOT y GOP. La tabla 1 hace referencia a los picos existentes en cada uno de los patrones de difracción mostrando dentro de la misma los valores equivalentes a la separación de las hojas, estos resultados están basados en el cálculo del espacio  $d$  con la ley de Bragg.

Tabla 2 Determinación del espacio  $d$

<i>Muestra</i>	<i>2tetha</i>	<i>d-spacing (nm)</i>
<i>Gr</i>	26.58°	0.34
<i>GOT</i>	9.8°	0.9
<i>GOT</i>	25.36°	0.35
<i>GOT</i>	43.44°	0.21
<i>GOP</i>	10.26°	0.86
<i>GOP</i>	19.60°	0.45
<i>GOP</i>	42.23°	0.21

Teniendo como punto de partida el patrón de difracción del grafito sin procesar, presente en la Fig. 4-1a, considerando que el espacio existente entre las hojas es directamente proporcional al grado de oxidación (Cui et al., 2011). Se puede observar que la muestra Gr no ha sido sometida a ningún proceso químico, ya que la señal en el ángulo  $2\theta \approx 26.58^\circ$ , que es equivalente a 0.34 nanómetros, la cual es una distancia característica del plano (002) del grafito, además de ser una estructura altamente cristalina.

El patrón de difracción correspondiente a la muestra GOT muestra un cambio dentro de su estructura cristalina físico y químico al que fue sometido la muestra, es decir, presenta un nivel de oxidación mayor con respecto a la muestra Gr dado que apareció una señal en el ángulo 9.8 el cual, equivale a una distancia  $d = 0.9$  nanómetros, indicando que hubo grupos oxidados que se intercalaron al igual que algunas moléculas de agua, sin embargo la señal existente en el ángulo  $25.36^\circ$  indica que esta síntesis de oxidación se llevó a cabo de manera parcial esto pudiera ser causado por el tiempo limitado de exposición a los agentes oxidantes. También podemos observar la aparición de una señal en el ángulo  $2\theta \approx 43.44^\circ$  (Dhayal et al., 2015; Liu et al., 2016), correspondiente a la familia de planos (101) (Qiu et al., 2019) denominada por algunos autores como aleta de tiburón esta señal hace referencia a óxido de grafito altamente orientado.

Partiendo de este parámetro se puede inferir que la muestra GOP presenta un grado de oxidación mayor que la muestra Gr y la muestra GOT, dado que la intensidad del pico en el ángulo  $2\theta \approx 26.58^\circ$  ha decrecido y surge en el patrón de difracción un pico en el ángulo  $2\theta \approx 10.26^\circ$  correspondiente a 0.86 nanómetros, este corrimiento es atribuido principalmente a la intercalación de agua y grupos funcionales oxidados tales como

epóxidos, hidroxilos, carbonilos y carboxilos los cuales se unen al plano base de la hoja de carbón durante el proceso de oxidación (Huang et al., 2018), así es propio decir que la oxidación fue exitosa. La señal mostrada en el ángulo  $2\theta \approx 19.60^\circ$  pudiera deberse a la oxidación parcial de las láminas de grafito. Así mismo la muestra GOP contiene una señal en el ángulo  $2\theta \approx 42.23^\circ$ , haciendo referencia a la investigación realizada por Hidayah y colaboradores esta señal es atribuida al plano (100) (Hidayah et al., 2017; Qiu et al., 2019) del grafeno.

En la Fig. 4-1a se observa el patrón de difracción del P25, GOT/TiO<sub>2</sub>, GOP/TiO<sub>2</sub>, donde se puede observar que los patrones de difracción de los compósitos coinciden principalmente con el patrón de difracción del P25 sin decorar, esta situación aparentemente sin cambios del TiO<sub>2</sub>, se debe a la superposición de los picos en el ángulo  $2\theta \approx 25^\circ$  para la muestra GOT. En cuanto a la desaparición de pico en los ángulos próximos al  $2\theta \approx 10^\circ$  es posible que se deba a la exfoliación del GOs ocasionada por la exposición a ondas ultrasónicas, por otro lado, de acuerdo con la investigación realizada por Williams y colaboradores en el 2008, este decremento del pico en el ángulo  $10^\circ$  se debe a la acción reductora del TiO<sub>2</sub> sobre el óxido de grafeno (Williams et al., 2008)

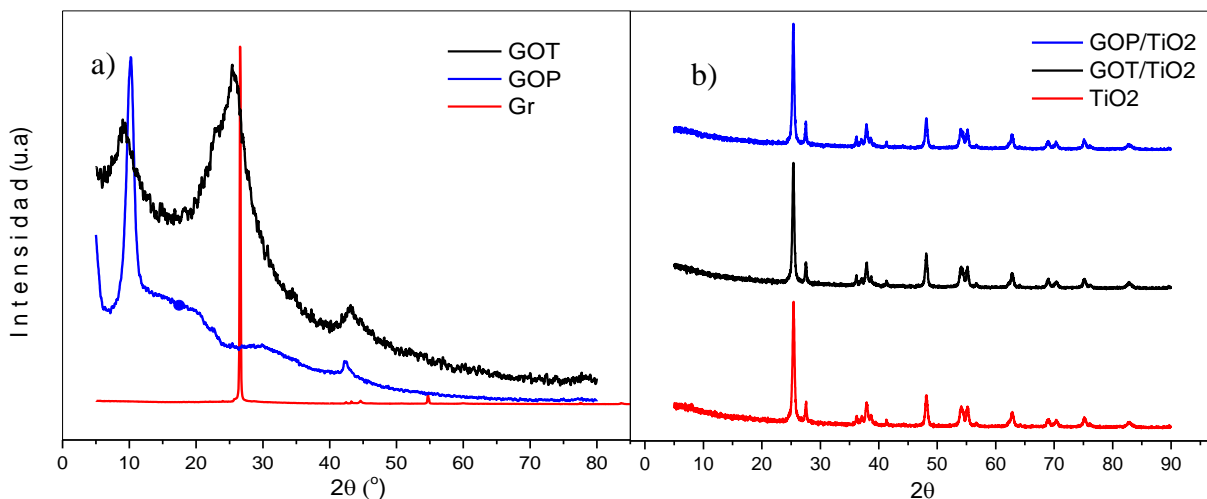


Fig. 4-1 Difractograma de las muestras a) GOP, GOT, Gr b) GOP/TiO<sub>2</sub>, GOT/TiO<sub>2</sub> y P25

#### 4.2 Microscopía electrónica MEB y MET

En Fig. 4-2 a se observa un cúmulo de hojas de óxido de grafeno arrugadas. el patrón de difracción de electrones de área seleccionada no revela puntos visibles en los anillos de difracción los cuales están fusionados debido a la perdida de orden de largo alcance en las hojas de óxido de grafeno (X.-Y. Zhang et al., 2010; Y. Zhang et al., 2010), esta falta de orden puede ser atribuida al método de síntesis. En el modo STEM (b) el compuesto muestra un anclaje adecuado de las partículas de  $\text{TiO}_2$ .

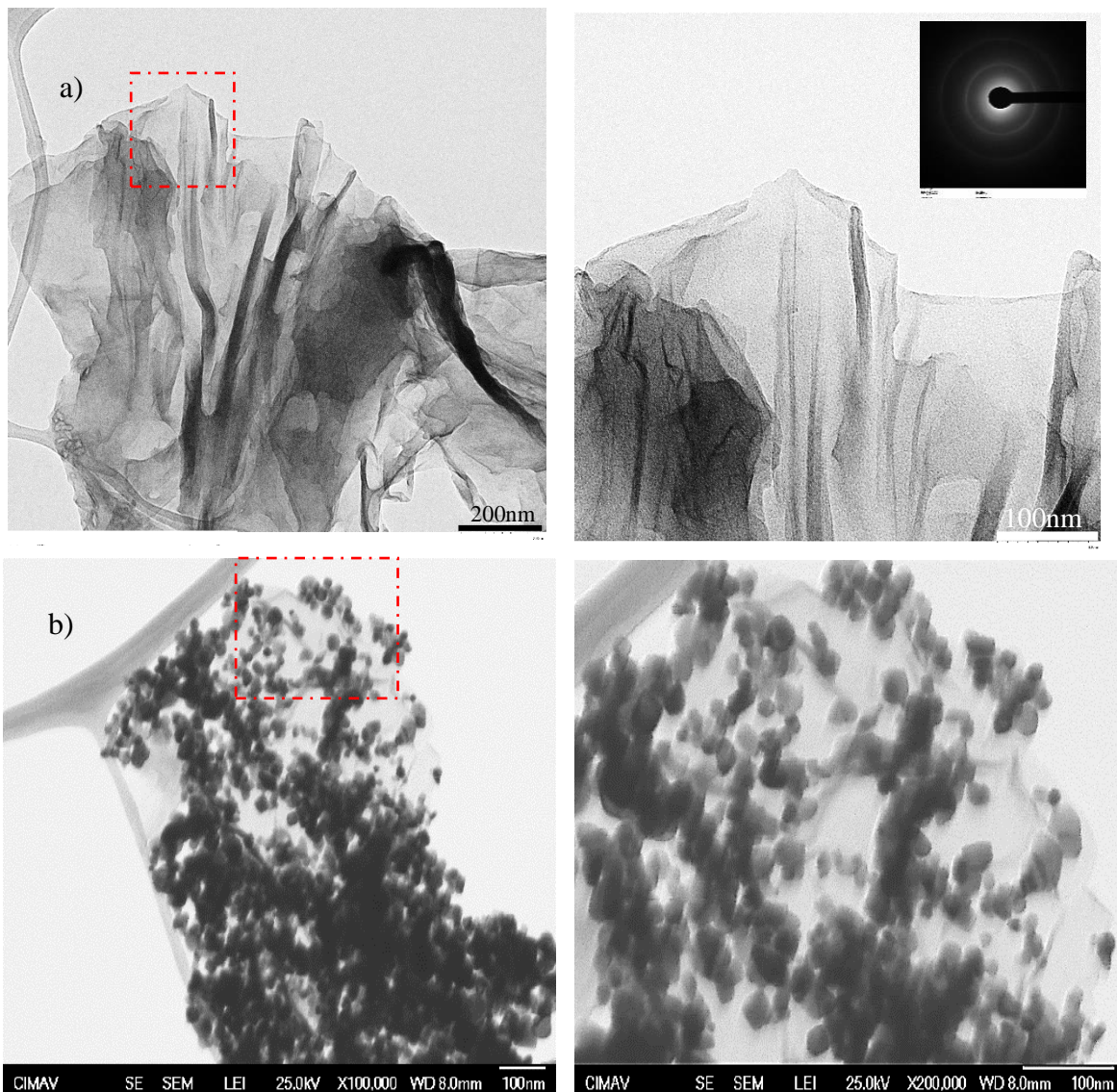


Fig. 4-2 a) TEM, b) SEM de la muestra GOT/ $\text{TiO}_2$



En la Fig. 4-3 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) del semiconductor GOP (a) y (STEM) GOP/ TiO<sub>2</sub> (b). Se observa en la imagen TEM (Fig. 4-3 (a)) que la muestra GOP tiene una estructura en capas con ciertas arrugas con pocas capas de apilamiento de las hojas de óxido de grafeno monoatómico, el patrón de difracción de electrones de área seleccionada muestra la estructura cristalina hexagonal propia del Óxido de Grafeno altamente orientado (Z. Zhang et al., 2013).

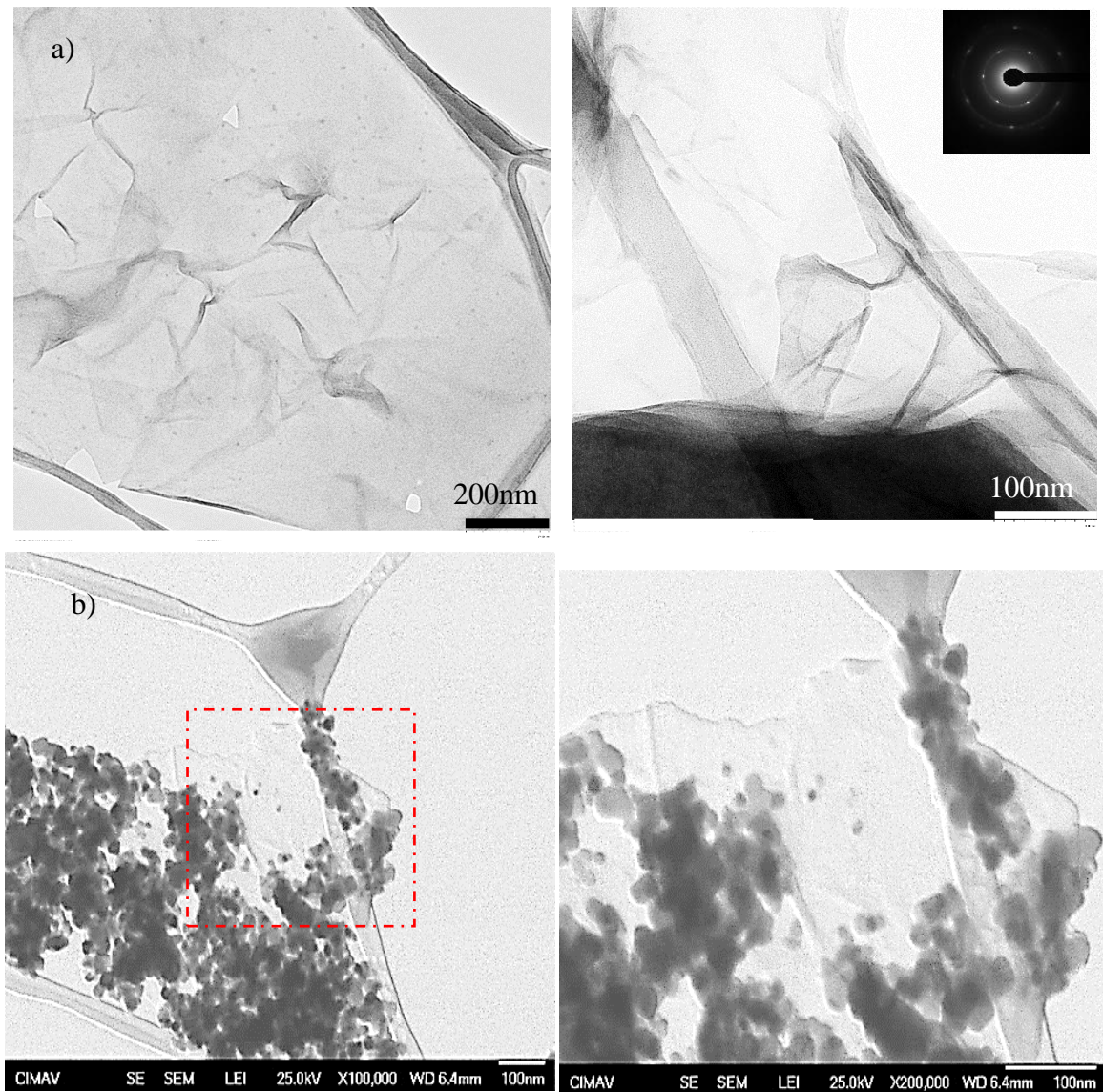


Fig. 4-3 a) TEM y b) SEM de la muestra GOP/TiO<sub>2</sub>

En el modo STEM (b) se muestra la micrografía del compuesto, donde se puede observar que las partículas esféricas del  $\text{TiO}_2$  están decorando las hojas de óxido de grafeno de una manera uniforme, esto pudiera ser debido a la distribución de los radicales OH introducido por la solución piraña en la superficie de la hoja de Grafeno. (al Mgheer & H Abdulrazzak, 2016)

### 4.3 Área superficial específica

En la Fig. 4-4 a) Gr se muestra una isoterma tipo 3 sin porosidad con un área específica de  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ , la Fig. 4-4 b) GOT define una isoterma tipo 4, mostrando una histéresis tipo 3 indicando un material mesoporoso, contando con  $235 \text{ m}^2/\text{g}$  de superficie, la Fig. 4-4 c) GOP describe una isoterma tipo 4, mostrando una histéresis tipo 3 indicando un material mesoporoso, contando con  $439 \text{ m}^2/\text{g}$  de superficie esto puede deberse al efecto de la solución piraña sobre la superficie carbonosa facilitando la exfoliación por ultrasonido (Khurshid et al., 2017), la Fig. 4-4 d)  $\text{TiO}_2$  muestra una isoterma tipo 3 y sin porosidad, contando con un área de  $38 \text{ m}^2/\text{g}$ , la Fig. 4-4 e) GOT/ $\text{TiO}_2$  muestra una isoterma tipo 3 y no exhibe porosidad, contando con un área de  $42 \text{ m}^2/\text{g}$  este incremento en el área superficial puede ser atribuido al área aportada por el GOT que fue añadido en 10% en peso, la Fig. 4-4 f) GOP/ $\text{TiO}_2$  muestra una isoterma tipo 3 y no exhibe porosidad, contando con un área de  $48 \text{ m}^2/\text{g}$

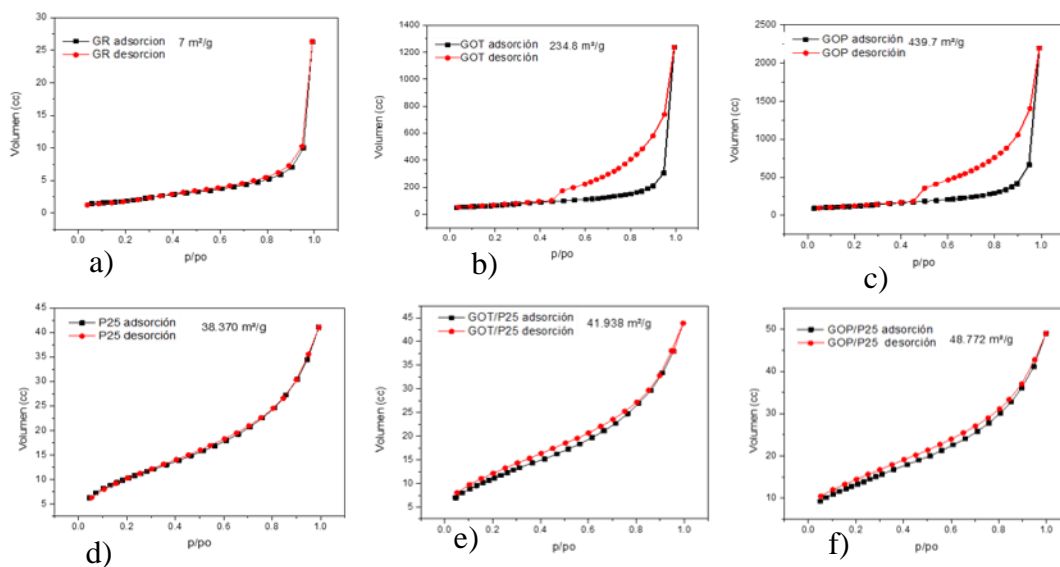


Fig. 4-4 Isotermas de Adsorción desorción a) Gr, b) GOT, c) GOP, d)  $\text{TiO}_2$ , e) GOT/ $\text{TiO}_2$ , f) GOP/ $\text{TiO}_2$



#### 4.4 Raman

El grafito tiene una estructura cristalina en la que los átomos están distribuidos de manera hexagonal en cada capa y la secuencia de apilamiento de las láminas es ABAB. Existen cuatro átomos por cada celda unitaria con 2 átomos localizados en el mismo plano, donde la distancia interatómica en el arreglo bidimensional corresponde a  $1.421 \text{ \AA}$  y 2 átomos localizados en un plano que se desplaza por la mitad de esa distancia, con una separación Interplanar en el eje c ( $3.354 \text{ \AA}$ ), indicando que la interacción entre láminas es débil, este arreglo estructural corresponde al grupo espacial (P63/mmc). En algunos tipos de grafito la distancia inter planar corresponde a la distancia interatómica, esto se debe a que el acomodo de los átomos en la celda unitaria no está desplazado y forman un enlace covalente en todas las direcciones.

Una vez puesto en contexto el acomodo de los átomos dentro de la estructura del grafito analizado se puede observar que la Fig. 4-5 muestra la comparación del espectro Raman de las muestras Gr, GRM, GOT y GOP, mostrando una vibración en la frecuencia  $1569 \text{ cm}^{-1}$  (G), dicha banda es típica en todas las muestras gráficas analizadas. Esta banda no depende del arreglo estructural de las hojas del grafito y es atribuida a la vibración de un fonón de centro doblemente degenerado  $E_{2g}$  (Tuinstra F & Koenig JL, 1970), ya que aparece con la misma frecuencia en aquellas muestras de grafito que sólo tienen cristalinidad bidimensional (estructuras grafénicas)

La aparición de la banda  $1327 \text{ cm}^{-1}$  (D una vibración de segundo orden) es originada por el acoplamiento energético de dos fonones ópticos transversales, esto pudiera ser ocasionado por defectos en el plano o fuera de él y de acuerdo con lo explicado por Thomsen, las dobles resonancias son responsables de la obtención del modo D inducido

por defectos en el grafito y de su peculiar dependencia de la energía de excitación (Thomsen & Reich, 2000) . La disminución de la banda D en el GRM pudiera deberse a la exfoliación originada mecánicamente por la molienda, y a la ausencia de hibridación  $sp^3$ . (Hsu et al., 2013) El leve corrimiento a la derecha de la banda G en los espectros de los óxidos de grafeno, pudiera atribuirse al alojamiento de los grupos oxigenados de la superficie (Hidayah et al., 2017; Srinivasa et al., 2014).

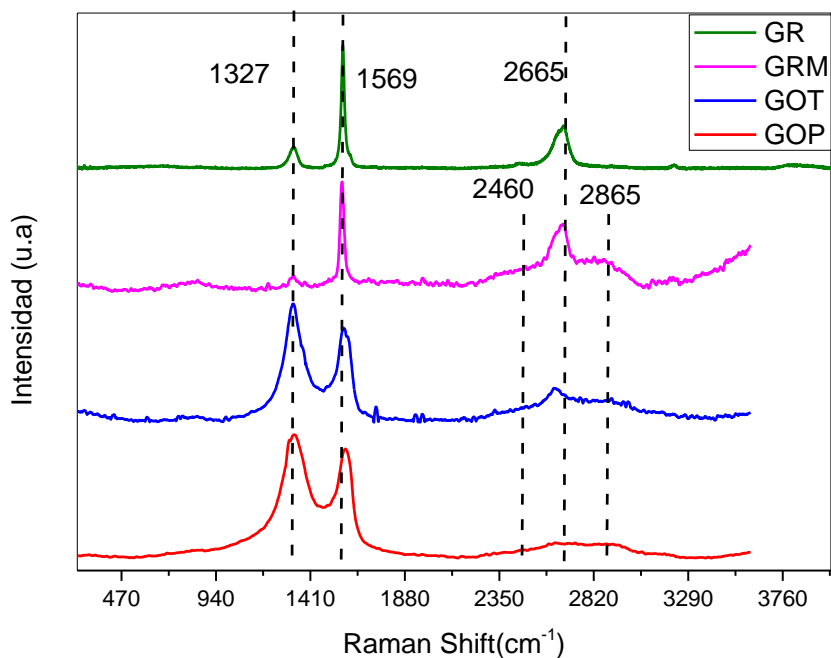


Fig. 4-5 Comparativa del espectro Raman de las muestras GR, GRM, GOT, GOP

Por otro lado, tenemos la banda en el  $2665\text{ cm}^{-1}$  ( $G'$  en la zona 2D). La banda 2D se debe a la dispersión Raman de segundo orden por fonones ópticos transversales en el plano cerca del límite de la zona de Brillouin y está estrechamente relacionada con la estructura de banda electrónica.

El débil pico en torno a  $2460\text{ cm}^{-1}$  presente en la muestra GRM, se asigna a una combinación de un fonón óptico D y un fonón longitudinal acústico ( $D'$ ) y, por tanto, se denomina  $D + D'$  (Ferrari et al., 2006).

Analizando el espectro Raman del GOT, en la Fig. 4-6 se pueden observar los componentes y las bandas G y la zona 2D, un fonón de simetría E<sub>2g</sub> que posee una frecuencia de 1620 cm<sup>-1</sup> pudiera ser el responsable del sobretono (D+D' también llamada D + G (Ferrari Et Al., 2006; Thakur & Karak, 2012; Tuinstra F & Koenig JI, 1970).

La zona 2D puede ser usada para determinar el número de hojas del grafeno ya que es altamente sensible al apilamiento de las hojas de grafeno. Tener una señal lorentziana afilada e intensa es característica de monocapa de grafeno, mientras que el ensanchamiento de esta banda indica la presencia de óxido de grafeno de pocas capas, para el caso de la muestra GOT el incremento en la intensidad de la frecuencia 2660 cm<sup>-1</sup> y 2938 cm<sup>-1</sup> es indicativo de un apilamiento de las hojas dicho comportamiento es consistente con un óxido de grafeno reducido reportado por Thakur y Karak en 2012 (Thakur & Karak, 2012), lo cual sugiere que la oxidación de la muestra GOT es una oxidación parcial.

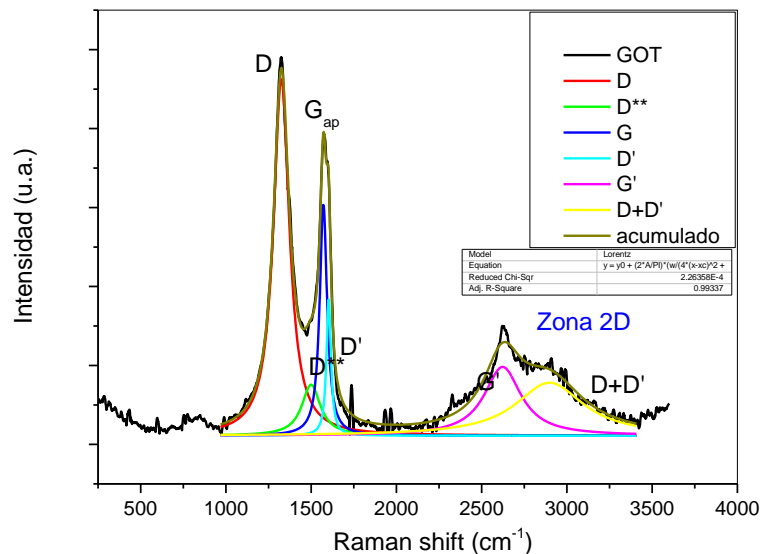


Fig. 4-6 Componentes del espectro Raman GOT

Haciendo el análisis del espectro Raman, de la muestra GOP, es perceptible la aparición de nuevas frecuencias de vibración, en la Fig. 4-7 la banda 1100 cm<sup>-1</sup> (D\*) es

atribuida a una zona con hibridaciones  $sp^3$  en abundancia (Kaniyoor & Ramaprabhu, 2012), originado por la introducción de grupos oxigenados en el proceso de oxidación (C-O) (Mkhoyan et al., 2009). La banda presente en el  $1500\text{ cm}^{-1}$  ( $D^{**}$ ) ha sido reportada por Kaniyoor y colaboradores como contribuciones de la densidad de estados de fonones en cristales gráfiticos de tamaño finito o a la vibración de carbonos hidrogenados (C-H) (Kaniyoor & Ramaprabhu, 2012), la aparición de estas bandas es típica de los FLG (grafenos de pocas capas) (Kaniyoor & Ramaprabhu, 2012; López-Díaz et al., 2020). Por otro lado, está la existencia de un sobretono en la frecuencia  $3160\text{ cm}^{-1}$ , esta banda solo aparece en las dispersiones Raman de los óxidos de grafeno de pocas capas, dado que la zona 2D es afectada por las tensiones estructurales, el caso del FLG es complicado, ya que la estructura electrónica y los procesos de dispersión de fonones profundos son más complejos y dignos de una investigación dedicada, según Roscher y colaboradores el indicativo de que es un FLD es la simetría de esta zona, lo que permite diferenciar de las estructuras mono capa y los apilamientos de más de 10 hojas, cuyo espectro es similar al del grafito (Roscher et al., 2019). Un parámetro de interés en los estudios realizados a materiales gráfenicos es la relación ID/IG (mostrada en la Tabla 2), lo reportado hasta el momento indica que la obtención de valores pequeños en esta relación es indicativa de pocos defectos en la estructura (Cai et al., 2018), por lo tanto se puede inferir que la muestra GOP es de mejor calidad que la muestra GOT, lo cual es consistente con el efecto de la solución piraña usada en el proceso de oxidación, esto permite tener hojas con el mínimo de defectos por la adición de los grupos oxigenados (al Mgheer & H Abdulrazzak, 2016; Khurshid et al., 2017; Savaram et al., 2015).



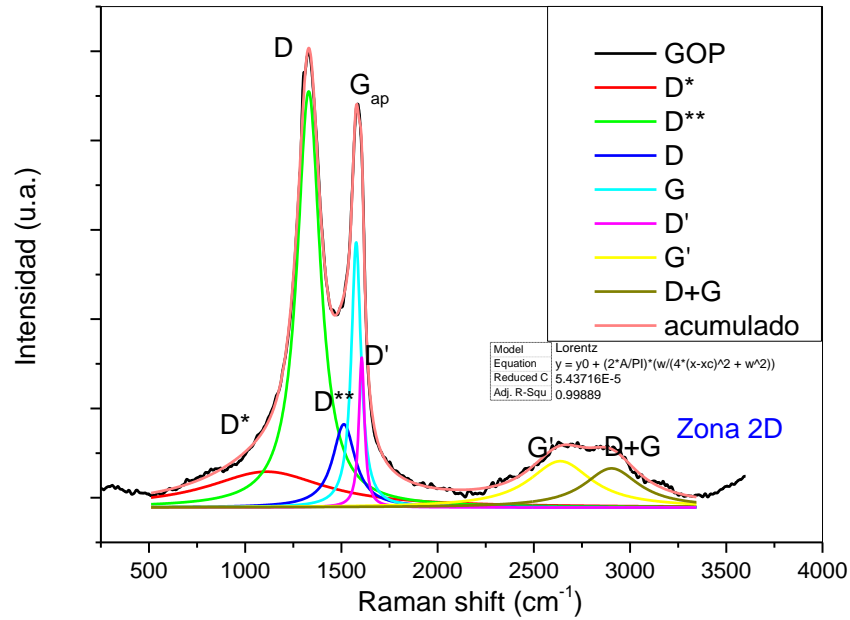


Fig. 4-7 Espectro de dispersión Raman correspondiente a la muestra GOP

Tabla 3 relación ID/IG de las muestras GOT y GOP

muestra	ID	IG	ID/IG
GOT	1053	830	1.2686747
GOP	2236	1965	1.13791349

#### 4.5 Espectrometría de Fotoelectrones de rayos X (XPS)

En la Fig. 4-8a espectro XPS de a) GRM, GOT, GOP se observa el espectro las muestras sintetizadas, mismas que se analizaron posteriormente mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) para evaluar la presencia de grupos funcionales oxigenados. Los espectros de barrido de todas las muestras mostraron principalmente la presencia de carbono y oxígeno, algunas trazas de Titanio, en general el barrido de los compósitos (Fig. 4-8b). Se puede observar la energía de enlace del titanio en 458.72 eV, el incremento en la intensidad de O1s en 529.94 eV es la conjunción del oxígeno del  $\text{TiO}_2$  y el del  $\text{GO}_s$

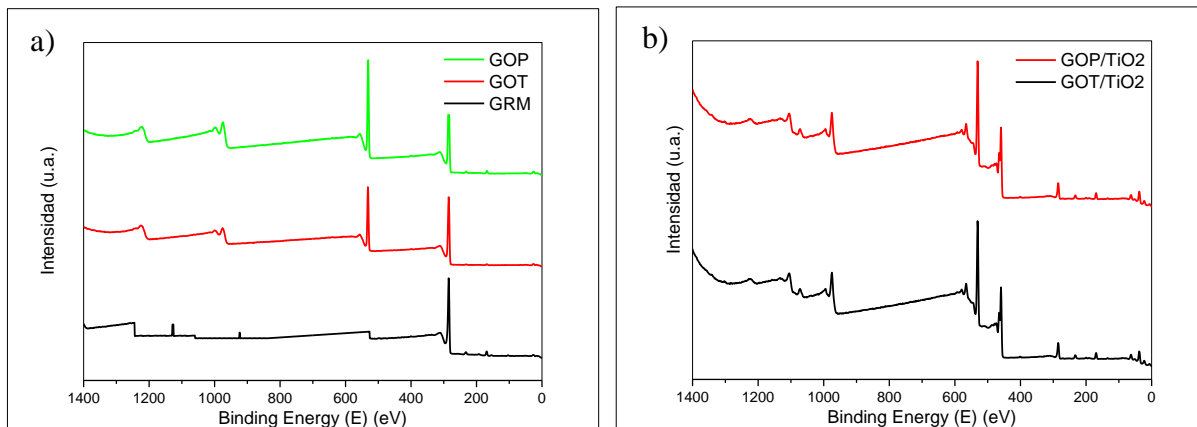


Fig. 4-8 espectro XPS de a) GRM, GOT, GOP y b) GOP/TiO<sub>2</sub>, GOT/TiO<sub>2</sub>

El espectro XPS del pico C1s (Fig. 4-9a) muestra claramente la variación del Carbón  $sp^2$  y el carbón oxidado en diferentes grados de oxidación del grafeno.

Se observan diferentes cantidades de grupos funcionales oxigenados en forma de epoxi/hidroxiolos (C-O), carbonilo (C=O) y carboxilato (O-C=O) en los materiales sintetizados en diferentes condiciones (Al-Gaashani et al., 2019; Aliyev et al., 2019). Cada pico de C 1s fue ajustado por tres componentes correspondientes al enlace de C-O o (C=C) y otros grupos funcionales utilizando el software (Origin V 9.0).

Fig. 4-9b), Aquí, la de convolución para los picos centrados en los rangos de energía de enlace de 284.8-285.0, 286.0-286.9 y 288.0-288.9 eV se atribuyen a las bandas carbonosas que contienen oxígeno C=C, C-O y O=C, respectivamente dentro de la muestra GRM (Al-Gaashani et al., 2019; López-Díaz et al., 2020).

La banda C1s del GOT consta de tres componentes (Fig. 4-9c) y d), asignados a los carbonos en estructuras no oxidadas, aromáticas  $sp^2$  (energía de enlace de 284,6 eV), a los carbonos unidos individualmente al oxígeno (por ejemplo, en los grupos hidroxilo y

epoxi) y también posiblemente a los enlaces C-C en estructuras defectuosas (286,6 eV), y al carbono unido doblemente al oxígeno (287,9 eV) (Sutar et al., 2012; G. Wang et al., 2011). A partir de la intensidad relativa de tales componentes, está claro que los grupos de oxígeno presentes en el GOP (Fig. 4-9d) son principalmente epóxidos e hidroxilos, ambos situados en sitios del plano basal, lo cual es atribuido al efecto del uso de la solución piraña en el proceso de oxidación.

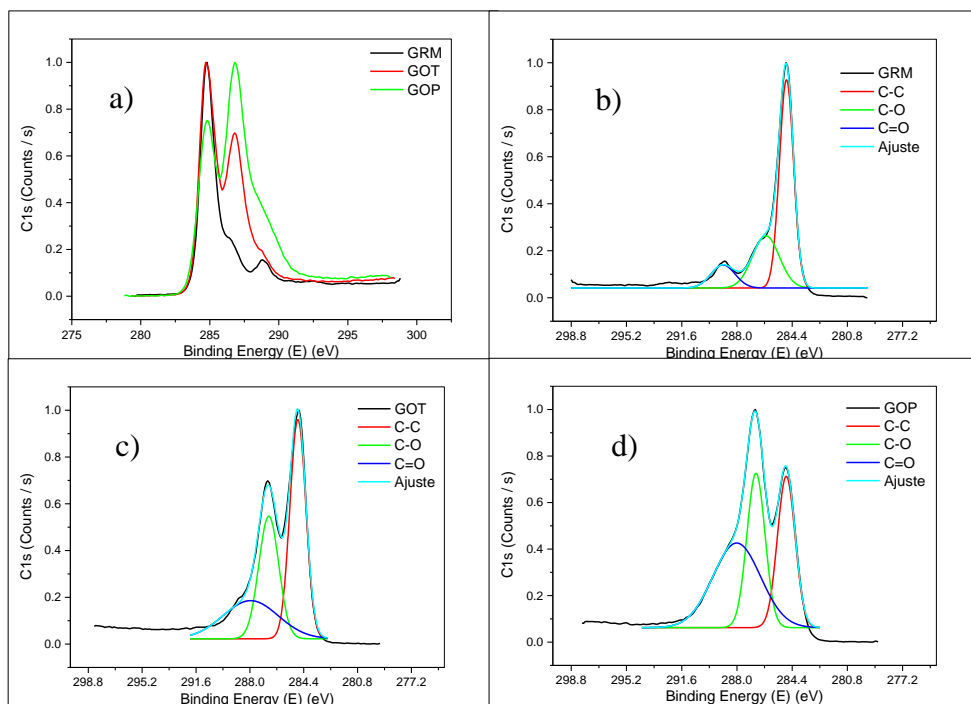


Fig. 4-9 Análisis XPS a) comparativa de b) C1s para GRM, c) C1s para GOT y d) C1s para GOP

Por esta razón se ha considerado que el ancho medio (FWHM) y el área del pico C1s, pueden ser usados para describir el carácter gráfico de la superficie (C. Xu et al., 2015; D. Xu et al., 2015). El FWHM es depende del carácter heterogéneo del entorno electrónico del Carbono superficial, es decir, un ligero cambio densidad electrónica de estos átomos, genera un cambio en la posición de su señal, lo que causa un ensanchamiento del pico (Pantea et al., 2003), por los datos obtenidos de este análisis, se

corroborar que el material GOP tiene un mayor grado de oxidación que el material GOT (Jeong et al., 2009; Jung et al., 2008; G. Wang et al., 2011; X. Zhang et al., 2018), pues su oxígeno corresponde al 31.65% de su superficie, contra un 25.06 % presente en la muestra GOT, como lo muestra la Tabla 3 . Estos mismos datos sugieren que la conductividad de la muestra GOT es mayor, dado que el valor del parámetro FWHM tiene un valor de 1.51 eV, ligeramente superior al obtenido del grafito molido; por lo contrario, el ancho del pico C1s del GOP mide 2.18 eV así que tiene menor conductividad, lo que sugiere un mayor grado de oxidación (Zhu et al., 2017).

Tabla 4 Análisis de composición atómica XPS de las muestras GRM, GOT, GOP

GRM				GOT			GOP		
Nombre	Xc	FWHM eV	Atómica %	Xc	FWHM eV	Atómica %	Xc	FWHM eV	Atómica %
C1s	284.79	1.22	83.8	284.79	1.51	74.75	286.83	2.18	68.24
O1s	532.51	2.82	16.13	532.67	1.94	25.06	532.71	2.16	31.65

La concentración atómica cuantificada de los compósitos, calculada mediante el análisis XPS se muestra en la Tabla 4, como ya fue mencionado con anterioridad, la comparación del parámetro FWHM en el pico C1s de los compósitos, respecto a los óxidos de grafeno precursores, disminuye levemente, lo que sugiere la ocupación de sitios activos por parte del TiO<sub>2</sub> en la superficie del óxido de Grafeno. Respecto a la aportación de Oxígeno por parte de TiO<sub>2</sub> es analizada en la Fig. 4-10 donde, además, se hace una comparación cuantitativa del contenido de oxígeno en las muestras GOT Y POP

Tabla 5 Análisis de composición atómica XPS de las muestras GOT/TiO<sub>2</sub>, GOP /TiO<sub>2</sub>

GOT/ TiO <sub>2</sub>				GOP/ TiO <sub>2</sub>		
Nombre	Xc	FWHM eV	Atómica %	Xc	FWHM eV	Atómica %
C1s	284.8	1.36	40.86	285.06	1.94	21.78
Ti2p	458.7	1.07	16.93	459.62	1.32	19.8
O1s	529.92	1.22	42.21	530.98	1.66	58.43



Previamente dicho, la Fig. 4-10 a) muestra una comparación gráfica cuantitativa del oxígeno presente en las muestras analizadas, los picos con centro en 532.67 eV y 532.71 eV pertenecen a los materiales GOT y GOP respectivamente, considerando que es una caracterización cuantitativa es evidente que la señal del material GOP es mayor en intensidad y área, lo que corrobora un mayor nivel de oxidación. Para analizar los picos correspondientes a los compósitos GOT/ TiO<sub>2</sub> y GOP/ TiO<sub>2</sub>, se hizo una deconvolución de la señal por separado, la cual es mostrada en las Fig. 4-10 b) y c) correspondientemente. El pico intenso en el 529.9 eV de GOT/ TiO<sub>2</sub> (Fig. 4-10 b) es característico de una energía de enlace fuerte Ti-O en el TiO<sub>2</sub>, el leve pico en 531.5 eV corresponde a la energía de enlace O-H y el 532.8 eV es propia de la adsorción de moléculas de agua en la superficie del GO.

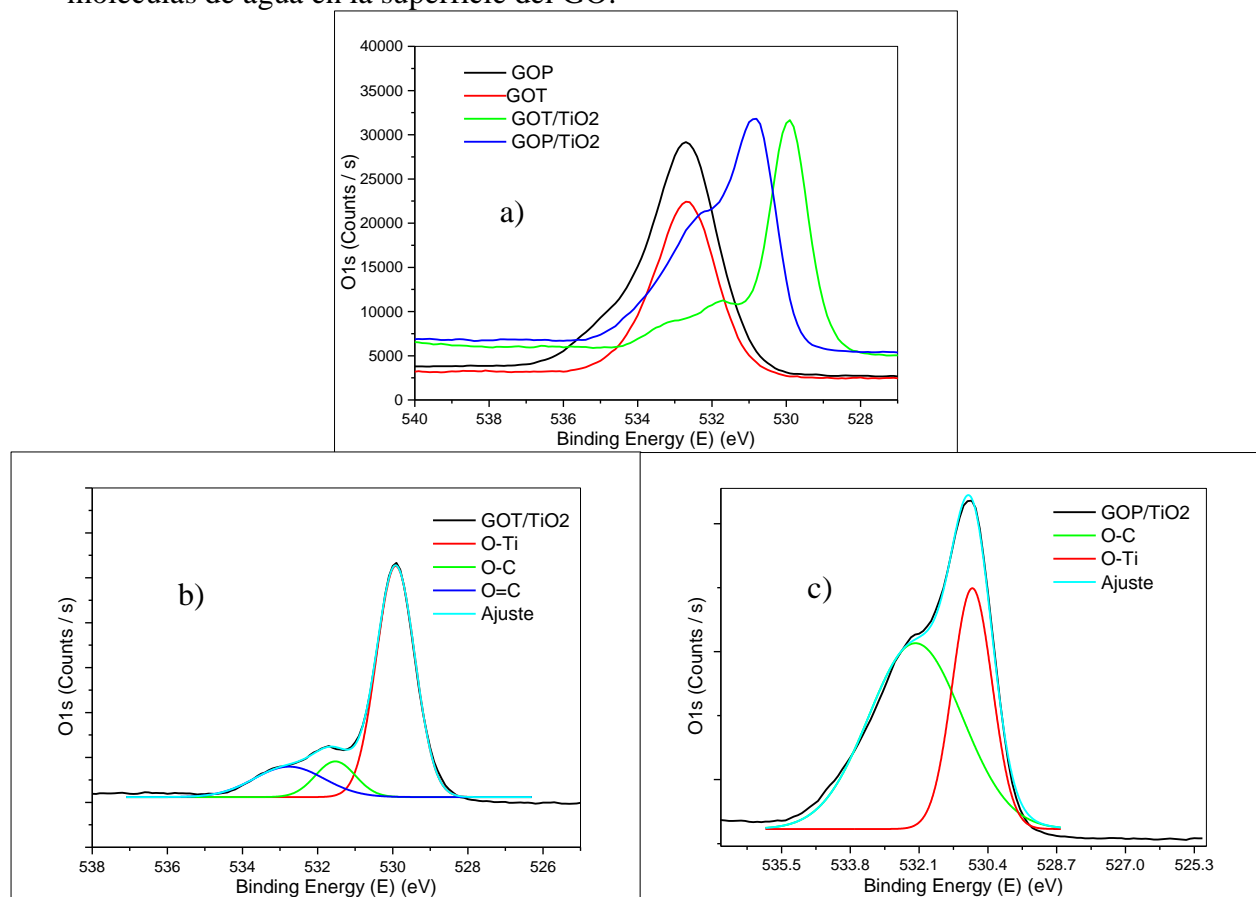


Fig. 4-10 Análisis XPS a) comparación O1s de las muestras GOT, GOP, GOP/TiO<sub>2</sub> y GOT/TiO<sub>2</sub>, b) deconvolución GOT/ TiO<sub>2</sub> y c) deconvolución GOP/ TiO<sub>2</sub>

El ajuste de la curva del espectro de O1s en la Fig. 4-10 c) indica básicamente 2 componentes centrados en 530.78 y 532.2 eV. El pico a 530.78 eV se debe al oxígeno en la red cristalina de  $\text{TiO}_2$ . (Rong et al., 2015). El pico 532.2 eV se atribuye comúnmente a los grupos funcionales de oxígeno en la superficie de la hoja de grafeno. Esto indica claramente que todos los cationes de titanio en el compuesto están en estado oxidado. El -OH en el GOP/  $\text{TiO}_2$  no sólo formará enlaces  $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{Ti}$ , sino que también conducirá a un aumento de la actividad fotocatalítica, dado que el -OH superficial es una especie activa y juega un papel importante en la fotocatálisis (Rong et al., 2015; Y. Zhang, 2011).

#### ***4.6 Reflectancia Difusa***

La absorbancia (Fig. 4-11 a) de la luz de las muestras  $\text{TiO}_2$ , GOT/  $\text{TiO}_2$ , GOP/  $\text{TiO}_2$  fueron analizadas con espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible, como se muestra en la Fig. 4-11a. En comparación con P25, para los compuestos GOT/  $\text{TiO}_2$  y GOP/  $\text{TiO}_2$ , se observa una amplia absorción en la región de luz visible. Esto se puede atribuir a la presencia de carbono en los compuestos (Martínez, 2018).

El borde de absorción de los compósitos GOT/  $\text{TiO}_2$  y GOP/  $\text{TiO}_2$ , cambia al rango de luz visible en comparación con P25. Además, se puede destacar que GOT/  $\text{TiO}_2$  muestra una absorbancia más débil que la de GOP/  $\text{TiO}_2$  en la región de la luz visible.

La estimación de la banda prohibida de las muestras  $\text{TiO}_2$ , GOT/  $\text{TiO}_2$ , GOP/  $\text{TiO}_2$  se generó a partir de la función Kubelka-Munk (Fig. 4-11 b), donde  $[F(R^\infty)/\text{hv}]^{(1/2)}$  es aproximada a  $(\alpha\text{hv})^{(1/2)}$ . La Fig. 4-11b presenta el comportamiento de los 3 materiales en cuestión quedando un valor estimado de 3.20 eV, 2.6 eV y 2.19 eV respectivamente, para la banda prohibida de transición indirecta y 3.16eV para la transición directa. La

muestra GOP/ TiO<sub>2</sub> exhibe propiedades ópticas propias de un material semiconductor (Quhe et al., 2013).

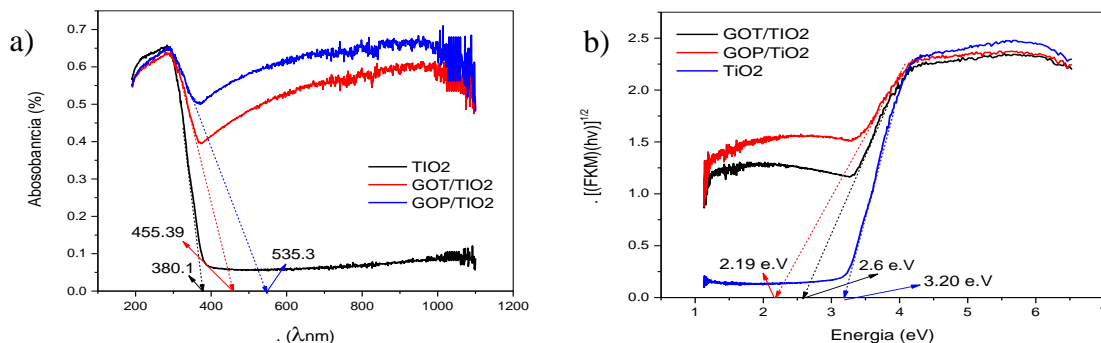


Fig. 4-11 a) Absorbancia, b) aproximación kubelka-munk para Eg. indirecta del TiO<sub>2</sub>, GOT/TiO<sub>2</sub>, GOP/TiO<sub>2</sub>,

#### 4.7 Voltametría cíclica

El análisis superficial se realizó a todos materiales mediante curvas de Voltametría cíclica, se muestran en la Fig. 4-12 (respecto al Ag/AgCl). El voltamperograma del electrodo sin material, muestra los picos de oxidación y de reducción de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$  en  $E_{pa}=0.216$  eV y  $E_{pc}=-0.105$  eV, respectivamente (Araújo et al., 2017; Castro et al., 2018). La separación de los picos máximos de energía aniónica ( $E_{pa}$ ) y energía catiónica ( $E_{pc}$ ) es conocida como brecha electroquímica, la cual es considerada similar a la brecha prohibida óptica. De este modo la muestra GOT (Fig. 4-12 a) presenta el par redox en  $E_{pa1}=0.40$  eV para la oxidación de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/4}$ , y  $E_{pc1}=0.08$  eV para su reducción. El segundo cambio en la pendiente corresponde a  $E_{pc2}=-0.56$  eV, la intensidad débil de este pico denota que la transferencia de electrones es deficiente y corresponde a la reducción electroquímica de los grupos peroxil, la diferencia energética entre los picos indica el gap electroquímico  $E_{ge}=0.96$  eV, el incremento de esta diferencia respecto al medido sin

material, es originado por la presencia de grupos funcionales oxigenados en superficie.  $E_{pa2}=1.63$  eV es mayor que la intensidad de los picos correspondientes del electrodo GC desnudo, lo que infiere una reacción reversible en los inicios negativos del barrido (Ambrosi et al., 2016; Eng et al., 2013).

El voltamperograma mostrado en la Fig. 4-12 b) presenta el  $E_{pa1}=0.68$  eV y el  $E_{pc1}= -0.885$ eV, quedando un gap electroquímico de 1.53 eV, como ya se ha mencionado, el incremento de esta diferencia de energías es debido a la existencia de grupos funcionales oxidados en la superficie del GOP. Por otro lado, Araújo y colaboradores explican que el decremento en esta distancia implica una rápida transferencia de electrones (Ambrosi et al., 2016; Eng et al., 2013) , lo que para nuestro caso puede sugerir que la presencia de los grupos funcionales oxidados en el grafeno puede ser responsable de la reducción de la transferencia de electrones en la óxido-reducción del  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  ocasionada por repulsión electrostática del  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3/-4}$  y la superficie el GOP, así como un retardo en la transferencia de electrones (Parlak et al., 2015).

En la Fig. 4-12 c) y d), el voltamperograma inicia con una intensidad catódica de reducción elevada, donde la aparición de los picos de reducción en -1.6 eV y -1.7eV, para GOT/TiO<sub>2</sub> y GOP/TiO<sub>2</sub> respectivamente, a valores más negativos, sugiere la posibilidad de un mayor contenido de carbonilos en los GOs, lo que concuerda con los valores obtenidos en el análisis XPS; discutido con anterioridad (Bolzán & Arvia, 2008; Díez-pascual et al., 2020; Rao et al., 2015; Shao et al., 2010; Yang & Gunasekaran, 2013), corroborando que el compósito realizado con GOP y TiO<sub>2</sub> tiene un porcentaje mayor de contenido de oxígeno. La aparición de pequeños hombros en el tramo negativo pudiera

ser tomado como indicador, de diversos tipos de grupos funcionales de oxígeno presentes en la superficie, por lo que son reducidos a diferentes potenciales.

En el material GOP/TiO<sub>2</sub> (Fig. 4-12 d) el potencial de pico de oxidación se desplaza a un valor más positivo y el de reducción a un valor más negativo con respecto a los picos del GOT/TiO<sub>2</sub>, lo que resulta de la resistencia interna del material, esto se puede interpretar, como un posible decremento en la velocidad de transferencia de los electrones, la cual se ve afectada por el área superficial específica, defectos en la superficie, y la brecha prohibida del material.

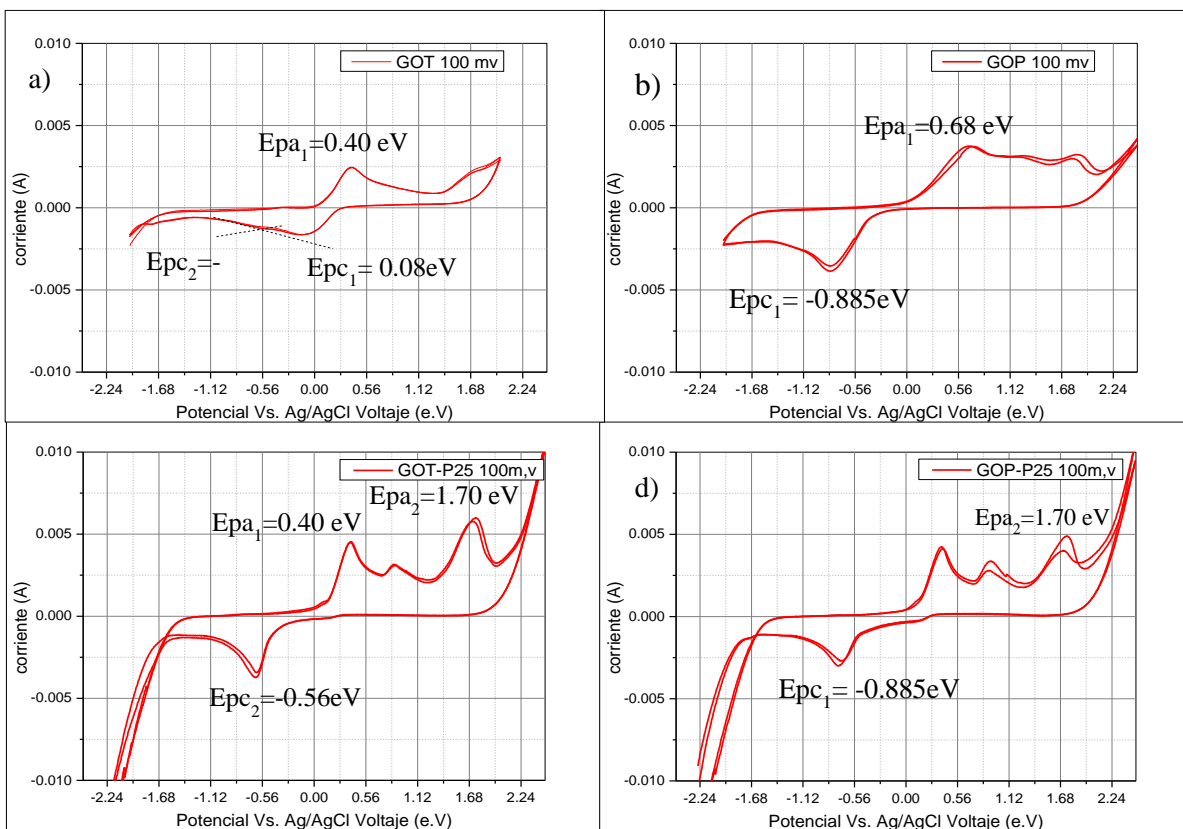


Fig. 4-12 Voltametría cíclica para análisis de las muestras a) GOT, b) GOP, c) GOT/TiO<sub>2</sub>, d) GOP/TiO<sub>2</sub>

#### 4.8 Efecto Hall

Los datos de la tabla 5 indicaron que el GR y la heterounión P25 (TiO<sub>2</sub> anatasa y rutilo) prístinos, son semiconductores de tipo n, mientras que los óxidos de grafeno y sus compósitos con el P25, son semiconductores tipo p.

La densidad de portadores de carga mayoritarios en el TiO<sub>2</sub> (P25) medida fue de  $-1.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  y su movilidad Hall fue de  $-82 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$  validada por los resultados obtenidos por Maity y colaboradores en su estudio de la dinámica de los portadores de carga para monocristales de anatasa y rutilo (Maity et al., 2018), donde expresan que la movilidad de los portadores de carga mayoritarios es afectada por la morfología del material y su cristalinidad.

Considerando la estructura cristalina de GR, donde la distancia entre átomos de carbono es de  $1.4 \text{ \AA}$  y la distancia entre las hojas es de  $3.35 \text{ \AA}$  denota que las propiedades eléctricas del grafito son anisotrópicas, para este material se midió una densidad de portadores de carga de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  y una movilidad electrónica de  $15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , resultando comparable a los resultados obtenidos por Klein y colaboradores donde determinaron que la concentración de electrones y huecos es del orden de  $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  a temperatura ambiente (Klein & Deter Stratjb, 1961)

Tabla 6 Mediciones Hall en polvos. Movilidad y densidad de portadores mayoritarios.

Temperatura ambiente	Movilidad ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) medido	Densidad de portadores ( $\text{cm}^{-3}$ )	Resistividad $\Omega \text{ cm}$	$R_H$ ( $\text{cm}^3/\text{C}$ )
GR	-15	$-7.6 \times 10^{19}$	0.005	-0.08
GOT	1.7	$1.8 \times 10^{18}$	2.05	3.4
GOP	90	$2.1 \times 10^{16}$	3.3	299
GOT/TiO <sub>2</sub>	128.5	$4.4 \times 10^{16}$	1.1	142
GOP/TiO <sub>2</sub>	3285.6	$8.9 \times 10^{15}$	0.21	704
TiO <sub>2</sub>	-82	$-1.7 \times 10^{16}$	4.6	-3.7

Para el material GOT se obtuvo una movilidad de  $1.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  Wang y colaboradores en el 2010 donde reportan una movilidad similar en películas delgadas de multicapa de grafeno obtenidas por la oxidación química y exfoliación por ultrasonido, para el caso en estudio esta movilidad tan baja es probablemente derivada de alto grado de desorden en el cúmulo de hojas del GOT además de los defectos existentes en la superficie (Bolotin, 2014; S. Wang et al., 2010). Respecto al cambio de tipo de portadores de carga de n a p existe controversia en la comunidad científica, pues acorde al método de síntesis el GO supondría ser tipo n por el exceso de enlaces  $\pi$ , sin embargo, una de las propiedades más interesantes de grafeno es su flexibilidad para actuar como ambos, es decir, puede actuar como donador o como aceptor de portadores de carga dependiendo del entorno en que se encuentre (Jung et al., 2008), dado el caso, la presencia de grupos funcionales oxidados como epóxidos atraen los electrones presentes, debido a su carácter extractor de electrones, de acuerdo con el estudio hecho por Gillespie y su equipo, la densidad de electrones de los átomos vecinos implicados en la unión disminuye (Gillespie & Martsinovich, 2019).

El incremento de la resistividad en las muestras GOT y GOP es causado por la presencia de los grupos funcionales oxidados en la superficie del grafeno. Como se puede observar la resistividad de la muestra GOP es mayor que la correspondiente a la muestra GOT, lo que corrobora los resultados obtenidos en el análisis XPS, DRX, donde se infiere que la muestra GOP tiene un nivel mayor de oxidación que la muestra GOT (Bolotin, 2014; Mkhoyan et al., 2009; Saxena et al., 2011; C. Wang et al., 2017; S. Wang et al., 2010).



Las mediciones de efecto hall en polvo mostraron que la densidad de portadores mayoritarios de los materiales GOT/TiO<sub>2</sub> y GOP/TiO<sub>2</sub> es de  $4.4 \cdot 10^{16}/\text{cm}^3$  y  $8.9 \cdot 10^{15}/\text{cm}^3$  respectivamente, ambos corresponden a huecos, siendo así semiconductores tipo p (Ngidi et al., 2022), el cambio en el tipo de portadores de carga en los compósitos es atribuido a la interacción del TiO<sub>2</sub> con el GOs, dicha interacción pudiera ser de la siguiente manera, el ion  $\text{Ti}^{+2}$  se encuentra enlazado al oxígeno contenido en la superficie de los GOs de esta manera se forman uniones C-O-Ti. Dado que los iones Ti son positivos, estos de manera conjunta con el oxígeno, propician que la superficie de los GOs quede con cargas positivas (Tayebi et al., 2019). Esta interacción entre el Ti y el oxígeno yacente en la superficie del GOs permite la restructuración  $\text{sp}^2$  del carbón seguido por un aumento en la conductividad, una resistividad baja esta correlacionada con grandes áreas superficiales, corrimiento de la banda prohibida y un tiempo de recombinación largo ya sea por unión química o atracción electrostática entre el TiO<sub>2</sub> y los GOs (Ngidi et al., 2022)

Ya que el compósito GOP/TiO<sub>2</sub> muestra la resistividad más baja de todas las muestras caracterizadas, por lo antes mencionado, es posible discernir que la hoja de grafeno de la muestra GOP es de mejor calidad que la GOT debido a la restructuración del  $\text{sp}^2$  en el plano, lo que corrobora el análisis Raman realizado.

La movilidad evidentemente alta del GOP/TiO<sub>2</sub> puede deberse como ya se había mencionado antes, a la distribución y tipo de grupos funcionales oxidados presentes en la hoja de grafeno, así como los defectos y el área específica bet de la superficie grafénica, pues dichas “impurezas” en la superficie dictan la distribución de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Respecto a la barrera de potencial existente debido a los límites de grano, lo cual hace que la concentración de portadores de carga incremente, no es determinante para los



materiales bidimensionales base grafeno, debido a esta característica el GOP de la muestra  $\text{GOP}/\text{TiO}_2$ , al momento de recuperar su carácter hexagonal los portadores de carga son capaces de superar esa barrera por efecto túnel aumentando así la movilidad de portadores de carga en el material (Das et al., 2022; Farvacque & Bougrioua, 2003; Gillespie & Martsinovich, 2019; Kusiak-Nejman et al., 2017; Ngidi et al., 2022; Novoselov et al., n.d.; Orton & Powell, 1980; Phan & Chung, 2013; Tayebi et al., 2019; S. Wang et al., 2010; Yadav et al., 2019; Žerjav et al., 2017),

#### ***4.9 Fotocatálisis***

La Fig. 4-13 muestra la evolución fotocatalítica de hidrógeno de los materiales GOT, GOP,  $\text{GOT}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{GOP}/\text{TiO}_2$  y P25, la producción obtenida fue de 13, 20, 3515, 6225 y 224  $\mu\text{mol/g}$  las primeras 8 h, respectivamente. EL bajo desempeño fotocatalítico que presentaron las muestras GOP y GOT puede explicarse en función a los valores de energía de la banda prohibida que se obtuvieron de estos materiales (mínimo de 1.23 eV) (Khurshid et al., 2017; Zhu et al., 2017).

Los resultados de la evaluación fotocatalítica de los compósitos  $\text{GOs}/\text{TiO}_2$  indican un mejor desempeño que sus precursores, alcanzando a generar  $\text{H}_2$  alrededor de 20 veces más que el P25 esto puede ser atribuido a que los materiales GOT y GOP actúan como colector de electrones y la existencia de una alta movilidad de cargas, característica que se atribuye a su naturaleza 2D, aunado a la conjugación del enlace  $\pi$  (M. Gao et al., 2013; P. Gao et al., 2013; W. Gao, 2012, 2015). De esto último, Allen y colaboradores, establecen que los electrones no apareados  $\pi$  del GOs hacen que la interacción superficial del  $\text{TiO}_2$  con el GOs extienda el intervalo de absorción hacia el espectro visible del compuesto con respecto al  $\text{TiO}_2$  (C. S. Allen & Warner, 2013; M. J. Allen et al., 2010;

Zielinski & Kettle, 2013). Así mismo, la interacción entre ambos materiales en el compósito permite que los electrones del  $\text{TiO}_2$  sean transferidos al GOs, incrementando el tiempo de recombinación del par electrón-hueco.

Con base en los resultados obtenidos la muestra GOP/  $\text{TiO}_2$  presenta un desempeño fotocatalítico mejor que el de sus precursores, el incremento de la conductividad de los electrones de la superficie grafénica permite el transporte de cargas desde el  $\text{TiO}_2$  hasta dicha superficie, asegurando la separación de cargas; por lo que la adición del semiconductor GOP al  $\text{TiO}_2$  incrementa el número de sitios activos para las reacciones fotocatalíticas debido a su área superficial (Low et al., 2017; H. Wang et al., 2014).

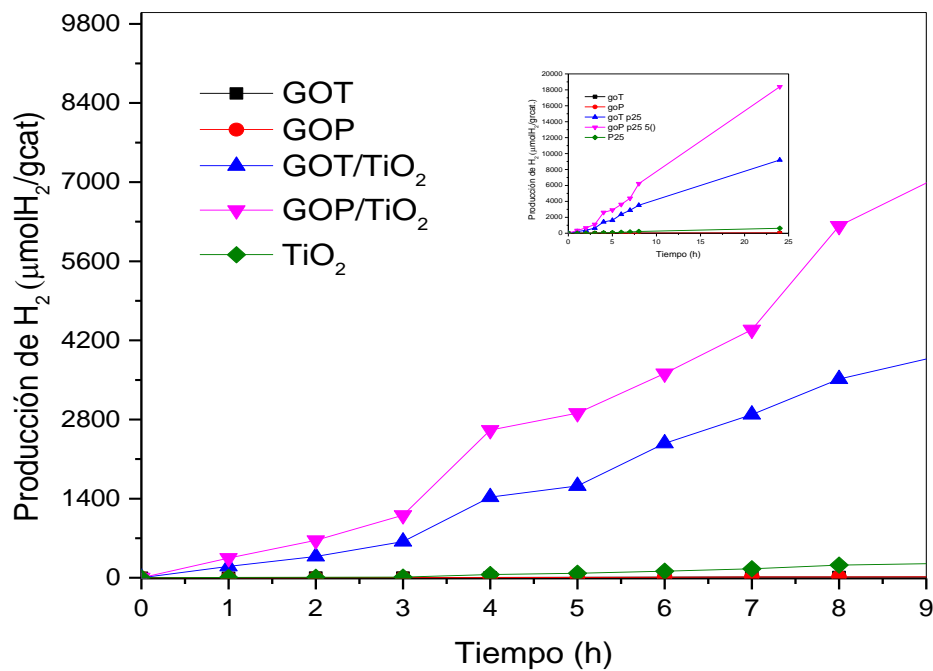


Fig. 4-13 Evaluación fotocatalítica

## Capítulo 5. CONCLUSIONES

Mediante la activación por microondas, la distancia entre las láminas de grafeno se incrementa momentáneamente con la generación de cargas positivas en las láminas de grafeno, lo que ayuda a estabilizar los iones  $O_2$  intercalados tras la introducción de la solución piraña.

La existencia del  $O_2$  intercalado no sólo mantiene la distancia para que la piraña acceda y oxide las partes internas de las partículas de grafeno, sino que también permite que los agentes oxidantes se distribuyan de una mejor manera y así, generar más grupos que contengan oxígeno en las hojas de grafeno. Estos grupos oxigenados facilitan la dispersión de las hojas de grafeno y su exfoliación mediante sonicación en soluciones acuosas.

El GOP obtenido mediante nuestro método tiene un alto grado de oxidación, mientras que los análisis UV, XPS y Raman han demostrado que retiene más anillos aromáticos; además, el estudio morfológico demuestra la producción de grandes láminas de GO multicapa.

El compuesto GOP/  $TiO_2$  es un material no poroso de área superficial específica de 49  $m^2/g_{cat}$ .

El compuesto GOP/  $TiO_2$  tiene una brecha de banda prohibida de transición indirecta de 2.19 eV, mientras que la brecha del GOT/  $TiO_2$  es de 2.6 eV su transición es indirecta. Sorprendentemente, presentan posiciones de borde de banda adecuadas para el potencial de reducción del agua en un entorno neutro. Sus movilidades de portadores de carga son comparables con el  $TiO_2$  para el GOT/  $TiO_2$  y para el GOP/  $TiO_2$  es comparable con las

determinadas mediante simulación para materiales 2D. En particular, el GOP/ TiO<sub>2</sub> presenta una movilidad de huecos tan alta como  $3.28 \times 10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

La excepcional movilidad de los portadores da lugar a una rápida migración de los electrones y huecos fotogenerados hacia la superficie del semiconductor para participar en la reacción redox.

El compuesto GOP/ TiO<sub>2</sub> muestra una mejor actividad fotocatalítica que sus precursores con una producción de hidrógeno de 766  $\mu\text{mol/g h}$  en 1 h contra 624 en la producción de TiO<sub>2</sub> en 24h.

## **Capítulo 6. TRABAJO FUTURO**

Hasta ahora, se han realizado varias rutas de síntesis para la obtención en masa del GO. Sin embargo, la calidad y el rendimiento de dichas síntesis están todavía muy lejos de las exigencias de un escalamiento.

La modificación de su superficie tiene una gran influencia en sus propiedades y, mediante la funcionalización, su estructura electrónica puede ajustarse aún más, lo que introducirá características interesantes, especialmente en las propiedades electrónicas.

Estimación del tiempo de recombinación del compuesto y compararlo con el TiO<sub>2</sub>. Así como el cálculo del tiempo de vida del fotocatalizador y cantidad optima en la generación de H<sub>2</sub>.

Teniendo en cuenta los diversos grupos funcionales presentes en el grafeno producido químicamente, sería posible formar heterouniones con otros semiconductores para aumentar la eficiencia cuántica.

## Capítulo 7. REFERENCIAS

- Acar, C., Dincer, I., & Naterer, G. F. (2016). Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production. In *International Journal of Energy Research* (Vol. 40, Issue 11, pp. 1449–1473). Wiley-Blackwell. <https://doi.org/10.1002/er.3549>
- al Mgheer, T., & H Abdulrazzak, F. (2016). Oxidation of multi-walled carbon nanotubes in acidic and basic Piranha mixture. *Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology*, 2(4), 155–158. <https://doi.org/10.15761/fnn.1000127>
- Al-Gaashani, R., Najjar, A., Zakaria, Y., Mansour, S., & Atieh, M. A. (2019). XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. *Ceramics International*, 45(11), 14439–14448. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165>
- Aliyev, E., Filiz, V., Khan, M. M., Lee, Y. J., Abetz, C., & Abetz, V. (2019). Structural characterization of graphene oxide: Surface functional groups and fractionated oxidative debris. *Nanomaterials*, 9(8). <https://doi.org/10.3390/nano9081180>
- Allen, C. S., & Warner, J. H. (2013). Properties of Graphene Electronic Properties 3.1.2. THE BAND STRUCTURE OF GRAPHENE. *Graphene*, 61–127. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394593-8.00003-5>
- Allen, M. J., Tung, V. C., & Kaner, R. B. (2010). Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical Reviews*, 110(1), 132–145. <https://doi.org/10.1021/cr900070d>

- Ambrosi, A., Chua, C. K., Latiff, N. M., Loo, A. H., Wong, C. H. A., Eng, A. Y. S., Bonanni, A., & Pumera, M. (2016). Graphene and its electrochemistry-an update. *Chemical Society Reviews*, 45(9), 2458–2493. <https://doi.org/10.1039/c6cs00136j>
- Araújo, M. P., Soares, O. S. G. P., Fernandes, A. J. S., Pereira, M. F. R., & Freire, C. (2017). Tuning the surface chemistry of graphene flakes: new strategies for selective oxidation. *RSC Advances*, 7(23), 14290–14301. <https://doi.org/10.1039/c6ra28868e>
- Belver, C., Bedia, J., Gómez-Avilés, A., Peñas-Garzón, M., & Rodriguez, J. J. (2018). Semiconductor Photocatalysis for Water Purification. In *Nanoscale Materials in Water Purification* (pp. 581–651). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813926-4.00028-8>
- Benzait, Z., Chen, P., & Trabzon, L. (2021). Enhanced synthesis method of graphene oxide. *Nanoscale Advances*, 3(1), 223–230. <https://doi.org/10.1039/d0na00706d>
- Bolotin, K. I. (2014). Electronic transport in graphene: Towards high mobility. In *Graphene: Properties, Preparation, Characterisation and Devices* (pp. 199–227). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1533/9780857099334.3.199>
- Bolzán, A. E., & Arvia, A. J. (2008). Electrochemical Behavior of Carbon Materials. In *Adsorption by Carbons* (pp. 479–512). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-008044464-2.50023-7>
- Brodie, B. C. (1859). On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149(0), 249–259. <https://doi.org/10.1098/rstl.1859.0013>

- Cai, X., Jiang, Z., Zhang, X., & Zhang, X. (2018). Effects of Tip Sonication Parameters on Liquid Phase Exfoliation of Graphite into Graphene Nanoplatelets. *Nanoscale Research Letters*, 13(1), 241. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2648-5>
- Castro, K. L. S., Oliveira, S. M., Curti, R. v., Araújo, J. R., Sassi, L. M., Almeida, C. M., Ferreira, E. H. M., Archanjo, B. S., Cabral, M. F., Kuznetsov, A., Sena, L. A., Achete, C. A., & D'Elia, E. (2018). Electrochemical response of glassy carbon electrodes modified using graphene sheets of different sizes. *International Journal of Electrochemical Science*, 13(1), 71–87. <https://doi.org/10.20964/2018.01.02>
- Chen, C., Cai, W., Long, M., Zhou, B., Wu, Y., & Wu, D. (2010). Synthesis of Visible - Light Responsive Graphene oxide / TiO<sub>2</sub> Composites with p / n Heterojunction. *ACS Nano*, 4(11), 6425–6432. <https://doi.org/10.1021/nn102130m>
- Christoforidis, K. C., & Fornasiero, P. (2017). Photocatalytic Hydrogen Production: A Rift into the Future Energy Supply. *ChemCatChem*, 9(9), 1523–1544. <https://doi.org/10.1002/cctc.201601659>
- Cui, P., Lee, J., Hwang, E., & Lee, H. (2011). One-pot reduction of graphene oxide at subzero temperatures. *Chemical Communications*, 47(45), 12370–12372. <https://doi.org/10.1039/c1cc15569e>
- Das, D., Das, M., Sil, S., Sahu, P., & Ray, P. P. (2022). Effect of Higher Carrier Mobility of the Reduced Graphene Oxide–Zinc Telluride Nanocomposite on Efficient Charge Transfer Facility and the Photodecomposition of Rhodamine B. *ACS Omega*. <https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C02472>

- Dhayal, M., Dave, K., & Park, K. H. (2015). Two-step process for programmable removal of oxygen functionalities of graphene oxide: functional, structural and electrical characteristics. *RSC Adv.*, 5(116), 95657–95665. <https://doi.org/10.1039/C5RA18880F>
- Díez-pascual, A. M., Sainz-urrutia, C., Vallés, C., Vera-lópez, S., & Andrés, M. P. S. (2020). Tailorable synthesis of highly oxidized graphene oxides via an environmentally-friendly electrochemical process. *Nanomaterials*, 10(2), 1–18. <https://doi.org/10.3390/nano10020239>
- DiMarco, C., Li, R., Rastogi, S., Hone, J., & Kysar, J. W. (2017). Graphene mechanical properties. *2D Materials: Properties and Devices*, 52–70. <https://doi.org/10.1017/9781316681619.005>
- Dimiev, A. M., & Tour, J. M. (2014). Mechanism of graphene oxide formation. *ACS Nano*, 8(3), 3060–3068. <https://doi.org/10.1021/nn500606a>
- Dž, K., Korać, F., & Gutić, S. (2015). *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina Graphite , Graphite Oxide , Graphene Oxide , and Reduced Graphene Oxide as Active Materials for Electrochemical Double Layer Capacitors : A comparative Study.*
- Eng, A. Y. S., Ambrosi, A., Chua, C. K., Šaněk, F., Sofer, Z., & Pumera, M. (2013). Unusual inherent electrochemistry of graphene oxides prepared using permanganate oxidants. *Chemistry - A European Journal*, 19(38), 12673–12683. <https://doi.org/10.1002/chem.201301889>



- Etacheri, V., Michlits, G., Seery, M. K., Hinder, S. J., & Pillai, S. C. (2013). A highly efficient  $\text{TiO}_2\text{-xCx}$  nano-heterojunction photocatalyst for visible light induced antibacterial applications. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 5(5), 1663–1672. <https://doi.org/10.1021/am302676a>
- Farvacque, J. L., & Bougrioua, Z. (2003). Carrier mobility versus carrier density in  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}/\text{GaN}$  quantum wells. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 68(11). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.035335>
- 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. (2006). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*, 97(18). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972a). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- Fujishima, A., & Honda, K. (1972b). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), 37–38.
- Fujishima, A., Zhang, X., & Tryk, D. A. (2008).  $\text{TiO}_2$  photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- Gao, M., Kang Nuo Peh, C., Li Ong, W., & Wei Ho, G. (2013). *Green chemistry synthesis of a nanocomposite graphene hydrogel with three-dimensional nano-*

mesopores for photocatalytic  $H_2$  production<sup>3</sup>. 3.

<https://doi.org/10.1039/c3ra22950e>

Gao, P., Liu, Z., Tai, M., Sun, D. D., & Ng, W. (2013). Multifunctional graphene oxide–TiO<sub>2</sub> microsphere hierarchical membrane for clean water production. *Applied Catalysis B: Environmental*, 138–139, 17–25.  
<https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2013.01.014>

Gao, W. (2012). *Graphite Oxide: Structure, Reduction and Applications*. March 2012, 6–10.  
<https://scholarship.rice.edu/bitstream/handle/1911/64614/GAO-THESIS.pdf?sequence=1>

Gao, W. (2015). The chemistry of graphene oxide. In *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications* (Vol. 61, pp. 61–95). Springer International Publishing Switzerland. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-15500-5\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-15500-5_3)

Gillespie, P. N. O., & Martsinovich, N. (2019). Origin of Charge Trapping in TiO<sub>2</sub>/Reduced Graphene Oxide Photocatalytic Composites: Insights from Theory. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 11(35), 31909–31922.  
[https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B09235/ASSET/IMAGES/LARGE/AM9B09235\\_0003.JPEG](https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B09235/ASSET/IMAGES/LARGE/AM9B09235_0003.JPEG)

Gutiérrez Jodra, L. (2005). EL HIDRÓGENO, COMBUSTIBLE DEL FUTURO. In *Cienc.Exact.Fís.Nat. (Esp)* (Vol. 99, Issue 1).

He, J., Hummer, K., & Franchini, C. (2014). *Stacking effects on the electronic and optical properties of bilayer transition* Stacking effects on the electronic and optical

*properties of bilayer transition metal. August.*

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.075409>

Hernández-Majalca, B. C., Meléndez-Zaragoza, M. J., Salinas-Gutiérrez, J. M., López-Ortiz, A., & Collins-Martínez, V. (2019). Visible-light photo-assisted synthesis of GO-TiO<sub>2</sub> composites for the photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(24), 12381–12389. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2018.10.152>

Hidayah, N. M. S., Liu, W. W., Lai, C. W., Noriman, N. Z., Khe, C. S., Hashim, U., & Lee, H. C. (2017). Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization. *AIP Conference Proceedings*, 1892(October). <https://doi.org/10.1063/1.5005764>

Hsu, H.-C., Shown, I., Wei, H.-Y., Chang, Y.-C., Du, H.-Y., Lin, Y.-G., Tseng, C.-A., Wang, C.-H., Chen, L.-C., Lin, Y.-C., & Chen, K.-H. (2013). Graphene oxide as a promising photocatalyst for CO<sub>2</sub> to methanol conversion. *Nanoscale*, 5(1), 262–268. <https://doi.org/10.1039/C2NR31718D>

Hu, M., Yao, Z., & Wang, X. (2017). Characterization techniques for graphene-based materials in catalysis. *AIMS Materials Science*, 4(3), 755–788. <https://doi.org/10.3934/matensci.2017.3.755>

Hu, S., Geng, J., & Jing, D. (2021). Photothermal Effect Promoting Photocatalytic Process in Hydrogen Evolution over Graphene-Based Nanocomposite. *Topics in Catalysis* 2021, 1–10. <https://doi.org/10.1007/S11244-021-01455-8>

- Huang, H. H., de Silva, K. K. H., Kumara, G. R. A., & Yoshimura, M. (2018). Structural Evolution of Hydrothermally Derived Reduced Graphene Oxide. *Scientific Reports*, 8(1), 2–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-25194-1>
- Hummers, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339–1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>
- Ismael, M. (2020). A review and recent advances in solar-to-hydrogen energy conversion based on photocatalytic water splitting over doped-TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Solar Energy*, 211, 522–546. <https://doi.org/10.1016/J.SOLENER.2020.09.073>
- Jeong, H. K., Jin, M. H., So, K. P., Lim, S. C., & Lee, Y. H. (2009). Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(6), 1–6. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/6/065418>
- Jung, I., Dikin, D. A., Piner, R. D., & Ruoff, R. S. (2008). *Tunable Electrical Conductivity of Individual Graphene Oxide Sheets Reduced at ‘Low’ Temperatures*. <https://doi.org/10.1021/nl8019938>
- Kaniyoor, A., & Ramaprabhu, S. (2012). A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Advances*, 2(3). <https://doi.org/10.1063/1.4756995>
- Khurshid, A. N., Mourad, S. H., Ismail, A. A., Abbas, A. M., & Abdulrazzak, F. H. (2017). *Influence of Acid and Base Piranha Oxidation Reagent on Adsorption Activity of Graphite*. 2(3), 30–34.

- Klein, C. A., & Deter Stratjb, W. (1961). Carrier Densities and Mobilities in Pyrolytic Graphite. *PHYSICAL REVIEW VOLUME*, 12(3), 61.
- Kusiak-Nejman, E., Wanag, A., Kowalczyk, Ł., Kapica-Kozar, J., Colbeau-Justin, C., Mendez Medrano, M. G., & Morawski, A. W. (2017). Graphene oxide-TiO<sub>2</sub> and reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Insight in charge-carrier lifetime measurements. *Catalysis Today*, 287, 189–195.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.11.008>
- Lee, S. Y., & Park, S. J. (2013). TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications. In *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* (Vol. 19, Issue 6, pp. 1761–1769).  
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.012>
- Liu, H., Liu, S., Zhang, Z., Dong, X., & Liu, T. (2016). Hydrothermal etching fabrication of TiO<sub>2</sub>@graphene hollow structures: mutually independent exposed {001} and {101} facets nanocrystals and its synergistic photocatalytic effects. *Scientific Reports*, 6(August), 33839. <https://doi.org/10.1038/srep33839>
- López-Díaz, D., Merchán, M. D., & Velázquez, M. M. (2020). The behavior of graphene oxide trapped at the air water interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 286, 102312. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102312>
- Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S., & Al-Ghamdi, A. A. (2017). Heterojunction Photocatalysts. In *Advanced Materials* (Vol. 29, Issue 20). Wiley-VCH Verlag.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201601694>

- Maity, P., Mohammed, O. F., Katsiev, K., & Idriss, H. (2018). Study of the Bulk Charge Carrier Dynamics in Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> Single Crystals by Femtosecond Time-Resolved Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, 122(16), 8925–8932. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b00256>
- Martínez, P. R. (2018). *Design of tio2-based materials for photocatalytic environmental applications. Diseño de materiales a base de tio2 para aplicaciones fotocatalíticas medioambientales.*
- Mathias, M.-F. (2012). *Synthesis and functionalization of graphene for power electronic applications.* 1–75.
- Mkhoyan, K. A., Contryman, A. W., Silcox, J., Stewart, D. A., Eda, G., Mattevi, C., Miller, S., & Chhowalla, M. (2009). Atomic and electronic structure of graphene-oxide. *Nano Letters*, 9(3), 1058–1063. <https://doi.org/10.1021/nl8034256>
- Mohd Shah, N. R. A., Mohamad Yunus, R., Rosman, N. N., Wong, W. Y., Arifin, K., & Jeffery Minggu, L. (2021). Current progress on 3D graphene-based photocatalysts: From synthesis to photocatalytic hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 46(14), 9324–9340. <https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2020.12.089>
- Nakata, K., & Fujishima, A. (2012). TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3), 169–189. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>

- Ngidi, N. P. D., Muchuweni, E., & Nyamori, V. O. (2022). Enhanced performance by heteroatom-doped reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub>-based nanocomposites as photoanodes in dye-sensitised solar cells. *International Journal of Energy Research*. <https://doi.org/10.1002/er.8087>
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. v, Dubonos, S. v, Zhang, Y., & Jiang, D. (n.d.). *Room-temperature electric field effect and carrier-type inversion in graphene films*.
- Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. v., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. v., Grigorieva, I. v., & Firsov, A. A. (2004). Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306(5696).
- Orton, J. W., & Powell, M. J. (1980). The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors. In *Rep. Prog. Phys* (Vol. 43).
- Padmanabhan, N. T., Thomas, N., Louis, J., Mathew, D. T., Ganguly, P., John, H., & Pillai, S. C. (2021). Graphene coupled TiO<sub>2</sub> photocatalysts for environmental applications: A review. *Chemosphere*, 271, 129506. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129506>
- Pagliaro, M., Konstandopoulos, A. G., Ciriminna, R., & Palmisano, G. (2010). Solar hydrogen: fuel of the near future. *Energy & Environmental Science*, 3(3), 279. <https://doi.org/10.1039/b923793n>
- Pantea, D., Darmstadt, H., Kaliaguine, S., & Roy, C. (2003). Electrical conductivity of conductive carbon blacks: Influence of surface chemistry and topology. *Applied*

*Surface Science*, 217(1–4), 181–193. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00550-](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00550-6)

6

Parlak, O., Turner, A. P. F., & Tiwari, A. (2015). PH-induced on/off-switchable graphene bioelectronics. *Journal of Materials Chemistry B*, 3(37), 7434–7439. <https://doi.org/10.1039/c5tb01355k>

Phan, D. T., & Chung, G. S. (2013). P-n junction characteristics of graphene oxide and reduced graphene oxide on n-type Si(111). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74(11), 1509–1514. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.02.007>

Police, A. K. R., Chennaiahgari, M., Boddula, R., Vattikuti, S. V. P., Mandari, K. K., & Chan, B. (2018). Single-step hydrothermal synthesis of wrinkled graphene wrapped TiO<sub>2</sub> nanotubes for photocatalytic hydrogen production and supercapacitor applications. *Materials Research Bulletin*, 98, 314–321. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2017.10.034>

Qiu, T., Yang, J. G., Bai, X. J., & Wang, Y. L. (2019). The preparation of synthetic graphite materials with hierarchical pores from lignite by one-step impregnation and their characterization as dye absorbents. *RSC Advances*, 9(22), 12737–12746. <https://doi.org/10.1039/c9ra00343f>

Quhe, R., Ma, J., Zeng, Z., Tang, K., Zheng, J., Wang, Y., Ni, Z., Wang, L., Gao, Z., Shi, J., & Lu, J. (2013). Tunable band gap in few-layer graphene by surface adsorption. *Scientific Reports*, 3(1), 1794. <https://doi.org/10.1038/srep01794>



- Rani, P., & Jindal, V. K. (2013). Designing band gap of graphene by B and N dopant atoms. *RSC Adv.*, 3(3), 802–812. <https://doi.org/10.1039/C2RA22664B>
- Rao, K. S., Senthilnathan, J., Liu, Y.-F., Yoshimura, M., & Cundari, T. R. (2015). Role of Peroxide Ions in Formation of Graphene Nanosheets by Electrochemical Exfoliation of Graphite. *Scientific Reports*, 4(1), 4237. <https://doi.org/10.1038/srep04237>
- Rong, X., Qiu, F., Zhang, C., Fu, L., Wang, Y., & Yang, D. (2015). Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO<sub>2</sub>-graphene photocatalyst under visible light irradiation. *Ceramics International*, 41(2), 2502–2511. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.072>
- Roscher, S., Hoffmann, R., & Ambacher, O. (2019). Determination of the graphene-graphite ratio of graphene powder by Raman 2D band symmetry analysis. *Analytical Methods*, 11(9), 1180–1191. <https://doi.org/10.1039/c8ay02619j>
- Rourke, J. P., Pandey, P. A., Moore, J. J., Bates, M., Kinloch, I. A., Young, R. J., & Wilson, N. R. (2011). The real graphene oxide revealed: Stripping the oxidative debris from the graphene-like sheets. *Angewandte Chemie - International Edition*, 50(14), 3173–3177. <https://doi.org/10.1002/anie.201007520>
- Sampaio, M. J., Silva, C. G., Marques, R. R. N., Silva, A. M. T., & Faria, J. L. (2011). Carbon nanotube-TiO<sub>2</sub> thin films for photocatalytic applications. *Catalysis Today*, 161(1), 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.081>

- Savaram, K., Kalyanikar, M., Patel, M., Brukh, R., Flach, C. R., Huang, R., Khoshi, M. R., Mendelsohn, R., Wang, A., Garfunkel, E., & He, H. (2015). Synergy of oxygen and a piranha solution for eco-friendly production of highly conductive graphene dispersions. *Green Chemistry*, 17(2), 869–881. <https://doi.org/10.1039/c4gc01752h>
- Saxena, S., Tyson, T. A., Shukla, S., Negusse, E., Chen, H., & Bai, J. (2011). Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide. *Applied Physics Letters*, 99(1), 67–70. <https://doi.org/10.1063/1.3607305>
- Shao, Y., Wang, J., Wu, H., Liu, J., Aksay, I. A., & Lin, Y. (2010). Graphene Based Electrochemical Sensors and Biosensors: A Review. *Electroanalysis*, 22(10), 1027–1036. <https://doi.org/10.1002/elan.200900571>
- Song, X., Hu, J., & Zeng, H. (2013). Two-dimensional semiconductors: recent progress and future perspectives. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(17), 2952. <https://doi.org/10.1039/c3tc00710c>
- Srinivasa, D., Pathipati, R., & Bratina, G. (2014). *ELECTRONIC TRANSPORT PROPERTIES OF GRAPHENE AND GRAPHENE-RELATED MATERIALS*. <http://www.ung.si/~library/doktorati/fizika/21Pathipati.pdf>
- Sun, Y., Tang, J., Zhang, K., Yuan, J., Li, J., Zhu, D.-M., Ozawa, K., & Qin, L. (2017). Comparison of Reduction Products from Graphite Oxide with that from Graphene Oxide for Anode Application in Lithium-ion Batteries and Sodium-ion Batteries. *Nanoscale*. <https://doi.org/10.1039/C6NR07650E>

- Sutar, D. S., Singh, G., & Divakar Botcha, V. (2012). Electronic structure of graphene oxide and reduced graphene oxide monolayers. *Applied Physics Letters*, 101(10). <https://doi.org/10.1063/1.4749841>
- Tayebi, M., Kolaie, M., Tayyebi, A., Masoumi, Z., Belbasi, Z., & Lee, B. K. (2019). Reduced graphene oxide (RGO) on TiO<sub>2</sub> for an improved photoelectrochemical (PEC) and photocatalytic activity. *Solar Energy*, 190, 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.08.020>
- Thakur, S., & Karak, N. (2012). Green reduction of graphene oxide by aqueous phytoextracts. *Carbon*, 50(14), 5331–5339. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.07.023>
- Thomsen, C., & Reich, S. (2000). Double resonant raman scattering in graphite. *Physical Review Letters*, 85(24), 5214–5217. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.5214>
- Tour, J. M., Marcano, D. C., Kosynkin, D. v., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., & Lu, W. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4(8), 4806–4814. <https://doi.org/10.1021/nn1006368>
- TUINSTRAL F, & KOENIG JL. (1970). Raman Spectrum of Graphite. *Journal of Chemical Physics*, 53(3), 1126–1130. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>
- Villa, K., Galán-Mascarós, J. R., López, N., & Palomares, E. (2021). Photocatalytic water splitting: advantages and challenges. In *Sustainable Energy and Fuels* (Vol. 5, Issue 18, pp. 4560–4569). The Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/d1se00808k>

- Wang, C., Duan, X., & Duan, X. (2017). Graphene electronics. *2D Materials: Properties and Devices*, 159–179. <https://doi.org/10.1017/9781316681619.010>
- Wang, G., Sun, X., Liu, C., & Lian, J. (2011). Tailoring oxidation degrees of graphene oxide by simple chemical reactions. *Applied Physics Letters*, 99(5), 2011–2014. <https://doi.org/10.1063/1.3622637>
- Wang, H., Zhang, L., Chen, Z., Hu, J., Li, S., Wang, Z., Liu, J., & Wang, X. (2014). Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 43, Issue 15, pp. 5234–5244). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/c4cs00126e>
- Wang, S., Ang, P. K., Wang, Z., Tang, A. L. L., Thong, J. T. L., & Loh, K. P. (2010). High mobility, printable, and solution-processed graphene electronics. *Nano Letters*, 10(1), 92–98. <https://doi.org/10.1021/NL9028736>
- Wang, Y., Sun, W., & Li, H. (2015). Microwave-assisted synthesis of graphene nanocomposites: recent developments on lithium-ion batteries. *Reports in Electrochemistry*, 1. <https://doi.org/10.2147/RIE.S65118>
- Williams, G., Seger, B., & Kamat, P. v. (2008). UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. *ACS Nano*, 2(7), 1487–1491. <https://doi.org/10.1021/nn800251fCCC>
- Xie, G., Zhang, K., Guo, B., Liu, Q., Fang, L., & Gong, J. R. (2013). Graphene-Based Materials for Hydrogen Generation from Light-Driven Water Splitting. *Advanced Materials*, 25(28), 3820–3839. <https://doi.org/10.1002/adma.201301207>

- Xing, L. B., Hou, S. F., Zhou, J., Li, S., Zhu, T., Li, Z., Si, W., & Zhuo, S. (2014). UV-Assisted Photoreduction of Graphene Oxide into Hydrogels: High-Rate Capacitive Performance in Supercapacitor. *Journal of Physical Chemistry C*, *118*(45), 25924–25930. <https://doi.org/10.1021/jp508682g>
- Xu, C., Shi, X., Ji, A., Shi, L., Zhou, C., & Cui, Y. (2015). Fabrication and Characteristics of Reduced Graphene Oxide Produced with Different Green Reductants. *PLOS ONE*, *10*(12), e0144842. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0144842>
- Xu, D., Cheng, B., Cao, S., & Yu, J. (2015). Enhanced photocatalytic activity and stability of Z-scheme Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-GO composite photocatalysts for organic pollutant degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, *164*, 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.051>
- Yadav, A., Yadav, M., Gupta, S., Popat, Y., Gangan, A., Chakraborty, B., Ramaniah, L. M., Fernandes, R., Miotello, A., Press, M. R., & Patel, N. (2019). Effect of graphene oxide loading on TiO<sub>2</sub>: Morphological, optical, interfacial charge dynamics-A combined experimental and theoretical study. *Carbon*, *143*, 51–62. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.090>
- Yang, J., & Gunasekaran, S. (2013). *Electrochemically reduced graphene oxide sheets for use in high performance supercapacitors*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.08.003>
- Žerjav, G., Arshad, M. S., Djinović, P., Junkar, I., Kovač, J., Zavašnik, J., & Pintar, A. (2017). Improved electron-hole separation and migration in anatase TiO<sub>2</sub>

nanorod/reduced graphene oxide composites and their influence on photocatalytic performance. *Nanoscale*, 9(13), 4578–4592. <https://doi.org/10.1039/c7nr00704c>

Zhang, Q., Chen, X., Liu, W. C., & Wang, Y. (2019). Stacking effect on electronic, photocatalytic and optical properties: A comparison between bilayer and monolayer SnS. *Computational Materials Science*, 158(August 2018), 272–281. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.11.035>

Zhang, X., Wang, H., Huang, T., Wen, L., & Zhou, L. (2018). Synthesis of graphene oxide through different oxidation degrees for solar cells. *Materials Research Express*, 5(3), 035515. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aab580>

Zhang, X.-Y., Li, H.-P., Cui, X.-L., & Lin, Y. (2010). Graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting. *Journal of Materials Chemistry*, 20(14), 2801. <https://doi.org/10.1039/b917240h>

Zhang, Y. (2011). *Electronic Transport Properties of Semiconductor Nanostructures*. <http://graduate.physics.sunysb.edu/announ/theses/zhang-yan-may-2011.pdf>

Zhang, Y., Tang, Z.-R., Fu, X., & Xu, Y.-J. (2010). TiO<sub>2</sub>–Graphene Nanocomposites for Gas-Phase Photocatalytic Degradation of Volatile Aromatic Pollutant: Is TiO<sub>2</sub>–Graphene Truly Different from Other TiO<sub>2</sub>–Carbon Composite Materials? *ACS Nano*, 4(12), 7303–7314. <https://doi.org/10.1021/nn1024219>

Zhang, Z., Xiao, F., Guo, Y., Wang, S., & Liu, Y. (2013). One-Pot Self-Assembled Three-Dimensional TiO<sub>2</sub>-Graphene Hydrogel with Improved Adsorption Capacities

and Photocatalytic and Electrochemical Activities. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5(6), 2227–2233. <https://doi.org/10.1021/am303299r>

Zhu, X., Zhao, N., Luo, Y., & Du, J. (2017). Influence of graphene oxide with different degrees of oxidation on the conductivity of graphene/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) composites. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 25(11), 652–660. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2017.1378644>

Zielinski, J. M., & Kettle, L. (2013). Physical Characterization: Surface Area and Porosity. *No. April, April*, 1–7. [https://doi.org/Intertek Chemicals & Pharmaceuticals](https://doi.org/Intertek%20Chemicals%20&%20Pharmaceuticals), Allentown, USA

