



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis de nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO y sus
caracterizaciones para aplicaciones fotocatalíticas

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Ángel Octavio Parada Flores

Asesorado por

Dr. Umapada Pal

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando

Puebla Pue.
Abril de 2022



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas

Síntesis de nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO y sus
caracterizaciones para aplicaciones fotocatalíticas

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

LICENCIADO EN FÍSICA

por

Ángel Octavio Parada Flores

Asesorado por

Dr. Umapada Pal

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando

Puebla Pue.
Abril de 2022

Título: Síntesis de nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO y sus caracterizaciones para aplicaciones fotocatalíticas

Estudiante: ÁNGEL OCTAVIO PARADA FLORES

COMITÉ

Dra. Claudia Oliva Mendoza Barrera
Presidente

Dr. Severino Muñoz Aguirre
Secretario

Dr. Miller Toledo Solano
Vocal

Dr. Jorge Velázquez Castro
Vocal

Dr. Umapada Pal
Asesor

Agradecimientos

Al Dr. Umapada Pal, por su compromiso y dedicación en mi asesoramiento para la realización de este trabajo. Siendo siempre atento y cuidadoso con los detalles. Además de haberme colaborado con los medios para el desarrollo de esta tesis en un contexto de confinamiento mundial que lo dificultaba enormemente.

A la Dra. Martha Alicia Palomino Ovando, por acceder a formar parte de la realización de este trabajo. Brindándome conocimiento y nuevas perspectivas, siempre con un trato agradable. Así como esforzarse en darme seguimiento mientras se encargaba de la gestión directiva de la facultad donde cursé mis estudios.

Al grupo de investigación del Dr. Umapada Pal por la ayuda brindada. Especialmente al M. C. Francisco Cansino Gordillo por su atención tanto dentro como fuera del laboratorio.

A mis padres por haberme dado las herramientas necesarias para llegar hasta este punto de mi trayectoria académica, por todos los sacrificios que ha significado para ellos procurar mi realización en cada aspecto de mi vida, por siempre esforzarse en sacar el mayor provecho de sus experiencias para guiarme y sobretodo por su amor incondicional. Especialmente agradezco a mi padre Gustavo Parada por su desvelo para que yo cumpliera mis proyectos, por reconocer mis capacidades y por esperar grandes cosas de mí; a mi madre Leticia Flores por su escucha atenta, su confianza en mis éxitos y su paciencia en mis momentos de confusión.

A mis hermanos, Armando Parada y Rosario Parada, por su cuidado afectuoso a lo largo de toda mi vida, por siempre tratar de entenderme, por todos sus consejos y porque cada que pueden me demuestran que siempre podré contar con ellos.

A mis mejores amigos, Isabel Martínez y Jorge Saldaña, por ser mis confidentes y muchas veces mi voz de la razón, y por haberme acompañado todos estos años sin importar si los momentos que pasábamos eran buenos o malos. Ellos le dan sentido a la frase “los amigos son hermanos que se eligen”.

A mis amigos de la facultad: Melissa Ledesma, por hacer llevaderos los momentos difíciles en esta etapa de mi vida y ayudarme a darle una nueva perspectiva a mi crecimiento personal; Ana Fernanda Hernández, por su solidaridad tan admirable, y demostrarme que siempre puedes elegir ser amable y atento en cualquier situación; y a Emmanuel Rosas, quien es un ejemplo de dedicación para mí, por su enorme afabilidad y apoyo.

Al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas” de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP) por facilitar las infraestructuras que fueron utilizados para el crecimiento y la caracterización de las muestras analizadas en este trabajo. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) mediante el proyecto #CB-A1-S-26720, por el apoyo financiero en la adquisición de los materiales necesarios para llevar a cabo esta investigación.

Índice general

Resumen	IX
Antecedentes	XI
Objetivos	XV
1. Introducción	1
1.1. Propiedades del TiO ₂	1
1.2. Propiedades del GO	3
1.3. Nanocompuestos de TiO ₂ /GO	6
2. Parte Experimental	9
2.1. Síntesis	9
2.1.1. Fabricación de r-TiO ₂	9
2.1.2. Preparación de GO	9
2.1.3. Síntesis de nanocompuestos de r-TiO ₂ /r-GO	10
2.2. Técnicas de caracterización	11
2.2.1. Espectroscopia Raman	11
2.2.2. Espectroscopia por difracción de rayos X	14
2.2.3. Microscopia electrónica de barrido	16
2.2.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	19
3. Resultados y Discusión	23
3.1. Caracterización estructural de los nanocompuestos de r-TiO ₂ /r-GO por espectroscopia de difracción de rayos X	24
3.2. Caracterización estructural de los nanocompuestos de r-TiO ₂ /r-GO por espectroscopia Raman	25
3.3. Caracterización óptica de los nanocompuestos de r-TiO ₂ /r-GO por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis	27
3.4. Caracterización morfológica de los nanocompuestos de r-TiO ₂ /r-GO por microscopia electrónica de barrido	29
4. Conclusiones	31
Apéndice A.	33
Apéndice B.	37
Bibliografía	39

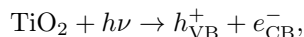
Resumen

El dióxido de titanio (TiO_2) es un óxido metálico semiconductor que ha sido estudiado ampliamente para aplicaciones fotocatalíticas. Sin embargo, a pesar de su buen desempeño, se han encontrado algunos obstáculos para su uso como fotocatalizador, tales como una banda prohibida ancha y la rápida dinámica de recombinación de sus portadores de carga (electrones y huecos). En la búsqueda de estrategias para superar estas deficiencias, la reducción de TiO_2 ha demostrado ser una excelente técnica para reducir su banda prohibida. Por otra parte el grafeno es bien conocido por sus sorprendentes propiedades eléctricas, y los nanocompuestos hechos de $\text{TiO}_2/\text{r-GO}$ han mostrado un aumento en la eficacia del transporte de carga y una disminución de la tasa de recombinación. El presente trabajo tiene como objetivo la fabricación de nanopartículas de dióxido de titanio reducido (r-TiO_2) con óxido de grafeno reducido (r-GO) por medio de tratamiento hidrotérmico, así como la evaluación de sus propiedades físico-químicas mediante difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia Raman y espectroscopia de reflectancia difusa.

Antecedentes

La fotocatalisis es un proceso que ya aparecía en algunos trabajos científicos por el año 1911; el interés en este proceso varió de manera esporádica durante los años siguientes: en 1929 se identificó la influencia de la fase rutilo del dióxido de titanio (TiO_2) en el deterioro inducido por luz de pinturas y telas; más tarde, en 1938, se estudió por primera vez la capacidad del TiO_2 como fotosensibilizador en el blanqueamiento de tintes en presencia de oxígeno. Aún con el conocimiento de estos resultados, no fue hasta después de 1972 —con un reporte elaborado por Fujishima y Honda acerca de la fotólisis del agua, usando un electrodo de rutilo expuesto a radiación cercana a la UV— que el interés por la fotocatalisis creció de manera exponencial. Y se consolidó el predominio del TiO_2 de entre todos los materiales fotoactivos debido a su alta eficiencia fotocatalítica, alta estabilidad y bajo costo; además, no sufre algún cambio en sí mismo después de las fotoreacciones que induce [1,2].

En la fotocatalisis, los fotones que inciden con energía mayor que la energía de banda prohibida del semiconductor excitan los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción (e_{CB}^-); generando huecos de cargas positivas en la banda de valencia (h_{VB}^+) [3,4]. En el caso del TiO_2 el fenómeno de absorción de un fotón por el TiO_2 se puede describir como:



donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia del fotón. Los electrones libres en la banda de conducción son buenos agentes de reducción, mientras que los huecos resultantes en la banda de valencia son fuertes agentes oxidantes; y ambos pueden participar en reacciones redox [3].

Los crecientes estudios sobre el TiO_2 —que siguieron del trabajo de Fujishima y Honda— han demostrado que los extremos de sus bandas electrónicas, de valencia y de conducción, abarcan los potenciales redox de muchas transformaciones químicas sostenibles [10]. Aún así, el TiO_2 adolece de limitaciones que merman su eficiencia en aplicaciones fotocatalíticas: (i) una alta tasa de recombinación de los portadores de carga fotogenerados (recombinación de pares electrón-hueco); y (ii) un valor grande de banda prohibida, puesto que sólo puede ser activado tras la irradiación de fotones cuya longitud de onda esté en el rango UV (la cuál sólo compone un 4-5% del espectro solar total) [3,4]. Las nanopartículas de TiO_2 también sufren de agregación y aglomeración, lo que afecta tanto su fotoactividad como su capacidad para absorber la luz [3].

Varias estrategias han sido empleadas con el objetivo de mitigar las limitaciones del TiO_2 y mejorar su actividad fotocatalítica. Por ejemplo, en el año 2011, Mao et al. [5] reportaron que la reducción de TiO_2 —mediante hidrogenación— mejora su actividad fotocatalítica y absorción en el rango visible [6–9]. Si bien es cierto que, por lo general, el TiO_2 es deficiente en oxígeno (es decir, es un semiconductor de tipo n); cuando es recocido a ultra vacío pierde algunos átomos puente de oxígeno, aumentando la deficiencia de oxígeno en un porcentaje considerable [10].

Dependiendo las condiciones en las que se dé este proceso, el TiO_2 adquiere un color diferente (gris, azul, café o negro); presentando diferentes propiedades químicas y propiedades físicas. En el trabajo de Mao et al., después de obtener TiO_2 negro —tras someter a la anatasa estequiométrica a un tratamiento térmico, a 200 °C bajo alta presión de H_2 , durante varios días y decorarla con Pt—, se reportó una reducción de su banda prohibida y una mejora impresionante en su actividad

fotocatalítica [6, 8, 9]. De hecho, tal cómo se ve en la Figura 2, las nanoestructuras de TiO_2 negro tienen el potencial de absorber totalmente el espectro solar visible [11].

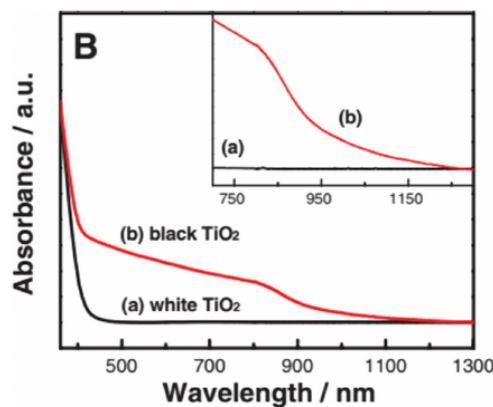


Figura 1: Espectro de absorción de (a) TiO_2 blanco y (b) TiO_2 negro [5].

El hallazgo de Mao et al. sentó la base de una cantidad considerable de trabajos de seguimiento [7]. Aunque a la fecha la hidrogenación es el método más ampliamente utilizado para la preparación de TiO_2 reducido [10], existen otros métodos químicos prometedores que también dan lugar a la reducción del TiO_2 ; tales como tratamiento con argón, tratamiento por plasma o reducción con borohidruro de sodio (NaBH_4) [7–12].

Los compuestos de TiO_2 también se han convertido en una alternativa muy atractiva; ya que no sólo reportan una mejor actividad fotocatalítica con respecto al TiO_2 prístino, sino que presentan otros beneficios: la estabilización de nanopartículas frente a sinterización o agregación, y la capacidad de ajustar sus propiedades de superficie [13]. Especialmente los compuestos de TiO_2 con materiales de carbono han proporcionado una mayor actividad fotocatalítica y estabilidad bajo irradiación UV (esto principalmente porque el carbono, presente en el material, puede promover eficazmente la separación de electrones y huecos fotogenerados; actuando como una trampa de electrones) [13]. En particular, el diseño y la preparación de compuestos a base de grafeno (G) han atraído la atención por sus resultados fotocatalíticos [3, 14].

El grafeno es un material, dos dimensional (2D), constituido por una única capa de carbono empaquetada en una red hexagonal; es un conductor delgado, mecánicamente muy fuerte, transparente y flexible. Su conductividad se puede modificar en un amplio rango, ya sea por dopaje químico o por un campo eléctrico, y su movilidad eléctrica es muy alta [15]. Por lo tanto, es un material con una serie de propiedades que lo hacen atractivo para diversas aplicaciones; entre ellas la fotocatalisis [14, 15]. Sin embargo, para aplicaciones prácticas, el óxido de grafeno (GO) es mucho más conveniente que el G; debido a que es capaz de formar dispersiones estables tanto en agua como en algunos solventes orgánicos [16]. Además, el GO es susceptible de funcionalización adicional y puede ser fácilmente reducido a un material conductor similar al grafeno [por ejemplo: óxido de grafeno reducido (r-GO) o grafeno modificado químicamente] [17]. De hecho, el GO posee propiedades únicas que no son vistas en el G debido a la existencia de varios grupos funcionales oxigenados en su superficie; estas propiedades facilitan la adsorción de estructuras moleculares (como tintes orgánicos) en su superficie, permitiendo un mejor control del tamaño y forma de las estructuras compuestas. Asimismo, el costo promedio de producción del GO es menor en comparación con el del G y otros varios nanomateriales [14].

El uso del GO, para la formación de nanocompuestos con óxidos metálicos, ha sido explorado ampliamente; con el objetivo de obtener un material que combine las propiedades del GO, y las características de las nanopartículas individuales de los óxidos metálicos [18]. En efecto, los nanocompuestos de TiO_2/GO han reportado una disminución en la resistencia del transporte de

carga; y en la recombinación de los portadores fotogenerados [16]. Así mismo, han reportado una reducción en el valor de la banda prohibida con respecto al valor de la anatasa; permitiendo que estos materiales absorban fotones en el espectro visible y, aún siendo efectivos, en el UV. Adicionalmente, el óxido de grafeno tiene la capacidad de adsorber contaminantes y mantenerlos cerca de los centros fotocatalíticos de TiO_2 [16, 18, 19]. Los compuestos de TiO_2/G y TiO_2/GO presentan ventajas como un incremento en el área de superficie, una mayor capacidad de adsorción de moléculas orgánicas en su superficie y una mayor fotoestabilidad [14].

La reducción del TiO_2 ha demostrado ser una técnica eficaz en la disminución de su banda prohibida, pero todavía es incapaz de reducir la tasa relativamente grande de combinación de sus portadores de carga [6, 20]; por lo que se piensa que los materiales compuestos de r- TiO_2 con r-GO podrían superar, sin problema alguno, las limitaciones mencionadas anteriormente: permitiendo extender la banda prohibida hacia el espectro visible y, al mismo tiempo, promover eficazmente el transporte de los fotoelectrones generados y evitar la recombinación de cargas.

Objetivos

Objetivo general

Sintetizar y estudiar las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO.

Objetivos específicos

1. Preparación de nanopartículas de TiO₂ reducido (r-TiO₂).
2. Preparación de GO.
3. Fabricación de nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO por medio de tratamiento hidrotermal.
4. Evaluación de las propiedades estructurales, morfológicas y ópticas de los nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO; por medio de difracción de rayos X (XRD, por sus siglas en inglés: *X-ray diffraction*), espectroscopia Raman, espectroscopia de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés: *Diffuse Reflectance Spectroscopy*) y microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés: *Scanning Electron Microscopy*).

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se describen, de manera general, las propiedades físicas y químicas del TiO_2 y del GO. En particular se mencionan aquellas características que influyen en el desempeño del TiO_2 y sus compuestos con GO en las reacciones fotocatalíticas. Por último, con el objetivo de dar un panorama del comportamiento esperado de los productos a sintetizar en este trabajo, se retoman los datos obtenidos en trabajos previos sobre la elaboración de materiales nanocompuestos de TiO_2/GO .

Un compuesto es un material multifásico artificial, en el que las fases constituyentes deben ser químicamente diferentes y estar separadas por una interfaz distinta. Muchos materiales compuestos se componen de solo dos fases: la matriz que es continua y rodea a la otra fase, denominada fase dispersa [21]. El objetivo de los compuestos es alcanzar combinaciones no usuales de densidad, dureza, conductividad, etc. Se le llama nanocompuesto a aquel en el que al menos una de las tres dimensiones de la fase dispersa se encuentra a escala nanométrica [22, 23].

1.1. Propiedades del TiO_2

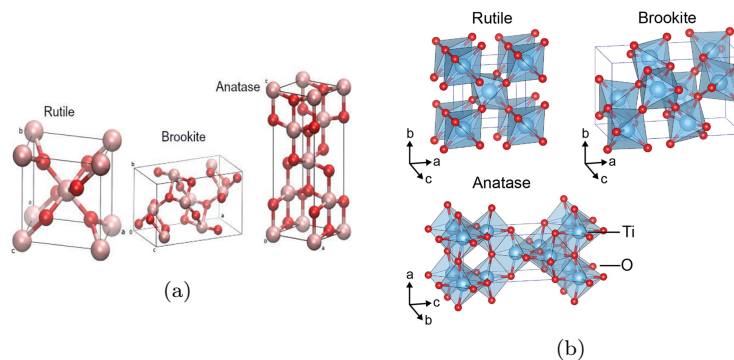


Figura 1.1: (a) Estructura cristalina de las diferentes fases del TiO_2 [24]. (b) Representación de las fases del TiO_2 como cadenas del octaedro TiO_6 [25].

TiO_2 tiene tres polimorfos principales: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y brookita (ortorrómbico) [3]. Los primeros dos pudiéndose encontrar fácilmente en la naturaleza, mientras que el último solamente es obtenido mediante síntesis química [19]. Sus estructuras pueden describirse en términos del octaedro TiO_6 , formado por un ion Ti^{4+} en el centro y seis iones O^{2-} como vértices, el

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. PROPIEDADES DEL TiO_2

cual existe de manera deformada y en una configuración más o menos tortuosa dentro de ellas; su apilamiento provoca átomos de oxígeno triplemente coordinados [26, 27]. Cada polimorfo se forma uniendo cadenas de octaedros TiO_6 distorsionados, los cuales comparten vértices y aristas de diferentes maneras. El número de aristas compartidas permite predecir aproximadamente la secuencia de energías de la estructura: conforme el número de aristas compartidas en un sólo octaedro aumenta, las distancias Ti–Ti disminuyen y, por lo tanto, la energía de la estructura aumenta. Por ejemplo, la relación de los polimorfos del TiO_2 de acuerdo a su estabilidad de fase es: rutilo > brookita > anatasa; el número de aristas compartidas por octaedro en cada polimorfo son 2, 3 y 4, respectivamente [28, 29].

Tanto la anatasa como el rutilo tienen una estructura tetragonal y en ambas las dos distancias apicales de Ti–O son más largas que los cuatro enlaces Ti–O ecuatoriales [27, 30]. Sin embargo, la distorsión del octaedro es ligeramente mayor para la anatasa [30, 31]. Por otra parte, todos los seis enlaces Ti–O en la brookita son diferentes [32]. El volumen de celda unitaria en la brookita es mayor que el de la anatasa y el rutilo; la primera tiene ocho átomos por celda, mientras que los últimos tienen cuatro y dos respectivamente [31]. Las diferencias en las estructuras de sus redes les confieren de densidades de masa y estructuras de bandas electrónicas diferentes entre sí [27].

El principal mecanismo de absorción óptica en semiconductores puros es mediante las transiciones directas de electrones entre sus bandas. Los nanomateriales de TiO_2 usualmente tienen bandas electrónicas mayores a 3.0 eV con una gran absorción en la región UV [33]. Se ha observado que la recombinación de los portadores de carga fotogenerados tanto en la brookita y el rutilo sólo emite un fotón, mientras que para la anatasa este proceso es asistido por un fonón. Esto permite asumir que la banda electrónica para los primeros dos es directa, mientras que para la anatasa es indirecta [34, 35]. Sin embargo, otros factores como el tamaño cristalino o la presencia de dopantes pueden afectar el tipo de transición, por lo que hay varios reportes en conflicto. En cualquier caso, los semiconductores indirectos presentan baja absorción de fotones y, por consecuencia, se requiere una mayor masa del sólido para lograr el mismo rendimiento en alguna reacción [30].

Los valores de ancho de banda que reportan las diferentes fases de TiO_2 son: 3.0 eV (rutilo), 3.11 eV (brookita) y 3.2 eV (anatasa) [26, 30]. La posición de los niveles de energía del semiconductor determina el potencial químico de los portadores de carga fotogenerados. Una de las ventajas del TiO_2 es que su estructura electrónica es tal que el fondo de su banda de conducción es más negativo que el potencial de reducción de H^+/H_2 , mientras que el nivel más alto de la banda de valencia es más positivo que el potencial de oxidación de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$. Por lo que permite simultáneamente tanto la oxidación del hidrógeno como la reducción del oxígeno. Además muestra gran estabilidad en suspensiones acuosas incluso a valores extremos de pH [30].

La presencia de una pequeña cantidad de vacancias de oxígeno (V_O) que se compensan con la presencia de centros de Ti^{3+} , hacen que el TiO_2 sea catalogado como un semiconductor de tipo n [30]. La banda de valencia del TiO_2 está compuesta por estados con hibridación O-2p y orbitales Ti-3d, lo que indica fuertes hibridaciones p-d entre ambos tipos de orbitales que dan lugar a estados enlazados en esta región que amplían las bandas de valencia y favorecen la transferencia de huecos fotogenerados. Mientras que la banda de conducción tiene principalmente estados Ti-3d con algunos estados O-2p y Ti-3p, lo que también ocasiona una fuerte hibridación entre ambos que resulta en estados antienlazantes [34, 36].

El rutilo es la fase principal y más estable, tanto química como termodinámicamente a todas las temperaturas y presiones inferiores a 60 kPa. La anatasa y la brookita son fases metaestables del TiO_2 debido a las diferencias tan pequeñas de la energía libre de Gibbs entre las tres fases (4-20 kJ/mol), pudiéndose transformar irreversiblemente en rutilo mediante calcinación (generalmente entre los 600-700 °C) [3, 30, 37, 38]. Aunque esta estabilidad es relativa y depende principalmente del tamaño de partícula, siendo el rutilo la forma más estable termodinámicamente del TiO_2 bulto [28]. Por otro lado, la anatasa es la más estable en tamaños menores a 14 nm [39].

La brookita presenta dificultad en su síntesis y por ello ha sido raramente estudiada a diferencia de la anatasa y el rutilo [19, 40]. Aunque es cierto que la anatasa tiene menor capacidad que el rutilo para absorber la luz solar (pues la anatasa absorbe longitudes de onda $\lambda \leq 387$ nm [4, 40],

mientras que el rutilo $\lambda \leq 415$ nm [2, 41]), su actividad fotocatalítica es mucho mejor. Esto se atribuye a una mayor densidad de estados localizados y al hecho de que la superficie de la anatasa tiene una capacidad de adsorción más fuerte para H_2O , O_2 y OH ; además, esta generalmente exhibe un tamaño de grano más pequeño y un área de superficie específica más grande en su proceso de cristalización [26, 34, 38]. También resulta destacable agregar que el tiempo de vida de los portadores de carga fotogenerados en la anatasa es mayor que en el rutilo por un orden de magnitud, lo que aumenta sus posibilidades de participar en reacciones químicas superficiales. Más aún, su estructura electrónica y la masa efectiva de los portadores tienen una significativa influencia en la transferencia, separación y movilidad de los pares fotogenerados [34]. Por lo que generalmente se concluye que la anatasa es el mejor candidato para aplicaciones fotocatalíticas, considerándosele la fase más altamente fotoactiva del TiO_2 [19, 40].

La actividad fotocatalítica del TiO_2 depende principalmente de su estructura cristalina, forma, tamaño de partícula y área superficial [36]. La recombinación de cargas, por ejemplo, puede ocurrir tanto en la superficie como en el bulto, el hecho de que los huecos y los electrones coexistan en una misma partícula aumenta su probabilidad de recombinación; la cual también puede ser facilitada por defectos, impurezas, o cualquier imperfección en la superficie o bulto que introduzca imperfecciones en el cristal [3, 4].

Métodos que incluyen la formación de heterouniones, dopaje con iones y nanocristales han demostrado reducir esta recombinación [42]. El ejemplo más conocido de fases mixtas que tienden a exhibir una gran actividad fotocatalítica es Degussa P25, que es una mezcla de $\sim 70\%$ anatasa y $\sim 30\%$ rutilo. No se tiene muy clara la razón detrás de esto, pero varias explicaciones coinciden en que el efecto sinérgico entre ambas fases se puede deber a que el rutilo actúa como un sumidero de los electrones fotogenerados en la banda de conducción de la anatasa, esto debido a que el borde de la banda de conducción de la anatasa está encima de la del rutilo. Por lo tanto, esta estructura bifásica ubicaría al electrón y al hueco en diferentes fases cristalinas. [4, 41, 43, 44].

Por otra parte, la introducción de V_{O} puede influir significativamente en el comportamiento fotocatalítico del TiO_2 , al dar como resultado la formación de electrones desapareados o centros de Ti^{3+} , que actúan como donantes de electrones. La reducción química está asociada con un cambio en el estado de oxidación del Ti^{4+} con la formación de especies de Ti^{3+} , como resultado se forma un nivel ocupado de electrones por debajo de la banda de conducción. Los electrones se excitarían desde estos niveles recién generados hacia la banda de conducción del TiO_2 , reduciendo la brecha de banda e incluso permitiendo la fotoactividad bajo luz visible. Se han creado vacancias de oxígeno recociendo TiO_2 en hidrógeno, argón o en vacío [12, 31, 45]. Además, estas vacancias de oxígeno en el TiO_2 actúan como centros de color; tiéndolo amarillo, gris, azul o incluso negro. En general, un incremento en el nivel de reducción permite una mayor densidad de defectos y polvos de TiO_2 más oscuros [6, 31].

1.2. Propiedades del GO

El carbono tiene una particularidad que puede verse manifestada en la multitud de alótropos que derivan de él, pues la disposición de sus átomos en los materiales que conforma les confiere de propiedades muy diferentes entre sí. [46, 47] Por ejemplo, la composición de los dos alótropos naturales del carbono: diamante y grafito, consiste en redes extendidas con hibridación sp^3 y sp^2 , respectivamente. Es bien sabido que el diamante es duro y transparente, mientras que el grafito es suave y de color negro. [47, 48]

Estos átomos existen en tres estados correspondientes a la hibridación sp^3 , sp^2 y sp de sus orbitales de valencia. Cada estado de valencia pertenece a un arquetipo distinto: el tipo de hibridación sp^3 corresponde a un polímero espacial (3D-), el tipo de hibridación sp^2 corresponde a un polímero plano (2D-) y el tipo de hibridación sp corresponde a un polímero de carbono similar a una cadena lineal (1D-) [49]. También existen muchos materiales que consisten en átomos de carbono en varios estados de hibridación diferentes; no solo en sp , sp^2 y sp^3 , sino también en estados con grados

intermedios de hibridación sp^m ($1 < m < 3$, $m \neq 2$) [50]; o en formas mixtas cuyos átomos están dispuestos, de manera casi aleatoria, en diferentes estados de hibridación ($sp^3 + sp^2 + sp$) [49].

El grafeno es un material que fue estudiado de manera teórica por P. R. Wallace en 1947, quién lo consideró inestable e imposible de producir [15,51,52], y descubierto en 2004 por K. Novoselov et al. [52–54] Consiste en una disposición bidimensional de átomos de carbono, con enlaces regulares sp^2 , densamente empaquetados en un patrón planar. Ha mostrado ser un material cuya conductividad térmica y rigidez es extremadamente alta; siendo además mecánicamente fuerte, contando con una alta movilidad eléctrica y una conductividad eléctrica modificable (ya sea por dopaje químico o por un campo eléctrico) [15,55,56]. Puede ser considerado el bloque de construcción de todos los materiales grafiticos (es decir, aquellos con enlaces sp^2); tal como se ve en la Figura 1.2 puede envolverse en fullerenos (0D), enrollarse en nanotubos (1D) o apilarse en grafito (3D) [53].

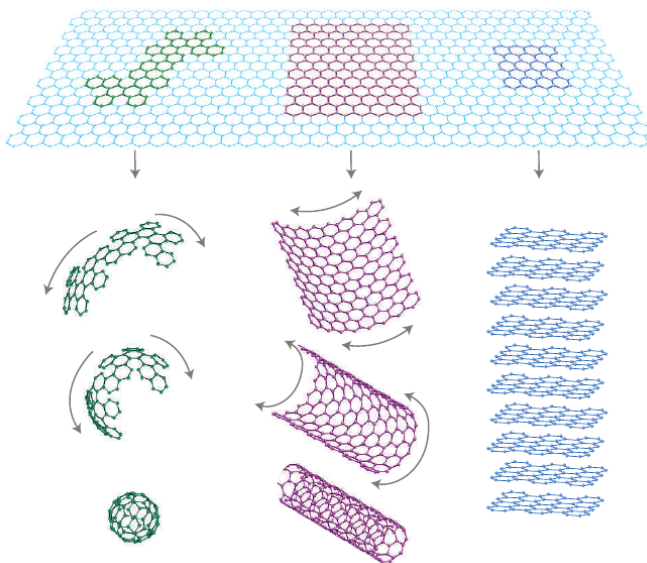


Figura 1.2: Representación gráfica de la derivación de fullereno, nanotubos y grafito a partir del grafeno [53].

Uno de los más grandes retos en la investigación del grafeno es su producción a gran escala, una de las estrategias que se han introducido para tratar de mitigar esta dificultad es la reducción química del óxido de grafeno [57]. El óxido de grafeno (GO) es un material bidimensional que se deriva del grafeno mediante la introducción de varios grupos funcionales oxidantes. Los grupos funcionales están unidos covalentemente a los átomos de carbono, llevándolos a un estado de hibridación sp^3 . En un GO típico, el número de átomos de carbono unidos a estos grupos excede el número de átomos de carbono intactos con hibridación sp^2 [58,59]. Así como las capas apiladas de G forman grafito, las capas apiladas de GO forman óxido de grafito [60,61].

La estructura química precisa del GO sigue siendo controvertida y ha sido objeto de numerosos debates. Esto es de esperar debido a que las diferencias en los materiales de partida para su obtención (principalmente la fuente de grafito), o el protocolo de oxidación, conllevan a variaciones en el grado de oxidación. Estas variaciones pueden causar alteraciones sustanciales en la estructura y las propiedades del material [62,63].

Aún así, la propuesta de Lerf et al. [64] ha sido la más ampliamente aceptada (Figura 1.3). Este modelo propone que hay dos tipos de regiones: un tipo son regiones aromáticas con anillos de benceno sin oxidar; y el otro tipo son regiones con anillos alifáticos de seis miembros que contienen dobles enlaces, y grupos epóxido e hidroxilo de manera aleatoria en los planos basales [57,61,64,65].

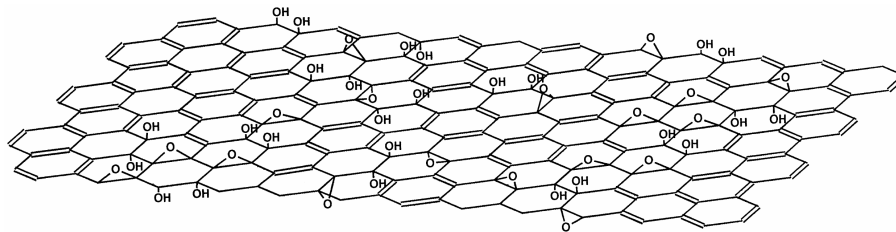


Figura 1.3: Estructura del GO [64].

Las propiedades tan sorprendentes del grafeno se deben a su ordenamiento atómico, como consecuencia, las propiedades del GO están extremadamente lejos de las del G aunque ambos sean materiales de carbono bidimensionales: no absorbe la luz visible, tiene una conductancia eléctrica muy baja en comparación y demuestra una actividad química significativamente mayor [58].

GO es bastante reactivo debido a que los grupos en su superficie actúan como sitios activos. Teniendo esto en cuenta, el potencial catalítico de GO es mucho mayor que el del G [65]. Además, se ha encontrado que su oxidación controlada provee una forma de controlar sus propiedades mecánicas y electrónicas; incluyendo la posibilidad de acceder al grafeno (cuyo ancho de banda prohibida es nulo) mediante la eliminación completa de sus enlaces C–O [66]. Más aún, debido a que la conductividad eléctrica se puede recuperar restaurando la red π , una de las reacciones más importantes del óxido de grafeno es su reducción —pudiendo ser fácilmente conducida a materiales similares al grafeno tales como óxido de grafeno reducido (r-GO) o grafeno modificado químicamente— [17, 63]. Los grupos funcionales residuales y los defectos alteran drásticamente la estructura del plano de carbono, por lo que es importante aclarar que no es apropiado referirse al r-GO simplemente como G ya que sus propiedades son sustancialmente diferentes [67].

Si bien es cierto que el área superficial del GO debe depender tanto de su grado de oxidación como del nivel de agregación, le ha sido calculado un máximo teórico de $890 \text{ m}^2/\text{g}$ mientras que ha reportado un valor en soluciones acuosas de $736.6 \text{ m}^2/\text{g}$ [68]. El material reducido ha sido capaz de reportar valores de hasta $2400 \text{ m}^2/\text{g}$ [69]. Es importante mencionar que el área superficial específica teórica del grafeno es de $2630 \text{ m}^2/\text{g}$ [70, 71], esta cantidad de superficie específica es la que justo le provee de un gran área para la carga de grupos funcionales [72].

La conductividad eléctrica del G es del orden 10^6 S/m [73, 74] y se debe principalmente a las conexiones conjugadas de largo alcance de su red grafitica, el GO considerado un material aislante porque su funcionalización rompe esta estructura conjugada y localiza los electrones π , resultando en una reducción tanto de la movilidad como de la concentración de cargas. De manera que la conductividad es bloqueada por la ausencia de vías de filtración entre los grupos de carbono sp^2 para permitir que se produzca el transporte de portadores clásico [63, 66, 67]. La conductividad eléctrica del GO se deteriora hasta alcanzar valores entre $10^3 \text{ } \Omega \text{ cm}$ y $10^7 \text{ } \Omega \text{ cm}$ dependiendo la cantidad de grupos funcionales [75]. Por otra parte, el r-GO ha reportado una conductividad eléctrica de 5880 S/m [69].

El nivel de oxidación del GO puede alterar su ancho de banda prohibida. Por ejemplo, Jeong et al. [76] reportaron un incremento en el ancho de banda de 1.5 eV a 2.4 eV conforme se aumentaba el tiempo de oxidación. Por su parte, Guo et al. [77] observaron que el ancho de banda fue disminuyendo de 2.4 eV a 0.9 eV a medida que se aumentaba el nivel de reducción del GO. Estos resultados concuerdan con el hecho de que la formación de brechas de banda generalmente depende de los defectos en el material; GO tiene muchos defectos de oxígeno naturalmente.

La existencia de grupos funcionales en el GO y r-GO hace que sean sencillos de componer con otros nanomateriales tales como nanopartículas, nanotubos de carbón y polímeros conductores [78]. Y en comparación con el G; el GO tiene las ventajas de un bajo costo de producción, una producción a gran escala y un procesamiento sencillo [79]. De hecho, el GO es más conveniente para aplicaciones tecnológicas porque forma dispersiones estables en agua y ciertos disolventes orgánicos [16].

1.3. Nanocompuestos de TiO₂/GO

Las excepcionales propiedades del grafeno han generado un gran interés en la síntesis de materiales nanocompuestos grafeno/semiconductor. El principal motivo de esto es la formación de materiales con propiedades superiores que resulten de la combinación de las características del grafeno y del semiconductor en cuestión [80]. Sin embargo, el uso del grafeno como precursor para la síntesis de nanocompuestos con TiO₂ es complicada debido a la ausencia de grupos reactivos funcionales; por lo que el uso del GO o del r-GO es más apropiado [81]. La adición de grupos funcionales en el grafeno puede emplearse como una excelente cadena principal para soportar nanopartículas. La incorporación de TiO₂ sobre láminas de GO dispersado homogéneamente puede proporcionar más sitios activos [82].

De acuerdo a lo que ya fue mencionado, las aplicaciones prácticas del TiO₂ prístino se ven obstaculizadas por su amplia brecha de banda, la rápida recombinación de sus pares de carga y la baja tasa de transferencia de electrones. Se ha reportado que el TiO₂ reducido, que contiene defectos (Ti³⁺ o V_O), es una forma efectiva de inducir la absorción de luz visible [82]. Cheng et al. [5] mencionaron que el TiO₂ negro producido mediante hidrogenación redujo su banda prohibida a ~ 1.54 eV (806.8 nm). No obstante, las especies Ti³⁺ y los defectos de oxígeno en la superficie no son lo suficientemente estables en el aire; ya que los iones Ti³⁺ superficiales se oxidan fácilmente [82].

En el caso de los fotocatalizadores compuestos de grafeno, los efectos sinérgicos en la interfaz de los dos materiales dan como resultado un rendimiento fotocatalítico superior [20]. Particularmente para los materiales compuestos de TiO₂ y grafeno, esta mejora en la actividad fotocatalítica se atribuye a (1) la mejora del área superficial de TiO₂ debido a su interacción con la estructura bidimensional del G y GO; (2) la mejora de la adsorción de contaminantes aromáticos debido a sus fuertes interacciones π - π con la red aromática de G y GO; y (3) la disminución de la tasa de recombinación entre los pares de carga fotogenerados debido a la conductividad electrónica del G y GO, actuando como un sumidero de electrones para los electrones fotogenerados en la superficie del TiO₂ [14].

Una de las posibles razones detrás de la reducción de la recombinación de los portadores de carga y la alta eficiencia de fotoconversión es la creación de un canal transportador de electrones entre el grafeno y las nanopartículas de TiO₂ [82]. Muchos estudios indicaron que el estrecho contacto entre el grafeno y el TiO₂ podría facilitar significativamente este proceso [20]. El grafeno ofrecería una forma efectiva de aceptar electrones fotoinducidos de la banda de conducción del TiO₂ y prolongar la vida útil de los portadores de carga. Además, (debido a su gran área superficial) las láminas de grafeno no solo permitirían que los nanocristales de TiO₂ se dispersen bien en su superficie; sino que también facilitarían la adsorción de contaminantes orgánicos [83].

Wang et al. [84] propusieron que el r-GO actúa de manera similar a un fotosintetizador orgánico, al proporcionar electrones fotoexcitados adicionales a la banda de conducción de las partículas de TiO₂; extendiendo la reactividad del semiconductor al rango visible. Ibrayev et al. [16] reportaron un descenso en el ancho de banda prohibida a 2.55 eV en su nanocompuesto de TiO₂/GO.

Naknikham [19] estudió la actividad fotocatalítica de estos compuestos en función de los siguientes parámetros de síntesis:

- (I) Cantidad de carga de GO: una carga de GO mayor al 0.2%wt resultaba en una actividad fotocatalítica más baja que el TiO₂ prístino, mientras que lo contrario para cargas menores a 0.2%wt.
- (II) Fracción de fase anatasa: la actividad fotocatalítica del nanocompuesto aumento con la cantidad de anatasa presente en él.
- (III) Enlaces en la interfaz: la presencia de enlaces Ti-O-C y Ti-C en la interfaz de ambos materiales mejora la transferencia de electrones y pueden estrechar el ancho de banda prohibida de los nanocompuestos.

- (IV) Grado de reducción de GO: un mayor grado de reducción mejora la actividad fotocatalítica, ya que la reducción de grupos funcionales oxidantes promueve la transferencia de electrones desde el centro fotocatalítico de TiO₂ al r-GO.

En concordancia con esto, Stengl et al. [18] reportaron un descenso en el ancho de banda prohibida a valores < 2.5 eV, observando que este valor aumentaba conforme aumentaba el nivel del GO en el nanocompuesto. La superficie específica también decrece con el aumento de contenido de GO, pero los valores presentados (80-100 m²/g) son más grandes que el del TiO₂ Degussa P25. La reducción del ancho de banda se asocia con la formación de enlaces Ti–O–C en su interfaz. Por su parte, Sheshmani et al. [85] observaron un valor de banda prohibida de 3.0 eV para el compuesto de GO y 2.8 eV para el de r-GO, atribuyendo ambas disminuciones a la formación de enlaces químicos Ti-O-C. Pastrana-Martínez et al. [86] obtuvieron un ancho de banda de 2.95 eV y lo atribuyeron a los mismos enlaces químicos; además, sus compuestos presentaron un 100% de fase anatasa y área superficial de 117 m²/g.

También Lihua et al. [82] reportan valores de 2.10 a 2.56 eV de ancho de banda, siendo la muestra con mayor grado de reducción en el GO y mayor cantidad de enlaces Ti–C aquella que muestra una absorción de luz más amplia y la mayor conductividad. Por último, Huang et al. [87] también mencionan una mejora de la actividad fotocatalítica conforme se incrementa la carga de GO hasta cierto valor (2.5%wt). El nanocompuesto presenta un ancho de banda de 2.4 eV bajo dicha carga de GO y es atribuida a los enlaces Ti–C.

Capítulo 2

Parte Experimental

En este capítulo se procede a describir los métodos químicos usados para la reducción del TiO_2 , la preparación del r-GO y la síntesis de los compuestos nanoestructurados de r- TiO_2 /r-GO. Además, se comentan los principios físicos detrás de los métodos de caracterización usados (Raman, XRD, SEM y DRS); así como la descripción de los instrumentos utilizados y las condiciones del procedimiento.

2.1. Síntesis

Se prepararon nanocompuestos de r- TiO_2 /r-GO de diferentes cargas de GO en dos pasos: las nanopartículas de TiO_2 comerciales, Degussa P25 (Rutilo/Anatasa: 30:70, pureza: 99.9%), fueron sometidas a reducción controlada mediante una reacción en estado sólido postratamiento; y luego se adhirieron mediante tratamiento hidrotérmico a láminas presintetizadas de GO.

2.1.1. Fabricación de r- TiO_2

El procedimiento adoptado para preparar las nanopartículas reducidas de TiO_2 se basa en el trabajo publicado por Sorcar et al. [88], con algunas modificaciones: cierta cantidad del TiO_2 comercial se mezcló con un 5% en peso de borohidruro de sodio (NaBH_4 , Alfa Aesar, 98%). El polvo de TiO_2 y NaBH_4 se molieron en un mortero Agata, durante unos minutos, hasta obtener una mezcla homogénea de los compuestos. La mezcla obtenida se transfirió a un crisol de alúmina y se colocó dentro del tubo de cuarzo de un horno horizontal (Carbolite). Se eliminó el oxígeno del interior del tubo de cuarzo sellado mediante flujo de Ar durante 30 min ($200 \text{ cm}^3/\text{min}$). Luego, la muestra dentro del tubo de cuarzo se calentó a $350 \text{ }^\circ\text{C}$ (a una velocidad de calentamiento de $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) durante 30 min bajo un flujo de gas Ar. Después del tratamiento térmico, la muestra se lavó varias veces con abundante agua desionizada y etanol. La muestra se secó en un horno de vacío a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h.

2.1.2. Preparación de GO

Para la preparación del GO, se utilizó el método de Tour et al. [89] Primero, se mezclaron 3 g de polvo de grafito comercial con 18 g de permanganato de potasio (KMnO_4). Por separado, en un vaso de precipitado, se mezclaron 360 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 96%) con 40 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4 , 75%). Posteriormente la mezcla de ácidos se vertió en la mezcla de grafito y KMnO_4 , y se agitó magnéticamente. Luego se calentó a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 12 h. Se formó un agradable líquido púrpura. A continuación, la mezcla de reacción se puso en una mezcla de agua con hielo (400 ml en agua desionizada) y se le añadieron 10 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Se formó

un precipitado amarillo. El precipitado se separó por centrifugación y se lavó varias veces con una mezcla de ácido clorhídrico (HCl) y agua desionizada (en una proporción 1:9). El producto final se secó en un desecador de vacío y se conservó ahí para su uso posterior.



Figura 2.1: Síntesis de óxido de grafeno reducido por el método de Tour [89].

2.1.3. Síntesis de nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO

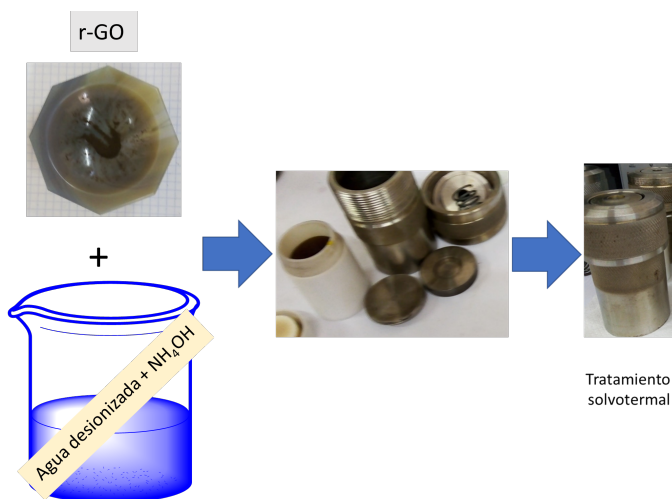


Figura 2.2: Demostración ilustrada de los pasos de preparación de los compuestos de r-TiO₂/r-GO. El porcentaje en peso de GO añadido en los compuestos fue de 0.5 %, 1.0 %, y 2.0 %.

Para la síntesis de los nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO, se dispersó una cantidad específica de r-TiO₂ y una cierta cantidad de GO en 30 ml de agua desionizada mediante agitación magnética. Se añadieron aproximadamente 338 µl de hidróxido de amonio (NH₄OH). Después de 10 min de agitación magnética, la mezcla se transfirió a un autoclave de acero inoxidable revestido de teflón y se selló herméticamente. El autoclave se colocó en un horno de gravedad y se calentó a 120 °C durante 8 h. Al enfriar, el producto se separó por centrifugación y se lavó varias veces con agua y etanol. El producto se secó a 60 °C durante 12 h. Variando la proporción de GO y r-TiO₂ en la mezcla hidrotérmica, se prepararon 3 muestras con porcentaje en peso de GO de 0.5 %, 1.0 % y 2.0 %. Las muestras compuestas se designaron como DG-5-GO-05, DG-5-GO-1 y DG-5-GO-2, respectivamente. Se reservó una muestra de r-TiO₂ sin porcentaje añadido de GO denominada DG-5.

2.2. Técnicas de caracterización

2.2.1. Espectroscopia Raman

Cuando la luz interactúa con las moléculas de algún material puede ser absorbida o dispersada. En la dispersión, la onda lumínica distorsiona la nube electrónica de la molécula y ocasiona que sus electrones se polaricen y pasen a un arreglo de mayor energía. Este arreglo (llamado **estado virtual**) es de corta duración al no ser un estado verdadero de la molécula, y en consecuencia no es estable, y el fotón es rápidamente reirradiado. Todos los estados de la molécula estática están involucrados en diferentes grados y se mezclan para formar este estado virtual. En el proceso de dispersión, la energía adicional no promueve un electrón a ningún estado excitado de la molécula estática. La radiación se dispersa en diferentes direcciones y no es absorbida por la molécula.

Existen dos tipos de dispersión: la más común ocurre cuando el estado virtual se relaja sin ningún movimiento nuclear y el fotón dispersado tiene la misma frecuencia ν_0 que el incidente, al no haber cambios apreciables en la energía se le denomina dispersión elástica (para moléculas es llamada **dispersión de Rayleigh**). En la otra, denominada dispersión inelástica (o **dispersión Raman**), los electrones interactúan con los núcleos durante la excitación —se transfiere algo de energía del fotón incidente a la molécula o de la molécula al fotón dispersado— induciendo movimiento nuclear; y haciendo que la frecuencia del fotón dispersado difiera del fotón incidente en una unidad de vibración ν_m . La dispersión Raman es un evento raro que involucra a uno en 10^6 - 10^8 fotones.

Si la molécula está inicialmente en el estado basal (fundamental), el fotón dispersado desde el estado virtual tiene una energía menor por la cantidad transferida a los núcleos ($\nu_0 - \nu_m$) y la molécula comienza a vibrar. Aunque el estado virtual es de muy corta duración, la energía ha sido transferida para que el movimiento nuclear continúe después de que los electrones regresen a su estado de equilibrio. Esta es la **dispersión Raman Stokes**. Si la molécula está en un estado vibratorio excitado, el proceso de dispersión devuelve a la molécula a su estado fundamental y la radiación dispersada tiene una energía mayor que la frecuencia de excitación por la cantidad de energía vibratoria añadida ($\nu_0 + \nu_m$). Esta es la **dispersión Raman anti-Stokes** [90].

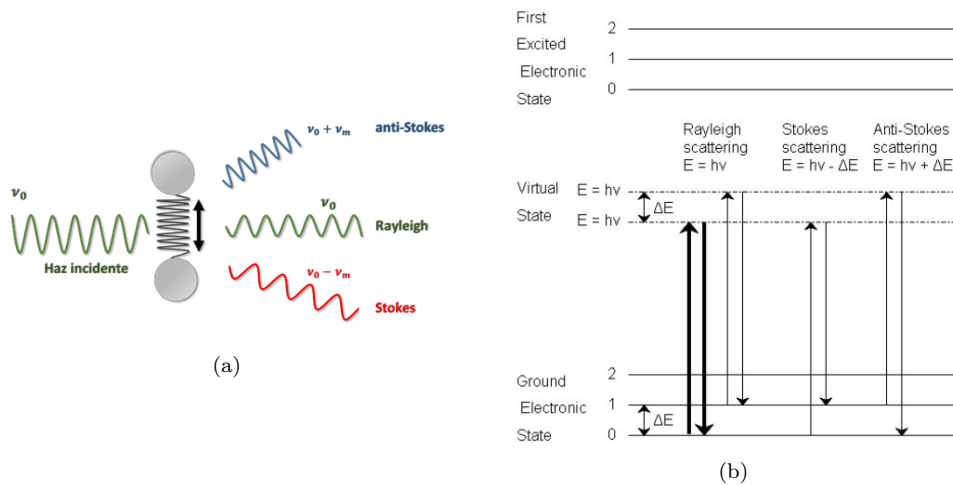


Figura 2.3: Presentación esquemática de (a) las dispersiones Rayleigh y Raman [91], y (b) las transiciones energéticas que caracterizan a estos tipos de dispersión [92].

En la espectroscopia Raman, la muestra es irradiada por haces láser intensos en la región ultravioleta-visible y la luz dispersada generalmente se observa en la dirección perpendicular al haz

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

incidente [93]. El uso de una radiación incidente monocromática y coherente ayuda a verificar fácilmente el cambio de las longitudes de onda dispersas [94]. Un espectro Raman es la representación de la intensidad de la luz dispersada respecto al número de onda $\tilde{\nu} = \nu/c$; es común representar la diferencia del número de ondas, entre la luz incidente y emitida, situando la banda correspondiente a la dispersión Rayleigh en el cero [93,95]:

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 \pm \tilde{\nu} = \frac{\nu_0 \pm \nu}{c},$$

donde ν_0 es la frecuencia de la radiación incidente, ν la frecuencia de la radiación dispersada por el efecto Raman y c la velocidad de la luz en el vacío. Nótese que el número de onda tiene unidades de cm^{-1} .

Según la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann, la población de moléculas en el estado base es mayor que en la de algún estado excitado; de esto se infiere que, las líneas Raman Stokes son más gruesas que las Raman anti-Stokes en condiciones normales [92,93].

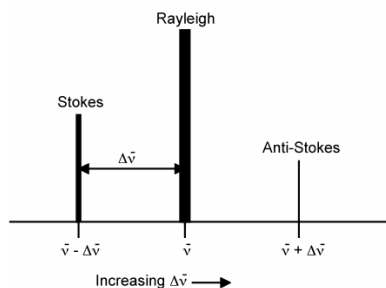


Figura 2.4: Esquema de las bandas de dispersión en un espectro Raman [92]

La apariencia e intensidad de las bandas de dispersión Raman también es dependiente de la interacción entre la luz irradiada y el cambio en la polarizabilidad α de la molécula. La polarizabilidad es una medida de la posibilidad de deformación de la nube electrónica de una molécula, o átomo, y es proporcional a su masa molecular (magnitud que afecta la simetría molecular); siendo, por ejemplo, más grande en el I que en el Br [93,94,96].

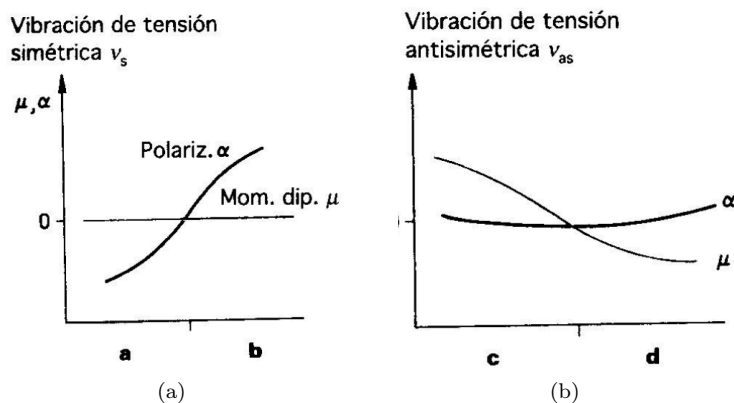


Figura 2.5: Variaciones de la polarizabilidad α y del momento dipolar μ respecto a las diferentes amplitudes (a) **a** y **b** de una vibración de tensión simétrica, y (b) **c** y **d** de una vibración de tensión antisimétrica de la molécula de CO_2 [94].

Existe una relación entre la polarizabilidad y los modos vibracionales de las moléculas que puede

explicarse tomando como ejemplo lo observado en una molécula de dióxido de carbono (Figura 2.5): el momento dipolar μ permanece constante para una vibración de tensión simétrica con amplitudes **a** y **b**, mientras que el valor de la polarizabilidad α en el estado comprimido **a** es diferente a la del estado expandido **b** en el mismo tipo de vibración; mientras que en una vibración de tensión antisimétrica, con amplitudes **c** y **d**, el comportamiento de α y μ es justamente el inverso. Por lo que se concluye que las vibraciones simétricas respecto del centro de simetría son activas en el espectro Raman, mientras que las asimétricas no lo son [94, 96].

Entonces, los cambios en la polarizabilidad de las moléculas se deben principalmente a sus vibraciones moleculares; las cuales son dependientes de sus propiedades de simetría [97]. El número máximo de vibraciones moleculares de una determinada molécula que contiene N átomos se calcula teóricamente como $3N - 6$ (moléculas no lineales) o $3N - 5$ (para moléculas lineales). Las moléculas orgánicas, que normalmente contienen varios y diferentes enlaces químicos, muestran espectros Raman característicos con múltiples bandas; estas bandas se deben a la gran cantidad de vibraciones moleculares fundamentales activas Raman asociadas a estos enlaces en estas grandes moléculas. Por otra parte, las moléculas inorgánicas (constituidas por unos cuantos átomos) suelen mostrar espectros Raman con una pequeña cantidad de bandas [94].

En general, a partir del espectro Raman se puede extraer información sobre la composición, estado y fases mineralógicas evaluando distintos parámetros característicos. La posición de las bandas Raman identifican con precisión el tipo de material y especie química analizada. La intensidad de las bandas permite realizar estudios cuantitativos, pues esta es directamente proporcional a la concentración del material; y su anchura a media altura da información sobre la armonía vibracional, así como la presencia de deformaciones que afectan a las distancias de enlace del material [98, 99].

Un instrumento Raman estándar tiene cuatro componentes principales: la fuente de excitación, usualmente compuesta de uno o más láseres; el sistema de iluminación de la muestra, que varía según las especificaciones del instrumento; un espectrómetro (generalmente colocado a 90° de la iluminación incidente), que puede incluir una serie de filtros o un monocromador; y un detector [92, 95].

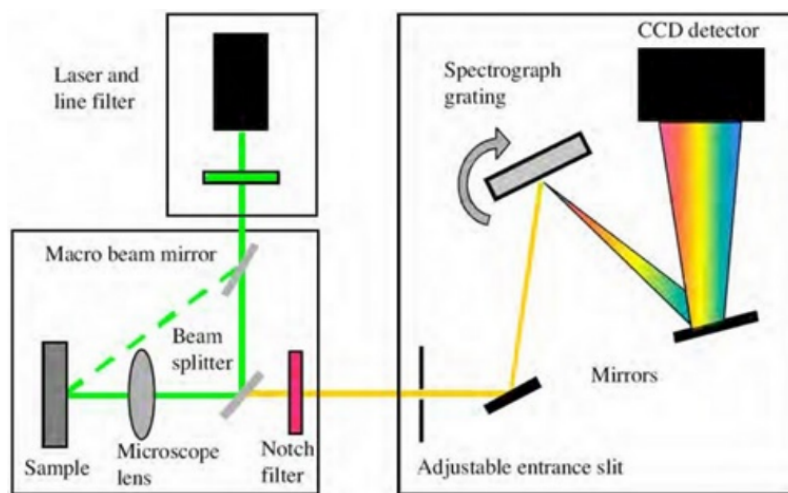


Figura 2.6: Esquema de funcionamiento de un equipo Raman [95].

El principio de su funcionamiento es el siguiente: el equipo dispone idealmente de tres fuentes de excitación monocromáticas intercambiables; la radiación se focaliza en la zona de la muestra que se desea analizar. Se recoge la luz dispersada y se guía hasta el detector multicanal, el cual emplea un espectrofotógrafo con el objetivo de separar las distintas longitudes de onda; y ser detectadas simultáneamente por el detector CCD (por sus siglas en inglés: *Charge Coupled Device*) [92, 95].

Los espectros Raman de los nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO sintetizados se adquirieron de un

espectrofotómetro Raman, de marca Horiba Lab RamHR, equipado con un láser He-Ne de $\lambda = 633$ nm; y un detector CCD enfriado temoeléctricamente.

2.2.2. Espectroscopia por difracción de rayos X

Los rayos X son fotones cuya longitud de onda se encuentra en el rango de 0.1 \AA a 100 \AA y pueden ser formados por eventos en la estructura de los átomos. De hecho se les llama **rayos X característicos** a aquellos que pueden identificarse con un átomo en particular, son emitidos cuando un electrón salta de una capa de mayor energía a una de menor energía [100]. También pueden ser emitidos como una forma de radiación de frenado (o **bremsstrahlung**, por su origen alemán), por ejemplo: un electrón, a gran velocidad, puede experimentar repulsión debido a la nube de carga negativa de los electrones atómicos; desacelerándose y perdiendo energía cinética, que se libera en forma de un fotón de radiación electromagnética [101].

En un átomo, la absorción de un fotón ocurre por transiciones electrónicas debidas a la energía incidente; mientras que su dispersión se debe a la condición de dipolo eléctrico oscilante inducido por su presencia. Si el fotón tiene frecuencia ν , el dipolo oscilante irradiará ondas electromagnéticas de frecuencia ν en todas direcciones; excepto a lo largo del eje del dipolo [102, 103].

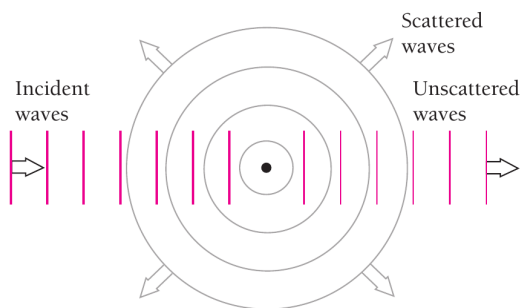


Figura 2.7: Representación gráfica de la dispersión de un fotón [103].

La difracción es un fenómeno propio de las ondas que ocurre cuando estas se encuentran con un conjunto de objetos capaces de dispersarlas, y espaciados regularmente, con una distancia repetida del orden de la magnitud de su longitud de onda [102]. Un cristal es, de hecho, un arreglo regular de átomos (con espaciados del orden de 1 \AA [104]) en el que cada uno de ellos es capaz de dispersar ondas electromagnéticas. De manera que si un haz monocromático de rayos X incide sobre un cristal, este se dispersará dentro de él en todas direcciones; sin embargo, debido a la disposición regular de los átomos, en ciertas direcciones las ondas dispersadas interferirán constructivamente entre sí —mientras que en otras lo harán destructivamente— resultando en un fenómeno de difracción. Los átomos en un cristal pueden ser pensados como una familia definida de planos paralelos, teniendo cada familia una separación característica entre sus planos componentes, que se denominan **planos de Bragg** [102, 103].

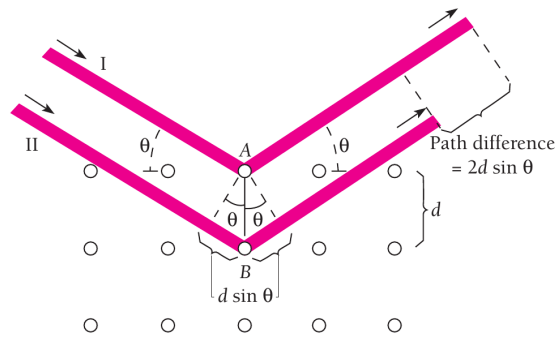


Figura 2.8: Dispersión de interferencia constructiva de dos rayos X, I y II, con ángulo de incidencia θ por dos átomos A y B ubicados en planos consecutivos de un cristal [103].

Las condiciones que deben cumplirse para que se produzca interferencia constructiva en la radiación dispersada, por los átomos del cristal, pueden obtenerse de un diagrama como el de la Figura 2.8; en este se considera un conjunto de átomos que representa una pequeña porción de una rebanada bidimensional del cristal. Un haz de rayos X de longitud de onda λ incide, con un ángulo θ , sobre un cristal definido por una familia de planos de Bragg cuya separación es d ; el haz pasa por el átomo A en el primer plano y el átomo B en el siguiente, y cada uno de ellos dispersa parte del haz en todas las direcciones. La interferencia constructiva ocurre solo entre los rayos dispersos que son paralelos y cuyas trayectorias difieren exactamente un entero de λ . En otras palabras, considerando que por análisis geométrico la onda II debe viajar una distancia adicional $2d \sin \theta$, se tiene que la expresión de la interferencia máxima en la difracción de rayos X es

$$2d \sin \theta = n\lambda;$$

donde $n \in \mathbb{Z}$ [102, 103]. Esta es la **ley de Bragg** para la difracción de rayos X y relaciona la longitud de onda, de la radiación electromagnética, con el ángulo de difracción y el espaciado de la red en una muestra cristalina [105].

La relación de los picos de difracción con el espacio interplanar d permite la identificación de un compuesto, porque cada compuesto tiene un conjunto único de espaciados d que ocasionan la difracción. Por lo que la difracción de rayos X es una técnica común para el estudio de estructuras cristalinas y espaciado atómico, basándose en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos en muestras con este tipo de estructura [105].

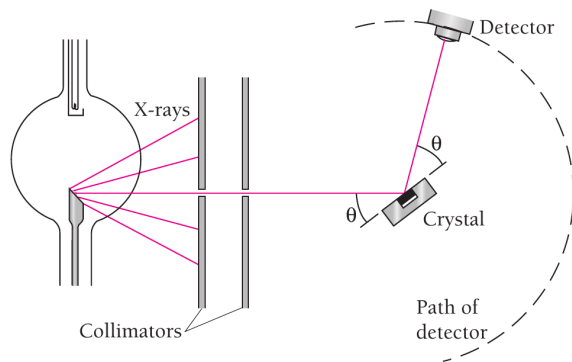


Figura 2.9: Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X [103].

El diseño esquemático de un espectrómetro de rayos X basado en el análisis de Bragg se muestra

en la Figura 2.9. Los difractómetros de rayos X constan de tres elementos básicos: un tubo de rayos X, un portamuestra (goniómetro) y un detector de rayos X. Los rayos X se generan en un tubo de rayos catódicos calentando un filamento para producir electrones, que posteriormente se aceleran hacia un objetivo aplicando un voltaje. Los rayos X necesarios para la difracción se filtran mediante láminas o monocromadores de cristal, se enfocan y se dirigen a la muestra. A medida que se giran la muestra y el detector (por medio del goniómetro), se registra la intensidad de los rayos X reflejados. Cuando los rayos X que inciden sobre la muestra satisfacen la ley de Bragg, se produce una interferencia constructiva y aparece un pico de intensidad. La geometría de un difractómetro de rayos X es tal que la muestra gira en la trayectoria del haz de rayos X colimado un ángulo θ , mientras que el detector está montado en un brazo que gira un ángulo 2θ [105].

Los espectros XRD de las muestras se obtuvieron mediante un difractómetro Panalytical-Empyrean con un detector X-Celerator; empleando la radiación Cu-K α con $\lambda = 1.54056$ Å. Las muestras, en forma de polvo, se analizaron en el rango 10-90° de ángulo de Bragg.

2.2.3. Microscopia electrónica de barrido

Los electrones acelerados en dirección a una muestra objetivo dan como resultado una serie de interacciones con sus moléculas o átomos: pueden pasar a través de la muestra sin interacción alguna, sufrir una dispersión elástica o pueden dispersarse de forma inelástica [106].

En la dispersión elástica los electrones son desviados en una nueva dirección sin que pierdan su energía cinética; o para ser más exactos, pierden una cantidad de energía despreciable. Esta desviación de los electrones, de su camino original, se produce debido a la interacción de Coulomb que se ejerce sobre ellos por las nubes de electrones de los átomos o moléculas. Los electrones se desvían en ángulos grandes, sin una transferencia significativa de energía al núcleo debido a la masa relativamente grande de este último. La probabilidad de dispersión elástica depende en gran medida de la carga nuclear (número atómico Z) y de la energía E del electrón (\sim keV) [107–109].

En general, un evento de dispersión elástica provoca un cambio angular de unos pocos grados; pero son posibles desviaciones de hasta 180°. Dado el número tan grande de moléculas dentro de una muestra ($\sim 10^{23}$), un electrón puede dispersarse elásticamente varias veces. La mayoría de las dispersiones ocurren en la dirección delantera de la muestra; aunque una fracción significativa, de los electrones del haz, sufre suficientes eventos de dispersión para invertir completamente su dirección inicial. Lo que hace que estos electrones regresen a la superficie de entrada y salgan de la muestra, estos electrones son referidos como **electrones retrodispersados** (*backscattered electrons*) [108–110].

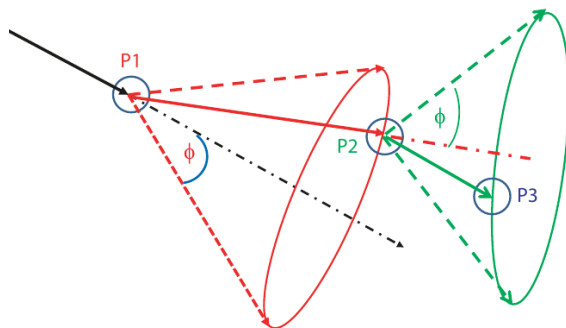


Figura 2.10: Ilustración esquemática de la dispersión elástica de un electrón debida a varios átomos [107].

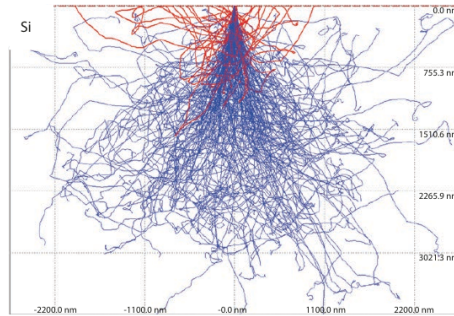


Figura 2.11: Simulación de Monte Carlo de un haz de electrones incidente en una muestra de Si con energía de 20 keV y una inclinación de 0°. Las trayectorias rojas representan electrones retrodispersados [107].

Los electrones también pueden interactuar con los átomos o moléculas mediante una variedad de procesos físicos que les transfieren su energía cinética, este tipo de interacciones son llamadas dispersiones inelásticas. Estos procesos de pérdida de energía incluyen [107–109]:

- La eyección de electrones atómicos o moleculares con una energía de enlace de unos pocos eV ubicado en alguna capa externa; estos electrones eyectados son referidos como **electrones secundarios**. Dada la imposibilidad de distinción de dos electrones, estos pueden identificarse ya que son emitidos de la muestra con energía < 50 eV.
- La eyección de electrones atómicos o moleculares ubicados en las órbitas internas, donde la energía de enlace es de cientos de eV. La vacancia dejada en alguna de estas capas trae como consecuencia el salto de un electrón de una capa de mayor energía para llenarla. La diferencia de energía (10 - 1000 eV) puede ser emitida en forma de **rayos X característicos**; o ser transferida a otro electrón que podría obtener suficiente energía para ser expulsado al vacío, este electrón expulsado se designa como **electrón Auger** y su energía es similar a la de los rayos X correspondientes (por lo que sólo logran ser emitidos los creados en la superficie).
- La inducción de oscilaciones colectivas al atravesar un conjunto de electrones libres (como la banda de conducción de algún metal); tales oscilaciones dentro del gas de electrones libres se denominan **plasmones**.
- La inducción de vibraciones si inciden sobre los átomos o moléculas del material y les transfieren parte de su energía. Dado que todos los átomos están unidos en un cristal, la vibración de un sólo átomo puede ser transmitida a los otros; estas oscilaciones colectivas son llamadas **fonones**.

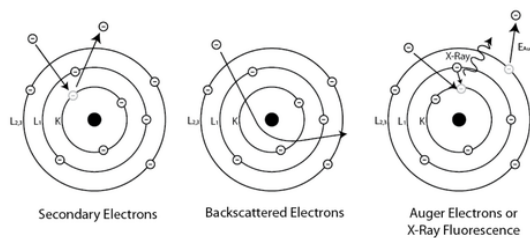


Figura 2.12: Modos de emisión de electrones a nivel atómico debido a la incidencia de un electrón [111].

El principio operacional de la microscopía electrónica de barrido (SEM) consiste en la creación de un haz finamente enfocado de electrones muy energéticos (0.1 - 30 keV) para escanear una

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

muestra en un patrón de trama. Esta técnica crea imágenes ampliadas (con resoluciones mayores a 1 nm) que revelan información de las propiedades físicas y químicas de alguna muestra; como su tamaño, forma, composición y cristalografía [108, 112, 113].

Se generan todo tipo de productos debido a la interacción del haz de electrones acelerados con una muestra. En SEM la imagen es producida por la señal de los electrones secundarios y retrodispersados. Los electrones secundarios sirven para realizar contraste topográfico; su baja energía solo permite que aquellos formados dentro de los primeros nanómetros de la superficie de la muestra puedan ser detectados. Mientras que la señal de los electrones retrodispersados detectan el contraste entre sitios que tienen diferentes composiciones químicas; estos emergen de partes más profundas de la muestra, después de haber experimentado dispersión por los campos eléctricos de los átomos de la misma [92, 108, 112–114]

Las partes fundamentales de un microscopio electrónico de barrido consisten en un cañón de electrones, un sistema de lentes y un detector [115]. Después de la emisión de los electrones desde el cañón (y su aceleración a alta energía), el haz es modificado por aperturas, lentes magnéticas y/o electrostáticas y bobinas electromagnéticas que actúan para reducir sucesivamente su diámetro y enfocararlo en un patrón de trama (x-y). En cada ubicación del haz, las señales de electrones salientes se miden usando uno o más detectores de electrones; generalmente un detector de electrones secundarios y uno de electrones retrodispersados. La señal medida por cada detector, en cada ubicación de la muestra, se digitaliza y es registrada en la memoria de un computador. Luego es usada para determinar el nivel de gris en la ubicación (x, y) correspondiente en la pantalla de una computadora, formando un sólo elemento de imagen (o píxel) [112].

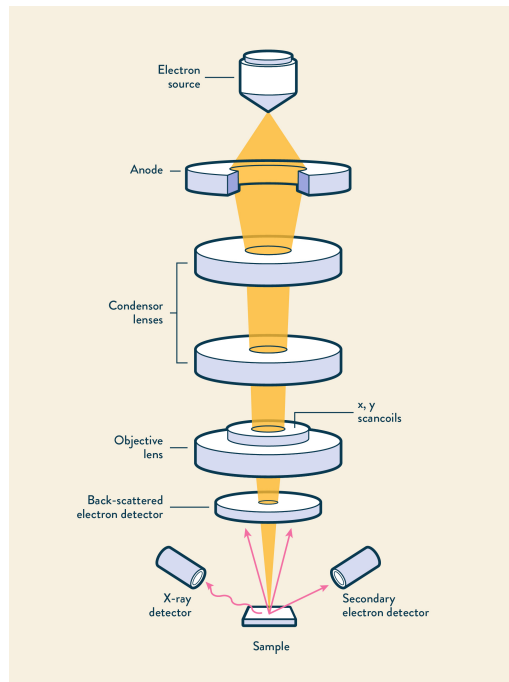


Figura 2.13: Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido [116].

Las imágenes SEM de las muestras se obtuvieron usando un microscopio electrónico, de emisión de campo, JEOL JSM-7800F. Para los análisis SEM, se dispersaron las muestras en forma de polvo sobre obleas de silicio.

2.2.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

Cuando un cuerpo es golpeado por radiación electromagnética parte de ella es reflejada, parte es absorbida y parte es transmitida [117]. La radiación se absorbe si su energía es igual a la diferencia de energía entre dos estados de energía del cuerpo involucrado; es transmitida si el medio es transparente, es decir, no perturba la propagación de ondas electromagnéticas [118, 119]; y es reflejada cuando parte de la radiación rebota al medio original, es decir, ocurre una redirección del vector de propagación de la onda electromagnética por la superficie [118]. En general, la reflexión, transmisión y absorción dependen de la longitud de onda de la radiación afectada; así como de su polarización y distribución geométrica.

Si la reflexión se produce en sólo una dirección (la cual tiene un ángulo opuesto al incidente respecto a la normal de la superficie), se denomina **reflexión especular** y está asociada a superficies lisas y pulidas como espejos. Si la luz se refleja en varias direcciones, se trata de una **reflexión difusa** y se asocia a superficies maté u opacas texturizadas como polvos [118, 120]. Aunque estos son dos casos límites ideales para una superficie que nunca se alcanzan en la práctica [121].

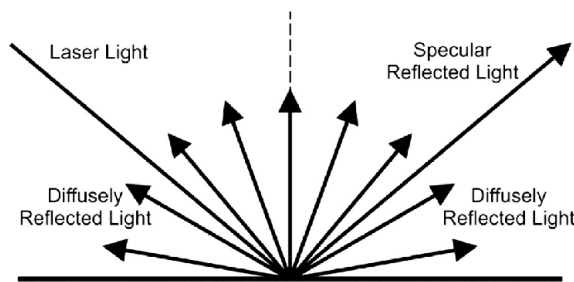


Figura 2.14: Diagrama de un rayo incidente siendo reflejado tanto especularmente como difusamente [122].

La reflexión difusa puede ocurrir cuando un haz de luz incide en partículas cuyas dimensiones son pequeñas en comparación con la sección transversal del haz, pero grandes en relación con su longitud de onda λ , pues se producen fenómenos de difracción debido a que los rayos que inciden en las partículas se transmiten y provocan interferencias entre las ondas elementales. En polvos con partículas de este tamaño orientadas aleatoriamente, parte de la luz incidente regresa en todos los ángulos del hemisferio de procedencia de la luz; la reflexión difusa sería el fenómeno resultante de los eventos de reflexión, refracción y difracción. Si las dimensiones de las partículas son similares o menores que la longitud de onda, entonces las contribuciones de estos eventos a la intensidad y distribución angular del flujo de radiación reemitido son imposibles de separar. La reflexión difusa se convierte esencialmente en una dispersión [123].

En los casos donde la dispersión es despreciable, la atenuación de la luz es dominada por los efectos de absorción [124]. Un caso particular es el de soluciones de sólidos con solventes que no absorben; en estas, la intensidad de la luz incidente I_0 con frecuencia ν se reduce a I_r como resultado de la absorción del medio y la ley de absorción de Lambert:

$$A = \ln \frac{I_0(\nu)}{I_r(\nu)} = \alpha(\nu)L,$$

donde A es la absorbancia, $\alpha(\nu)$ define coeficiente de absorción de la muestra y L es su longitud (camino óptico). Al variar ν manteniendo las otras variables fijas es posible obtener el espectro de absorción de la muestra y, con ello, calcular propiedades como la banda prohibida del material [125, 126].

Para semiconductores, la constante α en regiones cercanas al borde de absorción está dada por

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^\eta}{h\nu},$$

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

con E_g el ancho de banda, $h\nu$ la energía del fotón incidente y η dependiente del tipo de transición óptica causada por el fotón absorbido: tomando el valor de $\frac{1}{2}$ para transiciones directas (interacción de dos partículas: electrón y fotón) y 2 para transiciones indirectas (interacción de tres partículas, en virtud de mantener la conservación de momento: electrón, fotón y fonón) [127, 128].

Para un sólido que es insoluble, o cuya disolución perturba o destruye las especies absorbentes, la determinación de la absorción es una tarea complicada. En estos casos la longitud de onda relativamente corta de la radiación provoca demasiada dispersión, la cual es muy difícil de manejar teóricamente. Estas limitaciones hicieron lógico buscar un método por el cual el espectro de absorción de un sólido insoluble, en polvo, se determinara indirectamente al medir la reflectividad del sólido absorbente; o más apropiadamente, su **reflectancia** (termino usado en condiciones en las que la reflexión es en su mayor parte difusa) [129].

Mientras que la reflexión especular puede tratarse teóricamente con rigor utilizando las ecuaciones de Fresnel, muchos procesos complejos producen el fenómeno denominado reflexión difusa. Cuando la luz brilla sobre una superficie opaca —como una muestra densa en polvo— la muestra dará como resultado una combinación de reflexión, refracción y difracción de la luz incidente (dispersión en la práctica); incluso puede presentar absorción para ciertas longitudes de onda. Estos fenómenos complicados y relacionados entre sí son generalmente tratados con las llamadas teorías de dos constantes, en las que las dos constantes caracterizan las propiedades de dispersión y absorbanza de la muestra por espesor de capa unitario [120, 130].

La teoría más general fue desarrollada por Kubelka y Munk [131]. La reflectancia R es la cantidad base que caracteriza el proceso de reflexión, se define como la relación entre el flujo radiante (o potencia) reflejado y el flujo radiante incidente. Para el caso especial de una capa opaca infinitamente gruesa (para propósitos prácticos, con polvos finos, esto se logra a una profundidad de capa de unos pocos milímetros), la ecuación de Kubelka-Munk dice que [123, 132]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty).$$

donde R_∞ es la reflectancia absoluta (el subíndice ∞ indica que la muestra es infinitamente gruesa; es decir, nada de la luz que irradia la muestra penetra hasta el fondo de ella); K y S son los coeficientes que caracterizan las propiedades de absorción y dispersión de la muestra, respectivamente; y $F(R_\infty)$ es usualmente referida como la función de remisión de Kubelka-Munk [120, 123, 126].

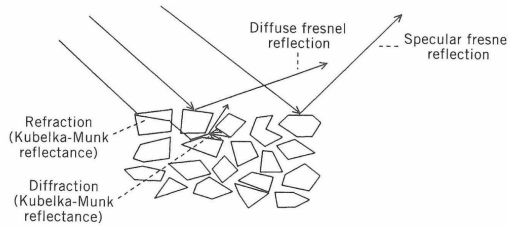


Figura 2.15: Fenómenos ópticos que dan como resultado reflectancia difusa [120].

En el caso de que el material disperse la luz de manera perfectamente difusa, se tiene que $K = 2\alpha$ [126, 133]. Los coeficientes de dispersión dependen débilmente de la energía. De manera que, aunque los datos de reflectancia difusa no se pueden usar directamente para medir los coeficientes de absorción (debido a las contribuciones de la dispersión en los espectros de reflectancia); se puede suponer, dentro del estrecho rango de energía del borde de absorción, que $F(R_\infty)$ es proporcional al coeficiente de absorción. Luego, se puede usar una gráfica de $[F(R_\infty) h\nu]^{\frac{1}{\eta}}$ contra $h\nu$ para determinar características como la energía del borde de absorción [127].

La teoría de Kubelka-Munk no solo proporciona una base para tratar satisfactoriamente la

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL

2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

combinación de absorción y dispersión, sino que también ha permitido comprender cuán cerca es posible aproximarse al verdadero espectro de absorción a partir de mediciones de reflectancia [129].

Las mediciones de reflectancia difusa generalmente se realizan utilizando un espectrofotómetro UV-visible equipado con un accesorio de reflectancia difusa, llamado esfera integradora, capaz de recolectar el flujo reflejado. La esfera integradora es un recinto hueco, con paredes construidas de un material reflectante difuso, que refleja todas las longitudes de onda de interés con un alto poder reflectante. Las esferas integradoras suelen contener pequeños deflectores, colocados entre la muestra y el área de la esfera que se ilumina; estos deflectores evitan que la luz directamente reflejada se superponga a la muestra, o al área de la superficie, iluminada [120, 123]

Los requisitos instrumentales para espectrofotómetros UV-visible varían, sin embargo, pueden nombrarse cinco componentes principales: una fuente de luz, un monocromador, un portamuestras, un detector y un interprete. También pueden nombrarse dos clases de espectrómetros: de haz simple y de doble haz. El espectrómetro de haz simple requiere que la muestra de referencia se mida por separado de la muestra de estudio. En el espectrómetro de doble haz, la luz de la fuente se divide en dos haces separados después de pasar por el monocromador; un haz se usa para la muestra de estudio, mientras que el otro se usa para una muestra de referencia [134].

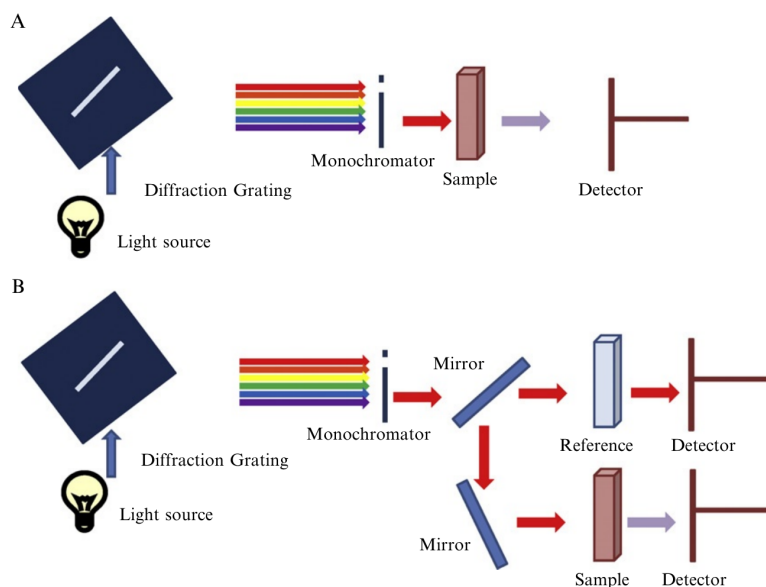


Figura 2.16: Esquema de un espectrofotómetro de (A) haz simple y (B) doble haz [134].

Los arreglos experimentales para la espectroscopia de reflectancia difusa con una esfera integradora, de haz simple y de doble haz, se presentan en la Figura 2.17. En el arreglo de haz simple, radiación monocromática de una fuente externa ingresa a la esfera a través de su apertura; la intensidad de la radiación se mide con un detector montado en la pared de la esfera (se realizan mediciones separadas para la muestra de estudio y la de referencia). En el arreglo de doble haz, el haz se divide mediante un divisor de haz; una mitad del haz se dirige a la muestra de estudio y la otra mitad a la de referencia (tanto la muestra de estudio como la de referencia forman parte de la pared de la esfera a lo largo de las mediciones). La esfera concentra la luz reflejada de la muestra en el detector y el valor obtenido se convierte en la reflectancia —reflectancia relativa—, siendo la razón de las intensidades de la luz dispersada por la muestra de estudio y la de referencia [120, 135].

CAPÍTULO 2. PARTE EXPERIMENTAL
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

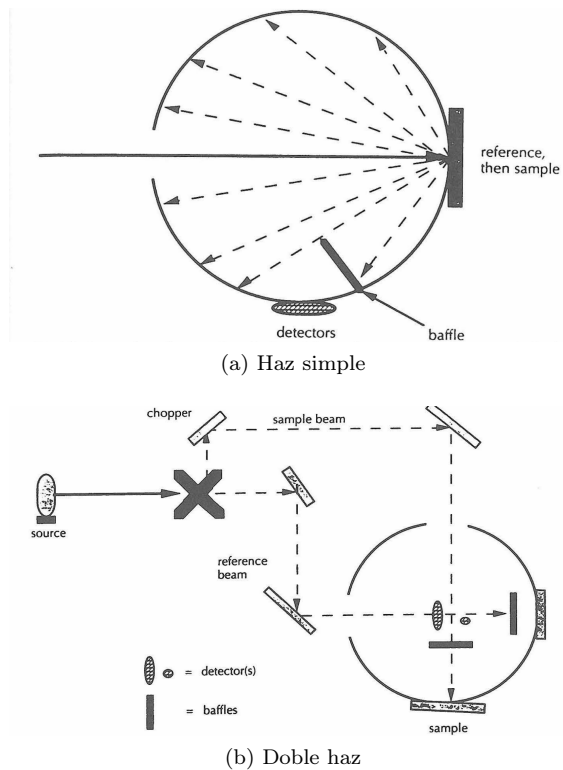


Figura 2.17: Arreglos de espectrofotómetros con esfera integradora [120].

Los espectros DRS de los nanocompuestos preparados en esta investigación se midieron con un espectrofotómetro de haz simple Cary 5000, equipado con una semiesfera integrada para colección de haces dispersados; utilizando teflón como material de referencia. El material se colocó en forma de polvo compactado y los espectros se adquirieron, en condiciones ambientales, variando λ entre los 200 y 900 nm. Los datos obtenidos se analizaron usando el formalismo Kubelka-Munk.

Capítulo 3

Resultados y Discusión

Además de sintetizar nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO, el presente trabajo pretende la caracterización morfológica, estructural y óptica de estos nanocompuestos. En este capítulo se presentan los datos obtenidos a partir de su caracterización por medio de los métodos descritos en el capítulo anterior. También se discute su significado físico con apoyo en la comparación con los resultados obtenidos para cada muestra, y con los datos que se pueden encontrar en la literatura.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS NANOCOMPUESTOS DE R-TiO₂/R-GO POR ESPECTROSCOPIA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.1. Caracterización estructural de los nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO por espectroscopia de difracción de rayos X

La Figura 3.1 muestra los espectros XRD de cada una de las muestras sintetizadas con la correspondiente asignación de cada pico. La presencia de picos, bien definidos, característicos de rutilo y anatasa verifican que los materiales compuestos contienen una mezcla de ambas fases con una alta cristalinidad consistente en todas ellas; de manera que el tratamiento hidrotermal no afecta esta característica. No es posible señalar cambios evidentes entre las cuatro muestras.

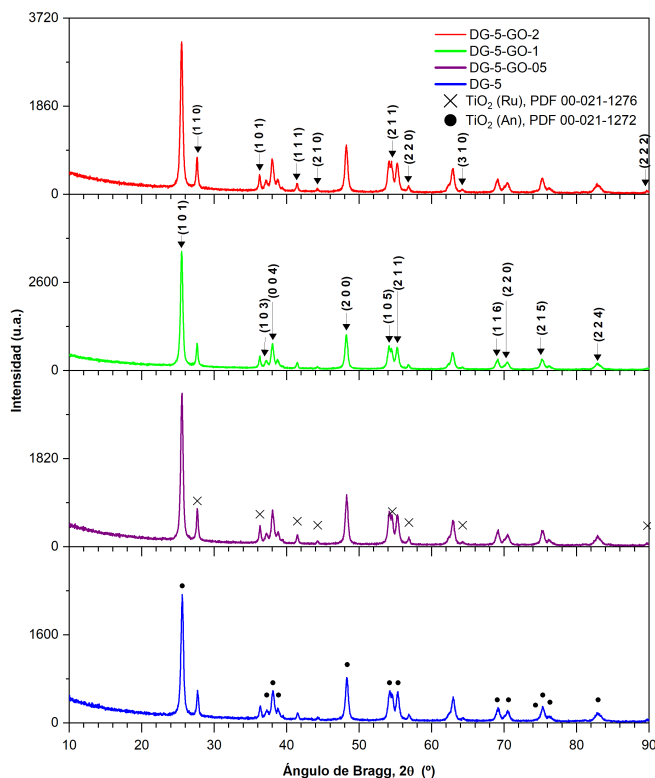


Figura 3.1: Espectros de difracción de rayos X de los nanocompuestos sintetizados con asignación de las bandas correspondientes a las fases anatasa y rutilo del TiO₂.

Los picos en $2\theta = 25.3^\circ, 36.9^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 53.9^\circ, 55.1^\circ, 68.8^\circ, 70.3^\circ, 75.0^\circ$ y 82.7° pueden asignarse a los planos (101), (103), (004), (200), (105), (211), (116), (220), (215) y (224) de la fase anatasa (PDF 00-021-1272). Adicionalmente, los picos en $2\theta = 27.4^\circ, 36.1^\circ, 41.2^\circ, 44.1^\circ, 54.3^\circ, 56.6^\circ, 64.0^\circ, 89.6^\circ$ corresponden a los planos (110), (101), (111), (210), (211), (220), (310) y (222) de la fase rutilo (PDF 00-021-1276). La ausencia de picos de difracción característicos de especies de carbono puede deberse a la relativamente baja cantidad del GO, al encubrimiento de los picos por las señales de difracción del TiO₂ y/o a la destrucción del apilamiento regular del GO durante la síntesis del material compuesto [136–138].

3.2. Caracterización estructural de los nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO por espectroscopia Raman

La composición química local de los nanocompuestos se puede caracterizar mediante su espectroscopia Raman (Figura 3.2). Los tres picos E_g centrados cerca de 151, 194 y 633 cm⁻¹; los dos picos B_{1g} en 409 y 515 cm⁻¹; y el pico A_{1g} en 515 cm⁻¹ forman parte del patrón de picos activos correspondientes a la anatasa [139,140]. Para el rutilo hay un pico E_g en 447 cm⁻¹, y un A_{1g} en 612 cm⁻¹ [139]. Las bandas E_g surgen, principalmente, debido a la vibración de estiramiento simétrico de O–Ti–O; las bandas B_{1g} se deben a la vibración de flexión simétrica de O–Ti–O; y los modos A_{1g} se deben a la vibración de flexión antisimétrica de Ti–O–Ti en el TiO₂ [141].

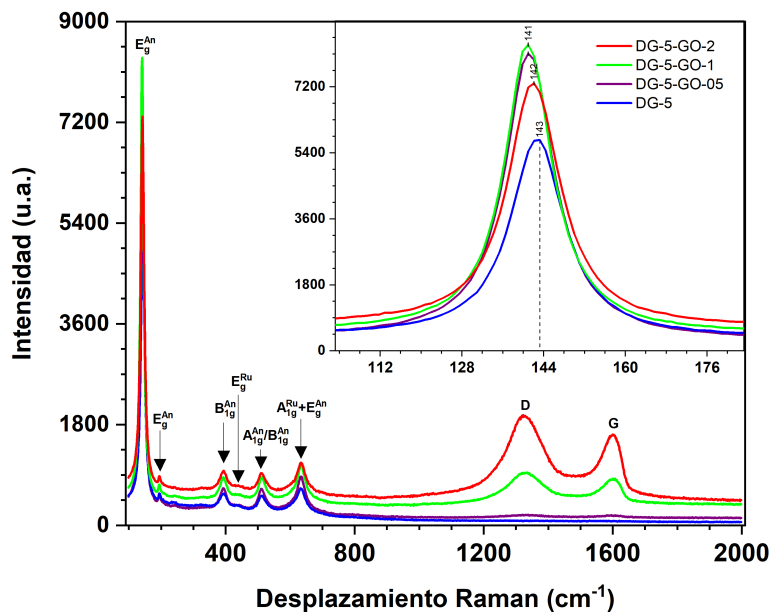
Los dos picos para el rutilo, revelados en 447 cm⁻¹ y 612 cm⁻¹, son difíciles de identificar en comparación con los picos ubicados en 409 cm⁻¹ y 633 cm⁻¹ de la anatasa; pues no están muy definidos y parecen pequeños hombros en estos últimos, esto puede deberse a la poca presencia de la fase rutilo en el nanomaterial compuesto. Tomando como referencia el primer pico E_g de la anatasa —de la muestra sin GO (143 cm⁻¹)—, se ve un corrimiento al azul de este mismo pico en las otras muestras; acompañado de manera proporcional con un estrechamiento [Figura 3.2a (Recuadro), Apéndice B (Tabla B.1)]. Este comportamiento indica un decrecimiento en las V_O [83,142], especialmente para las muestras DG-5-GO-05 y DG-5-GO-1.

Muestra	I_D/I_G
GO	1.26
DG-5-GO-05	1.93
DG-5-GO-1	2.23
DG-5-GO-2	2.00

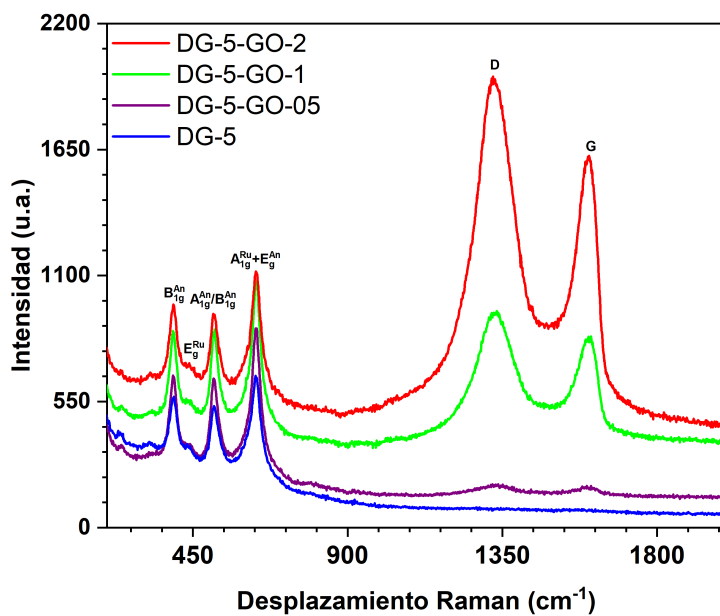
Tabla 3.1: Razón I_D/I_G para las muestras de r-TiO₂ con óxido de grafeno según su proporción en peso.

La existencia del óxido de grafeno puede dilucidarse claramente mediante este análisis, con las definidas bandas D y G (1340 cm⁻¹ y 1580 cm⁻¹, respectivamente [143]) que corresponden a estructuras gráficas; demostrando la exitosa incorporación del TiO₂ en la matriz de GO. El incremento en la intensidad de estas bandas es consistente con el aumento del porcentaje, en peso, del GO en el material nanocompuesto. La banda G describe a una estructura gráfica sp² y la D se atribuye a defectos sp³ en esta estructura. En comparación con el espectro Raman del GO [Apéndice B (Figura B.1)], la banda D (1338 cm⁻¹) se desplaza a la izquierda conforme aumenta la cantidad de GO en el nanocompuesto; la banda G (1592 cm⁻¹) se desplaza sin ninguna dirección, ni patrón, preferencial [Apéndice B (Tabla B.1)]. La razón de sus intensidades (I_D/I_G) sirve para medir la cantidad de defectos relativa en la red sp² de carbono [61,144]; en la Tabla 3.1 se muestra que, en general, esta razón crece después del tratamiento hidrotermal. Todo el comportamiento descrito es esperado tras la reducción del GO a r-GO; una probable explicación a esto es la reducción en tamaño de los dominios sp², pero su incremento en número, como consecuencia de la eliminación de grupos funcionales oxidantes en la superficie del GO durante la síntesis hidrotermal [137,145,146].

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
3.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LOS NANOCOMPUESTOS DE
R-TiO₂/R-GO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN



(a)



(b)

Figura 3.2: (a) Espectros de dispersión Raman de los nanocompuestos sintetizados [Recuadro: acercamiento al pico E_g^{An} (143 cm^{-1}) del TiO_2]. (b) Ampliación de los espectros Raman a partir de 200 cm^{-1} en adelante.

3.3. Caracterización óptica de los nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

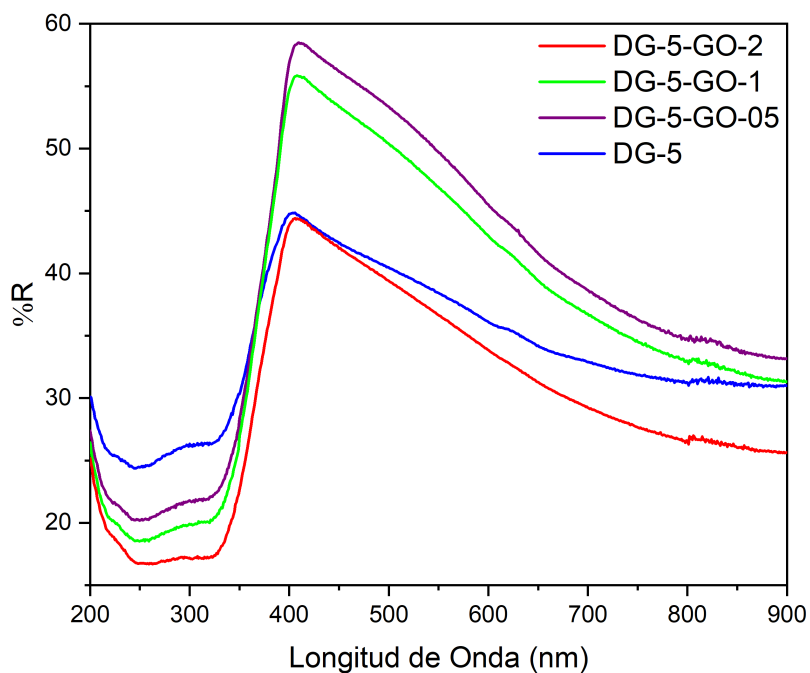


Figura 3.3: Espectros de reflectancia difusa en el ultravioleta-visible de los nanocompuestos sintetizados.

En la Figura 3.3 se presentan los espectros de reflectancia difusa de las muestras. En el intervalo aproximado de 325 nm a 415 nm ocurre un aumento pronunciado en la reflectancia de todas las muestras; este aumento se debe a la transición electrónica de sus bandas de valencia a sus bandas de conducción. La región de mayor absorción de las muestras comprende el rango aproximado de 200 nm a 350 nm (que coincide con el UV), en esta región se ve que la reflectancia disminuye conforme aumenta la cantidad de GO; este pozo de absorción no es abarcado completamente por las tres muestras con menor porcentaje de GO, las cuales llegan hasta ~ 325 nm. De 400 nm en adelante, el porcentaje de reflectancia más bajo es para la muestra DG-5-GO-2; seguida por DG-5, DG-5-GO-1 y finalmente DG-5-GO-05. De 425 nm a 900 nm el porcentaje de reflexión disminuye de una manera muy lenta para todas las muestras siguiendo la condición anterior. El hecho de que la reflectancia disminuya, con el aumento en porcentaje del GO, es de esperarse de acuerdo con resultados de otros autores [147, 148]; fue un imprevisto que, del espectro visible al infrarrojo cercano, la muestra sin GO tuviera menor reflectancia que las muestras DG-5-GO-05 y DG-5-GO-1.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LOS NANOCOMPUESTOS DE R-TiO₂/R-GO POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-VIS

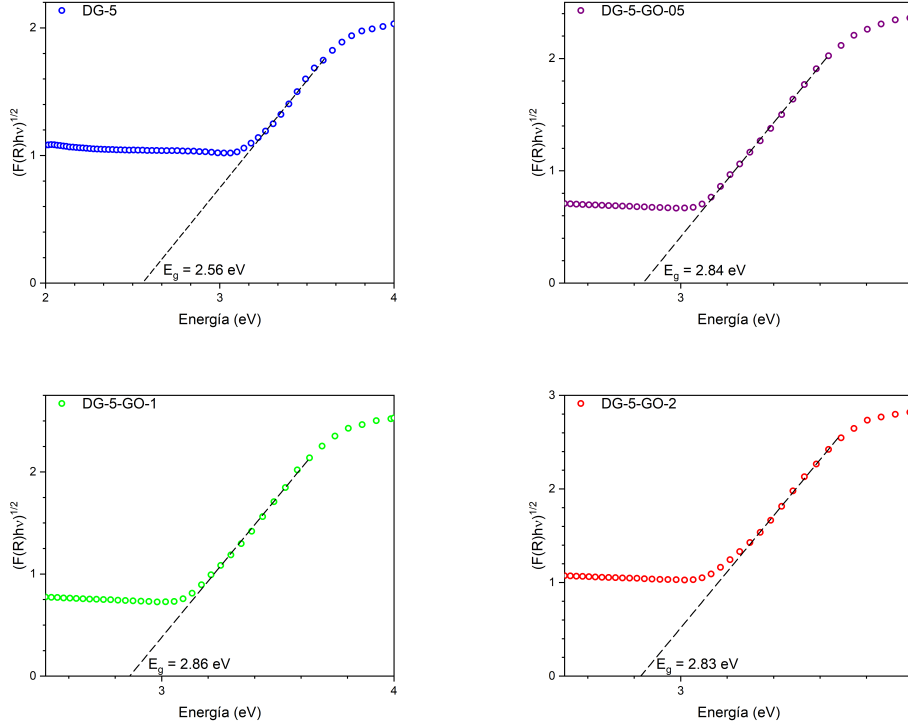


Figura 3.4: Funciones transformadas de Kubelka-Munk $[F(R)h\nu]^{1/2}$ en función de la energía de la luz absorbida, con su respectiva estimación del ancho de banda prohibida E_g .

Para el estudio de las propiedades optoelectrónicas de las distintas muestras se empleó el tratamiento de Kubelka-Munk a sus espectros de reflectancia difusa; y con ello se estimó su ancho de banda de energía prohibida E_g (Figura 3.4). La E_g se calculó mediante la intersección de la línea recta que pasa por, la pendiente más pronunciada de, la gráfica $[F(R)h\nu]^{1/2}$ contra $h\nu$ (puesto que el TiO₂ es un semiconductor de transición indirecta) y el fondo del espectro. Todas las muestras tienen una $E_g < 3.0$ eV y, por tanto, tienen menor E_g que la anatasa.

Se observa que la muestra DG-5 expone la E_g más baja (2.56 eV \sim 484 nm), mientras que las muestras con GO rondan el valor de 2.8 eV (\sim 443 nm); en este caso, la energía de banda prohibida aumentó (aunque sigue estando en el rango visible) por la presencia del GO. El comportamiento de los espectros de la Figura 3.3 puede deberse a la densidad de electrones en el material y su capacidad de transferencia; por ejemplo: el hecho de que DG-5 sea la muestra que más reflectancia tuvo en el rango UV, aún siendo la que tiene menor E_g , puede explicarse con una capacidad muy pobre de transferencia de cargas. De hecho, un exceso de V_O forma una banda de impurezas de V_O que se superpone a la banda de conducción (produciendo así un semiconductor degenerado); esta banda de impurezas de V_O actúa como una trampa de electrones, degradando la transferencia entre la banda de valencia y de conducción [149]. El hecho de que la síntesis haya reducido las vacancias de oxígeno en el material (de acuerdo a los espectros Raman), y que la muestra DG-5-GO-2 sea la que menos reflectancia presentó, sugiere un efecto sinérgico entre el TiO₂ y el GO que promueve la transferencia de cargas. Los electrones fotogenerados en la banda de conducción del r-TiO₂ se transferirían a la superficie, altamente conductiva, del GO; lo que promueve aún más la separación de huecos de electrones y podría evitar enormemente la recombinación de cargas [150].

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
3.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS NANOCOMPUESTOS DE
R-TiO₂/R-GO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

3.4. Caracterización morfológica de los nanocompuestos de
r-TiO₂/r-GO por microscopia electrónica de barrido

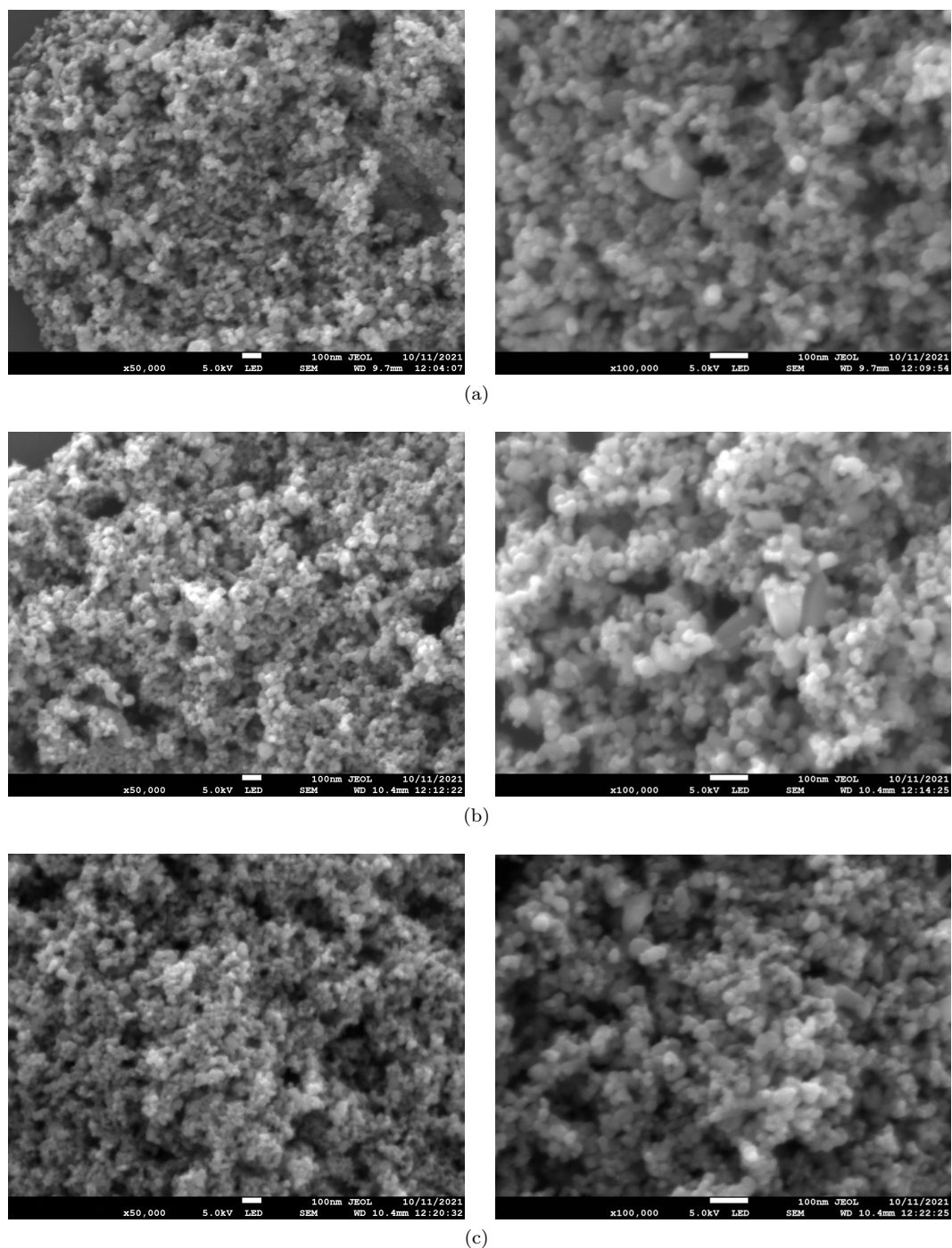


Figura 3.5: Imágenes SEM de los materiales nanocompuestos: (a) DG-5-GO-05, (b) DG-5-GO-1 y (c) DG-5-GO-2.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN
3.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS NANOCOMPUESTOS DE
R-TiO₂/R-GO POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

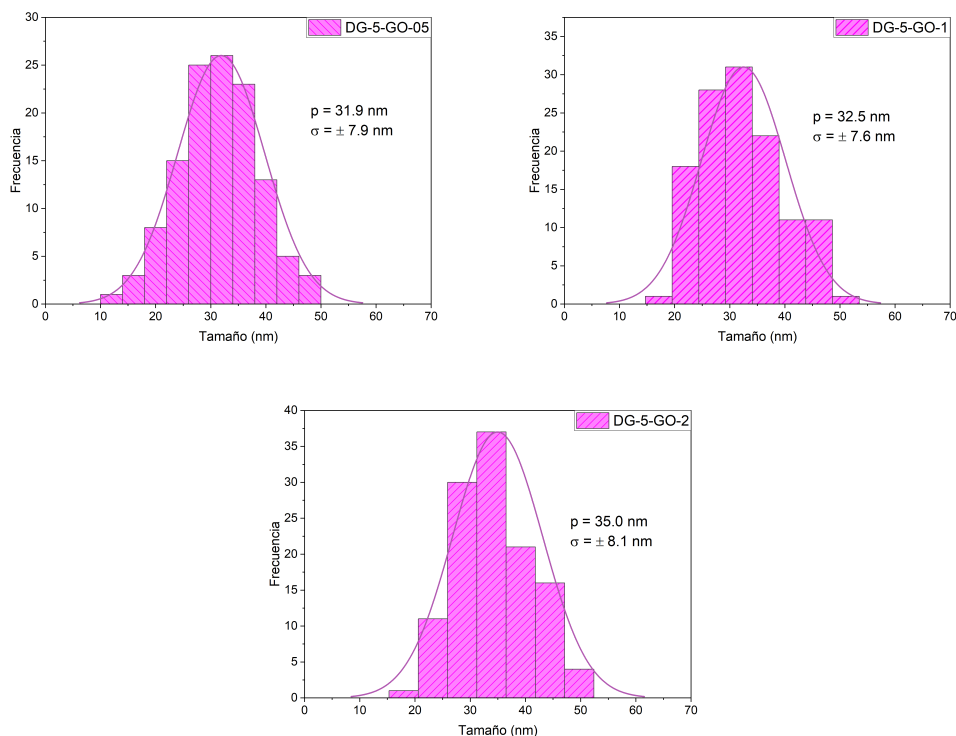


Figura 3.6: Histogramas de distribución de tamaño de las partículas de los nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO con su respectivo ajuste gaussiano.

En la Figura 3.5 se presentan las imágenes SEM de las muestras de TiO₂ con diferente porcentaje de GO; Ee observa la formación de partículas con morfologías cuasiesféricas en los tres compuestos. En la muestra DG-5-GO-05 (Figura 3.5a) es posible notar parte de la superficie del GO, confirmando que esta es cubierta por las nanopartículas de r-TiO₂. No hay ningún cambio evidente notorio en la morfología de las nanopartículas de las tres muestras, en concordancia con el análisis XRD; es posible notar aglomeración en las nanopartículas de los tres compuestos. Todo esto es consistente con las morfologías observadas en trabajos previos para nanocompuestos de TiO₂/GO preparados por tratamiento hidrotérmal [81, 87, 147].

Muestra	Tamaño promedio (nm)	Desviación estándar (nm)
DG-5-GO-05	31.9	7.9
DG-5-GO-1	32.5	7.6
DG-5-GO-2	35.0	8.1

Tabla 3.2: Promedio y desviación estándar del tamaño de las partículas de los nanocompuestos sintetizados.

En la Tabla 3.2 se enlistan los datos expuestos de los histogramas de distribución de tamaño que se ven en la Figura 3.6 —el tamaño promedio de las nanopartículas para cada muestra está representado por p y su desviación estándar por σ —. De acuerdo con los resultados obtenidos es posible observar como el incremento de GO en los materiales nanocompuestos de r-TiO₂ aumenta ligeramente el tamaño de las partículas.

Capítulo 4

Conclusiones

Se prepararon nanocompuestos de r-TiO₂/r-GO, con diferentes porcentajes en peso de GO, bajo tratamiento hidrotermal. Los nanocompuestos conservaron la estructura bifásica altamente cristalina del r-TiO₂ después del tratamiento, además de exponer una buena dispersión del r-TiO₂ en la superficie del GO; presentando partículas con morfología cuasiesférica del orden de los 30 nm, bien dispersas en la superficie del GO, que aumentaron su tamaño conforme se incrementó la cantidad de GO.

Curiosamente, la presencia del GO redujo las vacancias de oxígeno en el r-TiO₂; en concordancia con ello, hubo un incremento en el ancho de la banda de energía prohibida (la cual siguió siendo menor que la de las tres fases principales del TiO₂ prístino). La caracterización óptica y estructural sugirió que hubo un exceso de reducción del r-TiO₂, el cual disminuyó con la síntesis de los nanocompuestos; al mismo tiempo hubo una reducción del GO. Los resultados sugieren que el GO promueve una eficiente separación de cargas en el nanocompuesto, cualidad que mejoró aumentando su cantidad; la presencia del GO también podría evitar la recombinación de cargas. En particular la muestra DG-5-GO-2 mostró ser la muestra con un efecto óptimo de sinergia entre el GO y el r-TiO₂: fue la que tuvo, de todas las muestras, menor reflectancia y mayor actividad en el rango de mayor absorción.

Apéndice A

Teoría de Kubelka-Munk

La teoría de Kubelka-Munk (K-M) se basa en la premisa de que la reflexión es difusa. También presupone que la radiación incidente es difusa, es decir, que la intensidad es la misma en todas las direcciones [129]. Para desarrollarla, según la referencia [151], se usa la luz resultante que emerge desde un medio translucido a uno opaco (asumiendo que sólo hay dos canales de luz viajando en direcciones opuestas).

Sea una capa paralela de grosor d , capaz tanto de dispersar como de absorber radiación, que es irradiada en la dirección $-x$ con un flujo de radiación monocromático y difuso $I_{(x=d)}$. Si la extensión de la capa en el plano yz es muy grande en comparación con d , los efectos de los bordes pueden ignorarse.

Tomando una capa infinitesimal de grosor dx paralela a la superficie, se denominará

$I \equiv$ Flujo de radiación en $-x$ (absorción)

$J \equiv$ Flujo de radiación en x (dispersión).

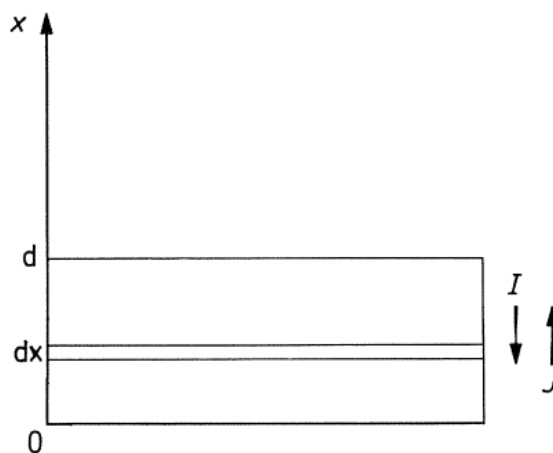


Figura A.1: Modelo de Kubelka-Munk de la absorción y dispersión de luz.

La capa dx es sujeta a radiación en dirección de todos los ángulos posibles con respecto a x , por lo que la longitud promedio de la trayectoria de la radiación dentro de esta capa no es igual a dx . Para una dirección θ en particular, la longitud de la trayectoria es

$$d\xi = \frac{dx}{\cos \theta}. \quad (\text{A.1})$$

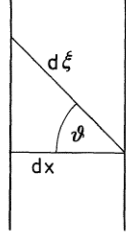


Figura A.2: Longitud de trayectoria media para dispersión isotrópica

Si se designa a la distribución angular del flujo de radiación que incide sobre la capa de espesor dx como $\frac{\partial I}{\partial \theta}$, entonces la intensidad relativa de la dirección θ está dada por

$$\frac{1}{I_0} \frac{\partial I}{\partial \theta} d\theta, \quad (\text{A.2})$$

con I_0 el flujo total incidiendo en el hemisferio. Para obtener el valor promedio de la longitud de la trayectoria de la radiación dentro de la capa dx , se debe integrar de 0 a $\frac{\pi}{2}$:

$$d\bar{\xi}_I \equiv dx \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{I_0 \cos \theta} \frac{\partial I}{\partial \theta} d\theta \equiv \mu dx.$$

Similarmente para la dirección opuesta

$$d\bar{\xi}_J \equiv dx \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{J_0 \cos \theta} \frac{\partial J}{\partial \theta} d\theta \equiv \nu dx.$$

Una distribución angular isotrópica de radiación dispersada se caracteriza por poseer la misma intensidad en todas las direcciones. Para un plano sobre el que incide radiación difusa, la distribución angular es

$$\begin{aligned} \frac{\partial I}{\partial \theta} &= 2I_0 \sin \theta \cos \theta \\ \frac{\partial J}{\partial \theta} &= 2J_0 \sin \theta \cos \theta. \end{aligned}$$

Insertando esto en las expresiones para $d\bar{\xi}_I$ y $d\bar{\xi}_J$ se obtiene

$$\mu = \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2 \sin \theta d\theta = 2, \quad \nu = \int_0^{\frac{\pi}{2}} 2 \sin \theta d\theta = 2.$$

De manera que la longitud de la irradiación difusa es dos veces el grosor geométrico de la capa.

Si la radiación es paralela, de acuerdo con la expresión (A.1), se tiene que $d\xi = 2dx$ cuando $\theta = 60^\circ$. Por otra parte, también se vio que para la porción dispersa de la radiación $\mu = 2$, por lo tanto es posible usar los haces de luz cuyo ángulo es de 60° sin afectar la validez de

$$d\bar{\xi}_I = d\bar{\xi}_J = 2dx.$$

Designando al coeficiente de absorción del material como k y al coeficiente de dispersión por centímetro como s , dentro de la capa (bajo las condiciones que están siendo tratadas) se absorbe una fracción de radiación $kI2dx$ y se pierde $sI2dx$ por retrodispersión. El flujo de radiación J desde abajo dará por sí mismo la fracción $sJ2dx$ a través de la dispersión en $-x$, por lo que el elemento diferencial dx de la capa se compone de tres partes:

$$-dI = -kI2dx - sI2dx + sJ2dx.$$

Similarmente, se obtiene la intensidad de la reducción de J en x :

$$dJ = -kJ2dx - sJ2dx + sI2dx.$$

J aumenta conforme lo hace x , e I disminuye, así se ve que dI y dJ tienen signos opuestos.

Nombrando

$$2k \equiv K, \quad 2s \equiv S,$$

se obtienen simultáneamente las dos ecuaciones diferenciales fundamentales que describen los procesos de absorción y dispersión:

$$\begin{aligned} -\frac{dI}{dx} &= -(K + S)I + SJ \\ \frac{dJ}{dx} &= -(K + S)J + SI. \end{aligned}$$

Sustituyendo

$$\frac{S + K}{S} = 1 + \frac{K}{S} \equiv a,$$

las ecuaciones pueden escribirse en la forma

$$\begin{aligned} \frac{-dI}{Sdx} &= -aI + J \\ \frac{dJ}{Sdx} &= -aJ + I. \end{aligned}$$

Dividiendo la primera ecuación por I , la segunda por J , y sumándolas se obtiene

$$\frac{J}{I} \equiv r.$$

De donde

$$\begin{aligned} \frac{dr}{Sdx} &= r^2 - 2ar + 1 \\ \Rightarrow \frac{dr}{r^2 - 2ar + 1} &= S \int dx. \end{aligned}$$

Ahora, considerando que en las fronteras de las capas

$$x = 0: \quad \left(\frac{J}{I}\right)_{x=0} = R_g = \text{Reflectancia del fondo}$$

$$x = d: \quad \left(\frac{J}{I}\right)_{x=d} = R = \text{Reflectancia de la muestra,}$$

al integrar por fracciones parciales se obtiene

$$\ln \left[\frac{(R - a - \sqrt{a^2 - 1})(R_g - a + \sqrt{a^2 - 1})}{(R_g - a - \sqrt{a^2 - 1})(R - a + \sqrt{a^2 - 1})} \right] = 2Sd\sqrt{a^2 - 1}.$$

Cuando $d = \infty$ (grosor infinito), $R_g = 0$ y

$$\begin{aligned} (-a - \sqrt{a^2 - 1})(R_\infty - a + \sqrt{a^2 - 1}) &= 0 \\ \Rightarrow R_\infty &= \frac{1}{a + \sqrt{a^2 - 1}} = a - \sqrt{a^2 - 1} = 1 + \frac{K}{S} - \sqrt{\frac{K^2}{S^2} + 2\frac{K}{S}} \\ &= \frac{S}{S + K + \sqrt{K(K + 2S)}}. \end{aligned}$$

Resolviendo para $\frac{K}{S}$:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty),$$

que es la **función de Kubelka-Munk**.

Apéndice B

Muestra	Pico (cm^{-1})	Asignación	Área	FWHM (cm^{-1})
DG-5	143	E_g^{An}	90721.50	12.7
GO	1338	D	102058.15	112.02
GO	1592	G	81079.24	69.35
DG-5-GO-05	141	E_g^{An}	121328.71	11.57
DG-5-GO-05	1338	D	5037.04	105.15
DG-5-GO-05	1608	G	2609.57	43.45
DG-5-GO-1	141	E_g^{An}	118523.65	11.12
DG-5-GO-1	1334	D	49119.77	106.80
DG-5-GO-1	1608	G	21978.02	61.57
DG-5-GO-2	142	E_g^{An}	108302.16	12.30
DG-5-GO-2	1323	D	126637.57	107.52
DG-5-GO-2	1602	G	63202.92	64.21

Tabla B.1: Información de los picos Raman más representativos del TiO_2 y del GO en las muestras estudiadas.

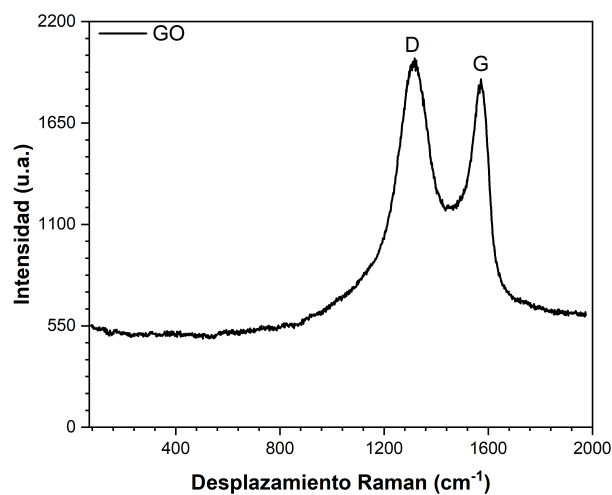


Figura B.1: Espectro Raman del óxido de grafeno.

Bibliografía

- [1] J. M. Coronado, “A Historical Introduction to Photocatalysis,” in *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* (J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, and R. Portela, eds.), pp. 1–4, London: Springer London, 2013.
- [2] K. Hashimoto, H. Irie, and A. Fujishima, “TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 44, pp. 8269–8285, Dec. 2005.
- [3] J. Moma and J. Baloyi, “Modified Titanium Dioxide for Photocatalytic Applications,” in *Photocatalysts - Applications and Attributes* (S. Bahadar Khan and K. Akhtar, eds.), IntechOpen, Mar. 2019.
- [4] M. Pelaez, N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. Dunlop, J. W. Hamilton, J. Byrne, K. O’Shea, M. H. Entezari, and D. D. Dionysiou, “A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 125, pp. 331–349, Aug. 2012.
- [5] X. Chen, L. Liu, P. Y. Yu, and S. S. Mao, “Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals,” *Science*, vol. 331, pp. 746–750, Feb. 2011.
- [6] A. Naldoni, M. Altomare, G. Zoppellaro, N. Liu, S. Kment, R. Zboril, and P. Schmuki, “Photocatalysis with Reduced TiO₂: From Black TiO₂ to Cocatalyst-Free Hydrogen Production,” *ACS Catalysis*, vol. 9, pp. 345–364, Jan. 2019.
- [7] M. Zhang, Q. Pei, W. Chen, L. Liu, T. He, and P. Chen, “Room temperature synthesis of reduced TiO₂ and its application as a support for catalytic hydrogenation,” *RSC Advances*, vol. 7, pp. 4306–4311, Jan. 2017.
- [8] N. Liu, C. Schneider, D. Freitag, U. Venkatesan, V. R. R. Marthala, M. Hartmann, B. Winter, E. Spiecker, A. Osvet, E. M. Zolnhofer, K. Meyer, T. Nakajima, X. Zhou, and P. Schmuki, “Hydrogenated Anatase: Strong Photocatalytic Dihydrogen Evolution without the Use of a Co-Catalyst,” *Angewandte Chemie*, vol. 126, pp. 14425–14429, Dec. 2014.
- [9] N. Liu, X. Zhou, N. T. Nguyen, K. Peters, F. Zoller, I. Hwang, C. Schneider, M. E. Miehlich, D. Freitag, K. Meyer, D. Fattakhova-Rohlfing, and P. Schmuki, “Black Magic in Gray Titania: Noble-Metal-Free Photocatalytic H₂ Evolution from Hydrogenated Anatase,” *ChemSusChem*, vol. 10, pp. 62–67, Jan. 2017.
- [10] D. Zhang, M. Yang, and S. Dong, “Improving photocatalytic activity of TiO₂ through reduction,” *RSC Advances*, vol. 5, no. 45, pp. 35661–35666, 2015.
- [11] S. G. Ullattil, S. B. Narendranath, S. C. Pillai, and P. Periyat, “Black TiO₂ Nanomaterials: A Review of Recent Advances,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 343, pp. 708–736, July 2018.

- [12] L. Andronic and A. Enesca, “Black TiO₂ Synthesis by Chemical Reduction Methods for Photocatalysis Applications,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 8, 2020.
- [13] R. Li, T. Li, and Q. Zhou, “Impact of Titanium Dioxide (TiO₂) Modification on Its Application to Pollution Treatment—A Review,” *Catalysts*, vol. 10, p. 804, July 2020.
- [14] A. Tayel, A. R. Ramadan, and O. A. El Seoud, “Titanium Dioxide/Graphene and Titanium Dioxide/Graphene Oxide Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Applications for Water Decontamination,” *Catalysts*, vol. 8, p. 491, Nov. 2018.
- [15] “GRAPHENE.” Disponible en <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-physicsprize2010.pdf>.
- [16] N. K. Ibrayev, E. V. Seliverstova, A. E. Sadykova, and T. M. Serikov, “Synthesis, Structure, and Physical Properties of a Nanocomposite Based on Graphene Oxide and TiO₂,” *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 95, pp. 747–753, Apr. 2021.
- [17] T. N. Lambert, C. A. Chavez, B. Hernandez-Sanchez, P. Lu, N. S. Bell, A. Ambrosini, T. Friedman, T. J. Boyle, D. R. Wheeler, and D. L. Huber, “Synthesis and Characterization of Titania-Graphene Nanocomposites,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 19812–19823, Nov. 2009.
- [18] V. Stengl, S. Bakardjieva, T. Matys Grygar, J. Bludská, and M. Kormunda, “TiO₂-Graphene Oxide Nanocomposite as Advanced Photocatalytic Materials,” *Chemistry Central journal*, vol. 7, p. 41, Feb. 2013.
- [19] U. Nakhikham, *MULTIFUNCTIONAL TITANIUM DIOXIDE-GRAPHENE OXIDE MATERIALS FOR WATER PURIFICATION*. PhD thesis, Aalborg University, Faculty of Engineering and Science, May 2019.
- [20] G. Zhou, L. Shen, Z. Xing, X. Kou, S. Duan, L. Fan, H. Meng, Q. Xu, X. Zhang, L. Li, M. Zhao, J. Mi, and Z. Li, “Ti³⁺ self-doped mesoporous black TiO₂/graphene assemblies for unpredicted-high solar-driven photocatalytic hydrogen evolution,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 505, pp. 1031–1038, Nov. 2017.
- [21] W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley and Sons, Incorporated, 9th ed., Nov. 2013.
- [22] W. J. Wright and D. R. Askeland, *CIENCIA E INGENIERIA DE LOS MATERIALES*. Cengage Learning, 7th ed., 2016. OCLC: 1201660684.
- [23] D. Marín Silva, S. Rivero, and A. Pinotti, “Propiedades funcionales de películas nanocompuestas a base de quitosano,” in *IV Jornadas de Investigación, Transferencia y Extensión de la Facultad de Ingeniería*, June 2017.
- [24] Y. Janzeer, *SURFACE MODIFICATION OF TITANIUM AND TITANIUM ALLOYS TO ENHANCE BONE HEALING*. PhD thesis, King’s College London, Department of Biomaterials, Biomimetics & Biophotonics, Jan. 2013.
- [25] J. E. S. Haggerty, L. T. Schelhas, D. A. Kitchaev, J. S. Mangum, L. M. Garten, W. Sun, K. H. Stone, J. D. Perkins, M. F. Toney, G. Ceder, D. S. Ginley, B. P. Gorman, and J. Tate, “High-fraction brookite films from amorphous precursors,” *Scientific Reports*, vol. 7, p. 15232, Nov. 2017.
- [26] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, and J. Lei, “Phase Control of TiO₂ Photocatalyst,” in *Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications* (J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, and J. Lei, eds.), Lecture Notes in Chemistry, pp. 133–172, Singapore: Springer, 2018.

- [27] X. Chen and S. S. Mao, "Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications," *Chemical Reviews*, vol. 107, pp. 2891–2959, July 2007.
- [28] H. Zhang and J. F. Banfield, "Structural Characteristics and Mechanical and Thermodynamic Properties of Nanocrystalline TiO₂," *Chemical Reviews*, vol. 114, pp. 9613–9644, Oct. 2014.
- [29] F. Parrino, F. R. Pomilla, G. Camera-Roda, V. Loddo, and L. Palmisano, "2 - Properties of titanium dioxide," in *Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications* (F. Parrino and L. Palmisano, eds.), Metal Oxides, pp. 13–66, Elsevier, 2021.
- [30] J. M. Coronado and M. D. Hernández-Alonso, "The Keys of Success: TiO₂ as a Benchmark Photocatalyst," in *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications* (J. M. Coronado, F. Fresno, M. D. Hernández-Alonso, and R. Portela, eds.), Green Energy and Technology, pp. 85–101, London: Springer, 2013.
- [31] I.-M. Low, H. M. Albetran, V. M. d. l. P. Pidal, and F. K. Yam, *Nanostructured Titanium Dioxide in Photocatalysis*. CRC Press, June 2021.
- [32] W. Hu, L. Li, G. Li, Y. Liu, and R. L. Withers, "Atomic-scale control of TiO₆ octahedra through solution chemistry towards giant dielectric response," *Scientific Reports*, vol. 4, p. 6582, Oct. 2014.
- [33] V. C. Fuertes, C. F. A. Negre, M. B. Oviedo, F. P. Bonafé, F. Y. Oliva, and C. G. Sánchez, "A theoretical study of the optical properties of nanostructured TiO₂," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, p. 115304, Feb. 2013.
- [34] J. Zhang, P. Zhou, J. Liu, and J. Yu, "New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO₂," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 20382–20386, Sept. 2014.
- [35] M. H. Samat, M. F. M. Taib, O. H. Hassan, M. Z. A. Yahya, and A. M. M. Ali, "Structural, electronic and optical properties of brookite phase titanium dioxide," *Materials Research Express*, vol. 4, p. 044003, Apr. 2017.
- [36] C. Liao, Y. Li, and S. C. Tjong, "Visible-Light Active Titanium Dioxide Nanomaterials with Bactericidal Properties," *Nanomaterials*, vol. 10, p. 124, Jan. 2020.
- [37] N. T. Nolan, M. K. Seery, and S. C. Pillai, "Spectroscopic Investigation of the Anatase-to-Rutile Transformation of Sol-Gel-Synthesized TiO₂ Photocatalysts," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 16151–16157, Sept. 2009.
- [38] D. A. H. Hanaor and C. C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation," *Journal of Materials Science*, vol. 46, pp. 855–874, Feb. 2011.
- [39] R. Verma, J. Gangwar, and A. K. Srivastava, "Multiphase TiO₂ nanostructures: a review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health," *RSC Advances*, vol. 7, pp. 44199–44224, Sept. 2017.
- [40] M. Zhang, T. Chen, and Y. Wang, "Insights into TiO₂ polymorphs: highly selective synthesis, phase transition, and their polymorph-dependent properties," *RSC Advances*, vol. 7, pp. 52755–52761, Nov. 2017.
- [41] O. Ola and M. Maroto-Valer, "Review of material design and reactor engineering on TiO₂ photocatalysis for CO₂ reduction," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 24, June 2015.

- [42] V. Etacheri, C. Di Valentin, J. Schneider, D. Bahnemann, and S. C. Pillai, "Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 25, pp. 1–29, 2015.
- [43] A. R. Khataee and G. A. Mansoori, *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications*. World Scientific, 2012.
- [44] M. Yan, F. Chen, J. Zhang, and M. Anpo, "Preparation of Controllable Crystalline Titania and Study on the Photocatalytic Properties," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, pp. 8673–8678, May 2005. Publisher: American Chemical Society.
- [45] C. Garlisi, G. Scandura, A. Yusuf, and S. Al Jitan, "13 - Functionalization of glass by TiO₂-based self-cleaning coatings," in *Titanium Dioxide (TiO₂) and Its Applications* (F. Parrino and L. Palmisano, eds.), Metal Oxides, pp. 395–428, Elsevier, 2021.
- [46] S. Trivedi, K. Lobo, and H. Matte, "Synthesis, Properties, and Applications of Graphene," in *Fundamentals and Sensing Applications of 2D Materials* (M. Hywel, C. S. Rout, and D. J. Late, eds.), pp. 25–90, Woodhead Publishing, Jan. 2019.
- [47] A. A. Moosa and M. S. Abed, "Graphene preparation and graphite exfoliation," *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 45, pp. 493–519, June 2021.
- [48] A. Hirsch, "The era of carbon allotropes.," *Nature materials*, vol. 9, pp. 868–871, Oct. 2010.
- [49] R. B. Heimann, S. E. Evsvukov, and Y. Koga, "Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization," *Carbon*, vol. 35, pp. 1654–1658, Jan. 1997.
- [50] E. Belenkov, "Classification of carbon structures," in *Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials.*, (Sudak - Crimea - Ukraine), pp. 730–733, Sept. 2003.
- [51] P. R. Wallace, "The Band Theory of Graphite," *Physical Review*, vol. 71, pp. 622–634, May 1947.
- [52] E. Martínez-Guerra, M. E. Cifuentes-Quintal, and R. d. Coss, "Grafeno: un paso hacia el futuro," *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 2, no. 1, 2009.
- [53] A. K. Geim and K. S. Novoselov, "The rise of graphene," *Nature Materials*, vol. 6, pp. 183–191, Mar. 2007.
- [54] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *Science*, vol. 306, pp. 666–669, Oct. 2004.
- [55] T. Radadiya, "A PROPERTIES OF GRAPHENE," *European Journal of Material Sciences*, vol. 2, pp. 6–18, Sept. 2015.
- [56] Z.-y. Han, L.-j. Huang, H.-j. Qu, Y.-x. Wang, Z.-j. Zhang, Q.-l. Rong, Z.-q. Sang, Y. Wang, M. J. Kipper, and J.-g. Tang, "A review of performance improvement strategies for graphene oxide-based and graphene-based membranes in water treatment," *Journal of Materials Science*, vol. 56, pp. 9545–9574, June 2021.
- [57] W. Gao, "Synthesis, Structure, and Characterizations," in *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications* (W. Gao, ed.), pp. 1–28, Cham: Springer International Publishing, 2015.
- [58] A. T. Dideikin and A. Y. Vul', "Graphene Oxide and Derivatives: The Place in Graphene Family," *Frontiers in Physics*, vol. 6, p. 149, 2019.

- [59] A. M. Dimiev, "Mechanism of Formation and Chemical Structure of Graphene Oxide," in *Graphene Oxide*, pp. 36–84, John Wiley & Sons, Ltd, 2016.
- [60] S. C. Ray, "Chapter 2 - Application and Uses of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide," in *Applications of Graphene and Graphene-Oxide Based Nanomaterials* (S. C. Ray, ed.), Micro and Nano Technologies, pp. 39–55, Oxford: William Andrew Publishing, Jan. 2015.
- [61] R. B. Mathur, B. P. Singh, and S. Pande, "Graphene and Graphene Oxide," in *Carbon Nanomaterials*, pp. 149–182, Taylor & Francis, 2016.
- [62] V. García Martínez, "Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo," Master's thesis, Universidad de Oviedo, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, July 2013.
- [63] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, and R. S. Ruoff, "The chemistry of graphene oxide," *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 1, pp. 228–240, 2010.
- [64] H. He, J. Klinowski, M. Forster, and A. Lerf, "A new structural model for graphite oxide," *Chemical Physics Letters*, vol. 287, no. 1, pp. 53–56, 1998.
- [65] I. V. Pavlidis, "Catalysis," in *Graphene Oxide*, pp. 382–409, John Wiley & Sons, Ltd, 2016.
- [66] K. A. Mkhoyan, A. W. Contryman, J. Silcox, D. A. Stewart, G. Eda, C. Mattevi, S. Miller, and M. Chhowalla, "Atomic and Electronic Structure of Graphene-Oxide," *Nano Letters*, vol. 9, pp. 1058–1063, Mar. 2009.
- [67] S. Pei and H.-M. Cheng, "The reduction of graphene oxide," *Carbon*, vol. 50, pp. 3210–3228, Aug. 2012.
- [68] P. Montes-Navajas, N. G. Asenjo, R. Santamaría, R. Menéndez, A. Corma, and H. García, "Surface Area Measurement of Graphene Oxide in Aqueous Solutions," *Langmuir*, vol. 29, pp. 13443–13448, Nov. 2013.
- [69] L. L. Zhang, X. Zhao, M. D. Stoller, Y. Zhu, H. Ji, S. Murali, Y. Wu, S. Perales, B. Clevenger, and R. S. Ruoff, "Highly conductive and porous activated reduced graphene oxide films for high-power supercapacitors," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 1806–1812, Apr. 2012.
- [70] H. J. Cui, H. M. Yu, J. F. Zheng, Z. J. Wang, Y. Y. Zhu, S. P. Jia, J. Jia, and Z. P. Zhu, "N-Doped graphene frameworks with superhigh surface area: excellent electrocatalytic performance for oxygen reduction," *Nanoscale*, vol. 8, pp. 2795–2803, Jan. 2016.
- [71] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa, and A. Rousset, "Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 39, pp. 507–514, Apr. 2001.
- [72] Z. Rafiei-Sarmazdeh, S. M. Zahedi-Dizaji, and A. K. Kang, "Two-Dimensional Nanomaterials," in *Nanostructures* (S. Ameen, M. S. Akhtar, and H.-S. Shin, eds.), IntechOpen, May 2019.
- [73] J. Zhang, L. Xu, B. Zhou, Y. Zhu, and X. Jiang, "The pristine graphene produced by liquid exfoliation of graphite in mixed solvent and its application to determination of dopamine," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 513, pp. 279–286, Mar. 2018.
- [74] D. Wei and J. Kivioja, "Graphene for energy solutions and its industrialization," *Nanoscale*, vol. 5, pp. 10108–10126, Oct. 2013.

- [75] K. Spyrou and P. Rudolf, "An Introduction to Graphene," in *Functionalization of Graphene*, pp. 1–20, John Wiley & Sons, Ltd, 2014.
- [76] H. K. Jeong, M. H. Jin, K. P. So, S. C. Lim, and Y. H. Lee, "Tailoring the characteristics of graphite oxides by different oxidation times," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, p. 065418, Mar. 2009.
- [77] L. Guo, R.-Q. Shao, Y.-L. Zhang, H.-B. Jiang, X.-B. Li, S.-Y. Xie, B.-B. Xu, Q.-D. Chen, J.-F. Song, and H.-B. Sun, "Bandgap Tailoring and Synchronous Microdevices Patterning of Graphene Oxides," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 116, pp. 3594–3599, Feb. 2012.
- [78] J. Zhao, L. Liu, and F. Li, "Conclusion and Outlook," in *Graphene Oxide: Physics and Applications* (J. Zhao, L. Liu, and F. Li, eds.), SpringerBriefs in Physics, pp. 153–154, Berlin, Heidelberg: Springer, 2015.
- [79] W. Yu, L. Sisi, Y. Haiyan, and L. Jie, "Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review," *RSC Advances*, vol. 10, no. 26, pp. 15328–15345, 2020.
- [80] A.-N. Chowdhury, J. Shapter, and A. B. Imran, *Innovations in nanomaterials*. 2015. OCLC: 921926590.
- [81] N. Ibrayev, A. Zhumabekov, S. Ghyngazov, and E. Lysenko, "Synthesis and study of the properties of nanocomposite materials TiO₂-GO and TiO₂-rGO," *Materials Research Express*, vol. 6, p. 125036, Nov. 2019.
- [82] L. Li, L. Yu, Z. Lin, and G. Yang, "Reduced TiO₂-Graphene Oxide Heterostructure As Broad Spectrum-Driven Efficient Water-Splitting Photocatalysts," *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 8, pp. 8536–8545, Apr. 2016.
- [83] G. Gao, Q. Zhu, H. Chong, J. Zheng, C. Fan, and G. Li, "Synthesis of Biphasic Defective TiO_{2-x}/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites with Highly Enhanced Photocatalytic Activity," *Chemical Research in Chinese Universities*, vol. 34, pp. 158–163, Apr. 2018.
- [84] P. Wang, N. M. Dimitrijevic, A. Y. Chang, R. D. Schaller, Y. Liu, T. Rajh, and E. A. Rozhkova, "Photoinduced Electron Transfer Pathways in Hydrogen-Evolving Reduced Graphene Oxide-Boosted Hybrid Nano-Bio Catalyst," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 7995–8002, Aug. 2014.
- [85] S. Sheshmani and M. Nayebi, "Modification of TiO₂ with graphene oxide and reduced graphene oxide; enhancing photocatalytic activity of TiO₂ for removal of remazol Black B," *Polymer Composites*, vol. 40, no. 1, pp. 210–216, 2019.
- [86] L. M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, A. G. Kontos, N. G. Moustakas, J. L. Faria, J. M. Doña-Rodríguez, P. Falaras, and A. M. Silva, "TiO₂, surface modified TiO₂ and graphene oxide-TiO₂ photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light," *Chemical Engineering Journal*, vol. 224, pp. 17–23, May 2013.
- [87] Q. Huang, S. Tian, D. Zeng, X. Wang, W. Song, Y. Li, W. Xiao, and C. Xie, "Enhanced Photocatalytic Activity of Chemically Bonded TiO₂/Graphene Composites Based on the Effective Interfacial Charge Transfer through the C–Ti Bond," *ACS Catalysis*, vol. 3, pp. 1477–1485, July 2013.
- [88] S. Sorcar, Y. Hwang, C. A. Grimes, and S.-I. In, "Highly enhanced and stable activity of defect-induced titania nanoparticles for solar light-driven CO₂ reduction into CH₄," *Materials Today*, vol. 20, pp. 507–515, Nov. 2017.
- [89] D. C. Marcano, D. V. Kosynkin, J. M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L. B. Alemany, W. Lu, and J. M. Tour, "Improved Synthesis of Graphene Oxide," *ACS Nano*, vol. 4, pp. 4806–4814, Aug. 2010.

- [90] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. Hoboken, NJ: Wiley, 2nd ed., 2019.
- [91] “El proyecto.” Disponible en http://arquiberlab.com/es/info/6-el-proyecto#apartado_2_1.
- [92] “Book: Physical Methods in Chemistry and Nano Science (Barron),” July 2016. Disponible en [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_\(Barron\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Book%3A_Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_(Barron)).
- [93] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, “Chapter 1 - Basic Theory,” in *Introductory Raman Spectroscopy* (J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, eds.), pp. 1–94, San Diego: Academic Press, 2nd ed., Jan. 2003.
- [94] F. Zapata, A. López-Fernández, F. Ortega-Ojeda, G. Montalvo, and C. García-Ruiz, “A practical beginner’s guide to Raman microscopy,” *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 56, pp. 439–462, July 2021.
- [95] J. Otero and V. Cano, “Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones,” tech. rep., Aug. 2015.
- [96] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, R. Martínez Álvarez, and A. Herrera Fernández, *Métodos espectroscópicos en química orgánica*. Madrid: Síntesis, 2005. OCLC: 803823235.
- [97] J. M. Valtierra and C. F. Reyes, “La Simetría Molecular,” *Conciencia Tecnológica*, no. 27-30, 2005.
- [98] A. Prieto, L. Sanz, B. Torres, D. Sánchez, A. Sanz, I. Sánchez, and M. Barrera, “Caracterización de pigmentos mediante espectroscopía Raman,” *Departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Valladolid*, 2005.
- [99] “What is Raman Spectroscopy? - HORIBA.” Disponible en <https://www.horiba.com/en/en/raman-imaging-and-spectroscopy/>.
- [100] J. C. Russ, *Fundamentals of Energy Dispersive X-Ray Analysis: Butterworths Monographs in Materials*. Butterworth-Heinemann, Oct. 2013.
- [101] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, “X-Rays,” in *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, eds.), pp. 39–63, New York, NY: Springer, 2018.
- [102] B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*. Harlow: Pearson Education, 3rd ed., 2014.
- [103] A. Beiser, *Concepts of modern physics*. Boston: McGraw-Hill, 6th ed., 2003.
- [104] K. S. Krane, *Modern physics*. Hoboken, NJ: Wiley, 3rd ed., 2012.
- [105] A. A. Bunaciu, E. g. Udriștioiu, and H. Y. Aboul-Enein, “X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications,” *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 45, pp. 289–299, Oct. 2015.
- [106] “Electron Interactions.” Disponible en https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/electroninteractions.html.
- [107] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, “Electron Beam—Specimen Interactions: Interaction Volume,” in *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, eds.), pp. 1–14, New York, NY: Springer, 2018.

- [108] F. Krumeich, “Properties of Electrons, their Interactions with Matter and Applications in Electron Microscopy,” 2015.
- [109] A. Ul-Hamid, “Contrast Formation in the SEM,” in *A Beginners’ Guide to Scanning Electron Microscopy* (A. Ul-Hamid, ed.), pp. 77–128, Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [110] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, “Backscattered Electrons,” in *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* (J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, eds.), pp. 15–28, New York, NY: Springer, 2018.
- [111] X. Pardell, “El microscopio electrónico de barrido SEM - Apuntes de Electromedicina Xavier Pardell.” Disponible en <https://www.pardell.es/el-microscopio-electronico-de-barrido-sem.html>.
- [112] J. I. Goldstein, D. C. Joy, J. R. Michael, D. E. Newbury, N. W. M. Ritchie, and J. H. J. Scott, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, NY: Springer New York : Imprint: Springer, 4th ed., 2018.
- [113] A. Ul-Hamid, “Introduction,” in *A Beginners’ Guide to Scanning Electron Microscopy* (A. Ul-Hamid, ed.), pp. 1–14, Cham: Springer International Publishing, 2018.
- [114] H. Garbacz and A. Królikowski, “Corrosion resistance of nanocrystalline titanium,” in *Nanocrystalline Titanium*, pp. 145–173, Elsevier, 2019.
- [115] A. Yoshida, Y. Kaburagi, and Y. Hishiyama, “Scanning Electron Microscopy,” in *Materials Science and Engineering of Carbon*, pp. 71–93, Elsevier, 2016.
- [116] “SEM vs TEM.” Disponible en <http://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262>.
- [117] D. Y. Goswami, *Principles of solar engineering*. Boca Raton London New York: CRC Press, Taylor & Francis Group, 3rd ed., 2015.
- [118] D. Ball, “Interactions of Light with Matter,” *Field Guide to Spectroscopy*, vol. FG08, pp. 12–13, June 2012.
- [119] “Transparencia (física) - frwiki.wiki.” Disponible en https://es.frwiki.wiki/wiki/Transparencia_%28physique%29.
- [120] F. M. Mirabella, ed., *Modern techniques in applied molecular spectroscopy*. Techniques in analytical chemistry series, New York: Wiley, 1998.
- [121] G. Kortüm, “Regular and Diffuse Reflection,” in *Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications* (G. Kortüm, ed.), pp. 5–71, Berlin, Heidelberg: Springer, 1969.
- [122] J. Rodríguez-Quiñonez, O. Sergiyenko, L. Basaca-Preciado, V. Tyrssa, A. Gurko, M. Podrygalo, M. Lopez, and D. Hernandez-Balbuena, “Optical monitoring of scoliosis by 3D medical laser scanner,” *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 54, pp. 175–186, Mar. 2014.
- [123] J. Torrent and V. Barrón, “Diffuse Reflectance Spectroscopy,” in *Methods of Soil Analysis Part 5—Mineralogical Methods*, pp. 367–385, John Wiley & Sons, Ltd, 2008.
- [124] W. B. Baker, A. B. Parthasarathy, D. R. Busch, R. C. Mesquita, J. H. Greenberg, and A. G. Yodh, “Modified Beer-Lambert law for blood flow,” *Biomedical Optics Express*, vol. 5, pp. 4053–4075, Oct. 2014.

- [125] “Ley de Lambert-Beer y coeficiente de absorción.” Disponible en <https://web.ua.es/cuantica/docencia/QCE/node133.html>.
- [126] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, and U. Pal, “Use of Diffuse Reflectance Spectroscopy for Optical Characterization of Un-Supported Nanostructures,” *Revista Mexicana de Física*, vol. S53, pp. 18–22, Jan. 2007.
- [127] D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, and E. Iglesia, “Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, pp. 630–640, Jan. 1999.
- [128] Z. Chen and T. F. Jaramillo, “The Use of UV-visible Spectroscopy to Measure the Band Gap of a Semiconductor,” pp. 1–18, 2017.
- [129] F. S. Stone, “UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy Applied to Bulk and Surface Properties of Oxides and Related Solids,” in *Surface Properties and Catalysis by Non-Metals* (J. P. Bonnelle, B. Delmon, and E. Derouane, eds.), NATO ASI Series, pp. 237–272, Springer, 1983.
- [130] G. Kortüm, “Single and Multiple Scattering,” in *Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications* (G. Kortüm, ed.), pp. 72–102, Berlin, Heidelberg: Springer, 1969.
- [131] P. Kubelka and F. Munk, “on Optics of Paint Layers,” 2004.
- [132] G. Kortüm, W. Braun, and G. Herzog, “Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy,” *Angewandte Chemie International Edition in English*, vol. 2, no. 7, pp. 333–341, 1963.
- [133] L. Yang and B. Kruse, “Revised Kubelka-Munk theory. I. Theory and application,” *Journal of the Optical Society of America. A, Optics, Image Science, and Vision*, vol. 21, pp. 1933–1941, Oct. 2004.
- [134] S. M. Nilapwar, M. Nardelli, H. V. Westerhoff, and M. Verma, “Absorption Spectroscopy,” in *Methods in Enzymology*, vol. 500, pp. 59–75, Elsevier, 2011.
- [135] S. S. Instruments, “Diffuse Reflectance Measurement,” Jan. 2018. Disponible en <https://www.ssi.shimadzu.com/>.
- [136] H. Zhang, X. Lv, Y. Li, Y. Wang, and J. Li, “P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst,” *ACS Nano*, vol. 4, pp. 380–386, Jan. 2010.
- [137] G. Jiang, Z. Lin, C. Chen, L. Zhu, Q. Chang, N. Wang, W. Wei, and H. Tang, “TiO₂ nanoparticles assembled on graphene oxide nanosheets with high photocatalytic activity for removal of pollutants,” *Carbon*, vol. 49, pp. 2693–2701, July 2011.
- [138] Y. Liu, “Hydrothermal synthesis of TiO₂-RGO composites and their improved photocatalytic activity in visible light,” *RSC Advances*, vol. 4, pp. 36040–36045, Aug. 2014.
- [139] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen, “Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals,” vol. 33, pp. 912–916, Mar. 2000.
- [140] L. Kernazhitsky, V. Shymanovska, T. Gavrilko, V. Naumov, L. Fedorenko, V. Kshnyakin, and J. Baran, “Laser-Excited Excitonic Luminescence of Nanocrystalline TiO₂ Powder,” *Ukrainian Journal of Physics*, vol. 59, pp. 246–253, Mar. 2014.
- [141] M. A. Boda and M. A. Shah, “Fabrication mechanism of compact TiO₂ nanotubes and their photo-electrochemical ability,” *Materials Research Express*, vol. 4, p. 075908, July 2017.

- [142] J. C. Parker and R. W. Siegel, "Raman microprobe study of nanophase TiO₂ and oxidation-induced spectral changes," *Journal of Materials Research*, vol. 5, pp. 1246–1252, June 1990.
- [143] D. Yang, A. Velamakanni, G. Bozoklu, S. Park, M. Stoller, R. D. Piner, S. Stankovich, I. Jung, D. A. Field, C. A. Ventrice, and R. S. Ruoff, "Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy," *Carbon*, vol. 47, pp. 145–152, Jan. 2009.
- [144] A. V. Naumov, "Optical Properties of Graphene Oxide," in *Graphene Oxide*, pp. 147–174, John Wiley & Sons, Ltd, 2016.
- [145] T. N. Lambert, C. C. Luhrs, C. A. Chavez, S. Wakeland, M. T. Brumbach, and T. M. Alam, "Graphite oxide as a precursor for the synthesis of disordered graphenes using the aerosol-through-plasma method," *Carbon*, vol. 48, pp. 4081–4089, Nov. 2010.
- [146] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, and R. S. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide," *Carbon*, vol. 45, pp. 1558–1565, June 2007.
- [147] J. F. Leal, S. M. A. Cruz, B. T. A. Almeida, V. I. Esteves, P. A. A. P. Marques, and E. B. H. Santos, "TiO₂-rGO nanocomposite as an efficient catalyst to photodegrade formalin in aquaculture's waters, under solar light," *Environmental Science: Water Research & Technology*, vol. 6, pp. 1018–1027, Apr. 2020.
- [148] G. U. Byzynski, D. P. U. Volanti, C. Ribeiro, V. R. Mastelaro, and E. Longo, "Direct photo-oxidation and superoxide radical as major responsible for dye photodegradation mechanism promoted by TiO₂-rGO heterostructure," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, p. 17022, Oct. 2018.
- [149] J. Gan, X. Lu, J. Wu, S. Xie, T. Zhai, M. Yu, Z. Zhang, Y. Mao, S. C. I. Wang, Y. Shen, and Y. Tong, "Oxygen vacancies promoting photoelectrochemical performance of In₂O₃ nanocubes," *Scientific Reports*, vol. 3, p. 1021, Jan. 2013.
- [150] S. Wang, J. Cai, J. Mao, S. Li, J. Shen, S. Gao, J. Huang, X. Wang, I. P. Parkin, and Y. Lai, "Defective black Ti³⁺ self-doped TiO₂ and reduced graphene oxide composite nanoparticles for boosting visible-light driven photocatalytic and photoelectrochemical activity," *Applied Surface Science*, vol. 467-468, pp. 45–55, Feb. 2019.
- [151] G. Kortüm, "Phenomenological Theories of Absorption and Scattering of Tightly Packed Particles," in *Reflectance Spectroscopy: Principles, Methods, Applications* (G. Kortüm, ed.), pp. 103–169, Berlin, Heidelberg: Springer, 1969.