



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD FOTOCATALÍTICA DE
ELECTRODEPÓSITOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO
SOBRE NANOTUBOS DE DIÓXIDO DE TITANIO**

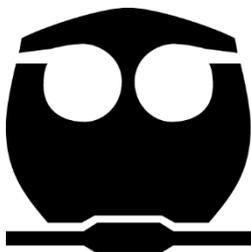
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

ALÍ KEVIN VILLASANA HERRERA



CIUDAD DE MÉXICO

2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía
VOCAL: Dr. Julio César Aguilar Cordero
SECRETARIO: Dr. Luis Fernando Olguín Contreras
1er. SUPLENTE: M. en C. Salvador Guadalupe Hernández Vargas
2° SUPLENTE: Dr. José Luis López Cervantes

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO DE FOTOELECTROQUÍMICA Y ELECTROCATÁLISIS 112,
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Aurora de los Ángeles Ramos Mejía

SUSTENTANTE:

Alí Kevin Villasana Herrera

Abreviaturas

% m/m	Porcentaje masa masa
% v/v	Porcentaje volumen volume
°C	Grados Celsius
A	Ampere
bar	Unidad de presión
BC	Banda de conducción
BV	Banda de Valencia
CE	Contraelectrodo
CrGO	Óxido de grafeno reducido químicamente
DCC	N,N'-diciclohexilcarbodiimida
DMAP	4-dimetilaminopiridina
DXR	Difracción de rayos X
e^-	Electrón
	Nivel de energía generado por la presencia de un dopante aceptor de
E_A	electrones en un semiconductor
ECS	Electrodo de calomel saturado
	Nivel de energía generado por la presencia de un dopante donador de
E_D	electrones en un semiconductor
E_F	Nivel de Fermi
E_g	Banda de energía prohibida o <i>band gap</i>
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
ER	Electrodo de referencia
ErGO	Óxido de grafeno reducido electroquímicamente
ET	Electrodo de trabajo
g	gramo
GO	Óxido de grafeno
h	Horas
h^+	hueco
$h\nu$	Radiación electromagnética

M	Concentración molar
MEB	Microscopia Electrónica de Barrido
mg	miligramo
min	minutos
mL	mililitro
nm	nanómetro
NTs	Nanotubos
PDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
POA	Proceso de oxidación avanzada
rGO	Óxido de grafeno reducido
s	segundos
TrGO	Óxido de grafeno reducido térmicamente
UV	Ultravioleta
V	Volt
VC	Voltamperometría cíclica
VL	Voltamperometría lineal
μ_e	Potencial de óxido reducción de un par O/R en un electrolito

Índice

I	Resumen.....	1
II	Introducción.....	2
III	Antecedentes.....	4
	3.1 Características y usos del TiO ₂	4
	3.2 Obtención de TiO ₂	5
	a) Método de sol gel.....	5
	b) Método hidrotérmico.....	6
	c) Método electroquímico.....	6
	d) Tratamiento térmico de nanoestructuras de TiO ₂	8
	3.3 Aplicación en fotocatalisis.....	8
	3.4 Teoría de bandas.....	9
	3.4.1 Semiconductores intrínsecos.....	10
	3.4.2 Semiconductores extrínsecos.....	10
	a) Semiconductor tipo <i>n</i>	11
	b) Semiconductor tipo <i>p</i>	11
	3.5 Interfase de un semiconductor tipo <i>n</i> y un electrolito.....	12
	3.6 Dopado de nanoestructuras de TiO ₂ para su uso en fotocatalisis.....	15
	3.6.1 Dopado de TiO ₂ con óxidos de grafeno.....	16
	3.7 Características del grafeno, GO y rGO.....	18
	3.8 Obtención de óxidos de grafeno.....	21
	3.8.1 Obtención de óxido de grafeno reducido (rGO).....	22
	a) Reducción térmica.....	22
	b) Reducción química.....	23
	c) Reducción hidrotérmica.....	23
	d) Reducción electroquímica en un paso.....	24
	c) Reducción electroquímica en dos pasos.....	25
	3.9 Procesos fotocatalíticos de TiO ₂ en presencia de óxidos de grafeno...	28

IV	Objetivos e hipótesis.....	30
	4.1 Objetivo general.....	30
	4.1.1 Objetivos particulares.....	30
	4.2 Hipótesis.....	30
V	Metodología experimental y caracterización.....	31
	5.1 Formación de nanotubos de TiO ₂ mediante anodizado de titanio.....	31
	5.2 Síntesis de GO.....	32
	a) Primera parte: síntesis de óxido de grafito (variación del método de Hummers)	32
	b) Segunda parte: Síntesis de GO mediante exfoliación de óxido de grafito.....	33
	5.3 Electrodeposición de GO sobre NTs de TiO ₂	33
	a) Primera parte: Obtención de potenciales de reducción de GO.....	33
	b) Segunda parte: electrodeposición de rGO sobre nanotubos de TiO ₂ ...	34
	5.4 Caracterización.....	36
	5.4.1 Espectroscopia Raman.....	36
	5.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)	36
	5.4.3 Difracción de Rayos X (DRX)	37
	5.4.4 Técnicas electroquímicas: VC y VL.....	38
VI	Resultados y análisis.....	39
VII	Conclusiones.....	57
VIII	Perspectivas.....	58
IX	Referencias.....	59
X	Anexo.....	66

I. Resumen

El objetivo de este trabajo fue estudiar la actividad fotocatalítica de nanotubos (NTs) de TiO_2 modificados con óxido de grafeno reducido (rGO), y compararla con la actividad obtenida de los NTs de TiO_2 sin modificar, con el fin de que el material obtenido pueda ser ocupado posteriormente como fotooxidante de contaminantes orgánicos en agua, en procesos de recuperación ambiental.

El TiO_2 se obtuvo a partir de anodizado de una placa de Ti. El electrolito soporte utilizado fue una disolución de etilenglicol, con NH_4F y agua. Esta metodología permitió obtener nanotubos de TiO_2 sobre la superficie metálica. Posteriormente, el tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$ permitió obtener en mayor proporción la estructura cristalina anatasa, la cual se reporta que es la más eficiente en procesos fotocatalíticos. Este material se caracterizó por técnicas espectroscópicas como Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), además de técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica y lineal (VC y VL), en oscuro y en presencia de luz UV. A su vez, la obtención de rGO implica tres pasos: el primero de ellos corresponde a la oxidación de grafito a partir del método de Hummers, el cual consiste en adicionar un agente oxidante en medio ácido. En este caso se utilizó H_2SO_4 concentrado y KMnO_4 , con un control cuidadoso de la temperatura, ya que ésta es determinante en las propiedades conductoras del rGO. El segundo paso consistió en exfoliar el óxido de grafito obtenido en el primer paso. La exfoliación consistió en colocar el sólido en un baño ultrasónico de agua durante 30 min, con el fin de separar las capas del material y obtener óxido de grafeno (GO). Finalmente, el GO se redujo y depositó simultáneamente sobre los NTs de TiO_2 potenciostáticamente. Tanto el grafito como el GO obtenido se caracterizaron mediante espectroscopia Raman, mientras que el sistema TiO_2/rGO se caracterizó por MEB, Raman, VC y VL. Se observó que la corriente anódica para la oxidación del agua aumentó al incorporar el depósito de rGO a los NTs de TiO_2 , por efecto del incremento del área en el electrodo. Sin embargo, la actividad fotocatalítica no aumentó como se esperaba, ya que la concentración de rGO sobre el TiO_2 no se controló y los sitios fotocatalíticos activos de los NTs fueron bloqueados por el rGO.

II. Introducción

Debido a la alta generación de residuos industriales, los procesos de oxidación avanzada (POA) por rutas electroquímicas han tomado relevancia durante las últimas décadas, ya que son metodologías que permiten la total mineralización de contaminantes orgánicos en agua. Uno de los materiales más estudiados para estos procesos es el TiO_2 , cuyas propiedades permiten que sea un semiconductor cercano a lo *ideal* en la remoción de dichos compuestos. Sin embargo, para que los procesos fotocatalíticos se lleven a cabo, se debe aplicar energía lumínica correspondiente a la banda de energía prohibida del semiconductor, la cual corresponde a luz UV en el caso del TiO_2 , lo cual dificulta su uso a nivel industrial y aumenta su costo de operación. Para mejorar las propiedades del TiO_2 en estos procesos, se han estudiado diferentes procesos de dopado de este material. El dopado contribuye a disminuir los niveles de energía del semiconductor, por lo que la energía que deber irradiarse al material híbrido para que actúe como fotocatalizador es menor, es decir, en el rango de luz visible, por lo que se facilita su uso y disminuye su costo de funcionamiento. Este proceso de dopado involucra combinar el TiO_2 con compuestos, ya sean óxidos metálicos de la serie de transición, o compuestos no metálicos.

La finalidad de este trabajo es estudiar un material híbrido de TiO_2 dopado con óxido de grafeno reducido (rGO), para que posteriormente pueda ser utilizado en procesos de oxidación avanzada (POA) en tratamiento de aguas con contaminantes orgánicos. Se decidió utilizar la técnica de anodizado de Ti por tres razones: la primera de ellas es que dicha técnica permite la formación de nanoestructuras en forma de nanotubos (NTs) de TiO_2 , permitiendo que el material tenga una gran área superficial en una menor área geométrica. La segunda razón, es que la placa anodizada de Ti puede recuperarse fácilmente cuando concluye el proceso fotocatalítico, a diferencia de los polvos de TiO_2 , los cuales son muy utilizados en este tipo de estudios por su fácil obtención, sin embargo, las partículas pequeñas pueden presentar dificultades para ser recuperadas mediante filtrado, y otras técnicas de recuperación también pueden complicar el proceso. Finalmente, la tercera razón es que la placa anodizada de Ti, permite que la reducción de GO y su depósito sobre los NTs de TiO_2 , puedan llevarse a

cabo de manera simultánea por un método electroquímico el cual, a diferencia de las reducciones químicas de GO, es una metodología libre de residuos peligrosos.

El material híbrido de TiO₂/rGO estudiado en este trabajo ya se ha sintetizado en otros artículos, con metodologías similares, sin embargo, hasta el momento en que se terminó la experimentación de este trabajo, fue difícil encontrar estudios de NTs de TiO₂ con rGO para su aplicación en fotocatalisis, y POA. Por lo que es un material que aún se encuentra en investigación para analizar su potencial en estas aplicaciones.

En la primera parte del trabajo, durante el capítulo de Antecedentes, se describen las propiedades del TiO₂ como semiconductor tipo *n* a partir de la teoría de bandas. Además, se exponen algunas rutas de obtención de este material y sus ventajas en diferentes aplicaciones. También se habla de las ventajas de usar el rGO para dopar el TiO₂, ya que su precursor, el grafito, es un material de muy bajo costo y fácil acceso. Posteriormente, se presentan los objetivos e hipótesis para este trabajo, así como la metodología y caracterización de las muestras obtenidas. En la primera parte del capítulo de resultados y análisis, se presentan los resultados del anodizado de Ti y su caracterización por MEB y DRX. Posteriormente, la síntesis y caracterización por espectroscopia Raman del GO obtenido mediante el método de Hummers. Después, se analiza la obtención de potenciales de reducción de GO mediante VC, y finalmente, se habla de la metodología empleada para realizar la reducción de GO y el depósito de rGO sobre los NTs de TiO₂, así como la caracterización del material obtenido mediante MEB, espectroscopia Raman y VL.

En las conclusiones se compara lo esperado con la hipótesis y lo obtenido de manera experimental. Además, se agregó un apartado de perspectivas sobre cómo puede seguirse desarrollando este trabajo en un futuro y, finalmente, se anexan unas recomendaciones experimentales para futuros trabajos con objetivos similares al presente.

III. Antecedentes

3.1 Características y usos del TiO₂

El TiO₂ pertenece a la familia de óxidos de metales de transición. Es un material utilizado en diferentes sectores de la industria, debido a propiedades como su estabilidad química, bajo costo, fácil obtención y baja toxicidad, lo que le ha permitido ser usado en la fabricación de pigmentos en la industria alimenticia, fabricación de cosméticos, en el estudio de la fabricación de celdas solares para la obtención de H₂ y energía eléctrica, y en fotocátalisis¹. Dentro de este último rubro, destaca su uso en procesos de oxidación avanzada (POA)¹, el cual es de los más estudiados para este semiconductor, pues es una alternativa para la mineralización de contaminantes orgánicos en agua provenientes de residuos industriales. Por otro lado, este material también puede ser utilizado como soporte de catalizadores de metales nobles y membranas cuando se encuentra nanoestructurado, debido a que de esta forma presenta una mayor área superficial^{2,3}. El TiO₂ se presenta generalmente en tres estructuras cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, y en la naturaleza es posible encontrarlo en el mineral rutilo⁴.

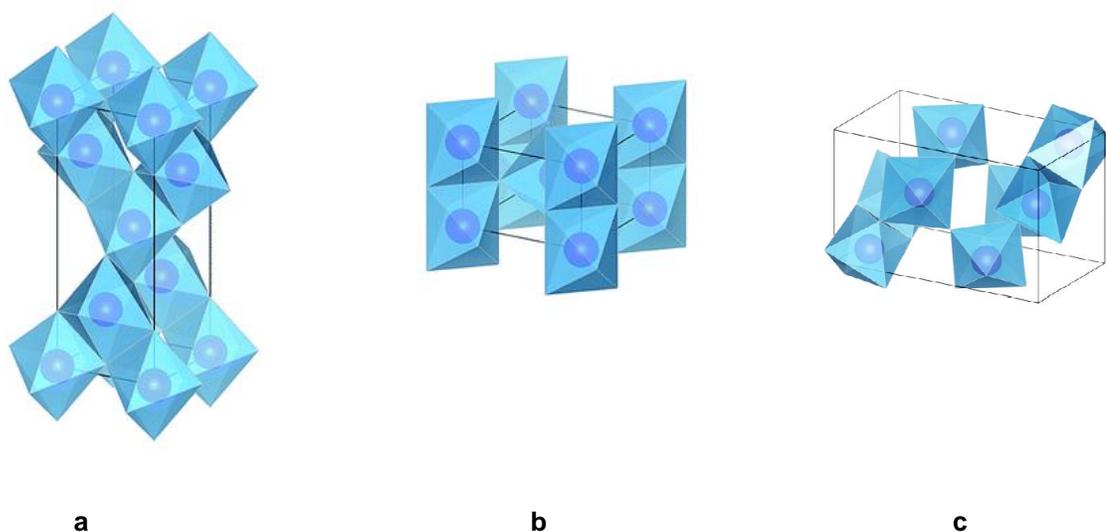


Figura 1. Estructuras cristalinas del TiO₂ **a)** anatasa, **b)** rutilo y **c)** brookita⁵.

3.2 Obtención de TiO₂

Desde la década de 1990, se han desarrollado diferentes metodologías para la obtención de nanoestructuras de TiO₂. Es importante mencionar que cada una de las técnicas de obtención de TiO₂ presenta ventajas y desventajas, dependiendo de la aplicación a la que se pretenda destinar el material, puesto

que el producto obtenido tendrá diferente tamaño del cristal, distribución y morfología, los cuales dependerán de la metodología empleada. También se ha reportado que entre las nanoestructuras de TiO₂ más favorables para cierto tipo de aplicaciones se encuentran los nanotubos (NTs), los cuales presentan gran área superficial específica, alta estabilidad química, y fuerte interacción con materiales cuando se usa como soporte de catalizadores metálicos. Además, su estabilidad química le permite ser utilizado en medios ácidos o básicos sin afectar sus propiedades^{2, 6}.

a) Método de *sol gel*

La técnica de sol gel para obtener TiO₂ involucra cuatro pasos. El primero de ellos, es la hidrólisis de algún precursor alcóxido de titanio IV en medio acuoso, como el isopropóxido de titanio. El primer paso se representa de acuerdo a la siguiente reacción:



Posteriormente, la condensación y polimerización de la especie formada permitirá la obtención de una suspensión coloidal, que se conoce como sol. La completa polimerización y pérdida del disolvente dará lugar a la fase gel.



A continuación, el gel obtenido se seca y se calcina, eliminándose el resto del precursor que no se haya hidrolizado. Para obtener una estructura cristalina predominante, el producto obtenido se somete a un proceso de calcinación, como se explicará en el inciso **c** de esta sección. Las nanopartículas de TiO₂ obtenidas tienen tamaño muy uniforme y presentan poros que permiten una gran área superficial, lo que

les permite ser utilizadas como soporte de catalizadores, adsorbente o como componente de materiales de cerámicos⁷.

b) Método hidrotérmico

Este método se puede utilizar para obtener materiales con partículas muy finas, además de que es posible obtener materiales nanohíbridos bastante homogéneos que pueden ser útiles en diferentes aplicaciones. La síntesis parte de un precursor, como el TiCl_4 , y se lleva a cabo en una autoclave, y las temperaturas utilizadas no pasan de los $200\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la presión no rebasa los 100 bar. Las reacciones involucradas para obtener TiO_2 a partir de Ti metálico son las siguientes⁸:



La síntesis mediante este método en medio alcalino puede producir formas protonadas de los nanotubos de TiO_2 , los cuales pueden ser utilizados en procesos de intercambio iónico con un gran potencial en aplicaciones tecnológicas⁹, ya que dichos NTs también cuentan con las características semiconductoras de los NTs sin hidratar.

c) Método electroquímico

A diferencia de algunas otras formas nanoestructuradas del TiO_2 , los nanotubos generados *in situ* sobre una superficie de Ti metálico presentan, por un lado, mayor área superficial específica, lo que permite mayor número de sitios activos; por otro lado, mejores propiedades adsorbentes, lo que los hace interesantes para POA, pues el contacto con los contaminantes orgánicos será mayor. Además, se ha reportado que con esta metodología la eficiencia fotocatalítica es mayor¹⁰.

El proceso de anodizado comprende el uso de una celda electrolítica, a la que se le aplica un potencial constante a una placa de titanio mediante una fuente de poder. Ésta

técnica permite que las variables, como el potencial y la corriente de la celda estén controladas, permitiendo mayor repetibilidad en la obtención de los nanotubos de TiO_2 .

Se ha estudiado ampliamente el mecanismo de crecimiento *in situ* de los nanotubos sobre Ti metálico, pues los diferentes medios electrolíticos (acuoso y orgánico), o la cantidad de especies como los iones F^- y NO_3^- afecta el diámetro y altura de las nanoestructuras.

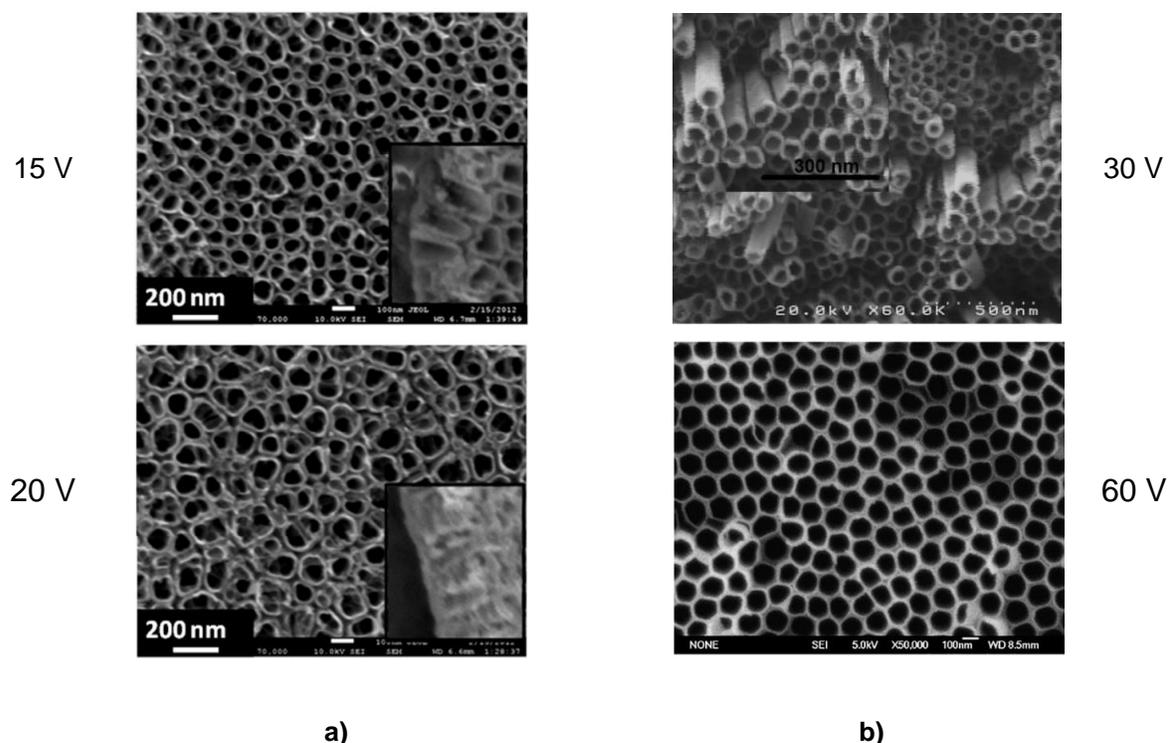


Figura 2. Comparación de la formación de NTs de TiO_2 **a)** en medio acuoso¹¹ (0.1 M H_2SO_4 , 0.05 M NH_4F , 1 h) y **b)** en medio orgánico^{12,13} (etilenglicol, 0.5 % masa; NH_4F , 2.5 % masa; por 2 h). Ambos con tratamiento térmico a 450 °C.

Durante el proceso de anodizado, los iones F^- en el baño electrolítico migran hacia la superficie del ánodo, es decir, del titanio, por efecto del campo eléctrico generado. Su interacción con el Ti^{4+} que se forma en la superficie, así como del O_2 formado a partir del agua, afectará el crecimiento de las nanoestructuras dependiendo del medio en el que se encuentre. Cuando se utiliza un medio acuoso, dichos iones suelen ser más agresivos que cuando se encuentran en medio orgánico, y es por ello que

se reporta con mayor frecuencia menor tiempo y menor voltaje en el proceso de anodizado cuando el medio es acuoso. Como se observa en la figura 2, los nanotubos formados en medio acuoso empiezan a perder definición por encima de 20 V, mientras que en medio orgánico los nanotubos generados presentan mayor organización y su tamaño es más homogéneo que en medio orgánico¹⁴.

d) Tratamiento térmico de nanoestructuras de TiO₂

El tratamiento térmico del TiO₂ permite obtener la estructura cristalina deseada. A partir de 230 °C es posible obtener la fase anatasa, sin embargo, ésta se consigue mayoritariamente a partir de 400 °C, aunque a estas temperaturas también es posible obtener pequeñas porciones de fase rutilo. Finalmente, a temperaturas mayores a 700 °C la fase rutilo empieza a predominar sobre la estructura anatasa y, entre 800 y 900 °C, es posible transformar toda la estructura cristalina a la fase rutilo^{15, 16, 17}.

3.3 Aplicación en fotocatalisis

El uso del TiO₂ en procesos de fotocatalisis se remonta al estudio de fotólisis del agua para obtener H₂ y O₂, conocido como efecto Honda Fujishima y reportado en 1972. A partir de entonces los estudios de este material se han enfocado en el entendimiento de los procesos químicos y físicos que se llevan a cabo durante la fotocatalisis, para poder así desarrollar y mejorar su uso a nivel industrial¹⁸.

De las tres estructuras cristalinas mostradas en la figura 1, se ha reportado que la anatasa y el rutilo son las que presentan mayor actividad fotocatalítica, por lo que diversos estudios se han enfocado en el uso de alguna de estas dos estructuras cristalinas, o bien, en la unión de ambas formando un híbrido con potencial fotocatalítico¹⁹. Las propiedades del TiO₂ y su uso en POA, pueden ser explicadas a partir de la teoría de bandas.

3.4 Teoría de bandas

Esta teoría explica las diferencias entre las propiedades electrónicas de los sólidos, ya sea un conductor, semiconductor o un aislante. En un conductor, como los metales, la banda de valencia (BV) y banda de conducción (BC) se encuentran a niveles de energía tan cercanas, que los electrones pueden desplazarse por los niveles vacantes de la BC con una energía de activación muy cercana a cero (figura 3). Es por ello que en estos materiales la resistividad del material es muy baja y la conductividad eléctrica muy alta. Por otro lado, en el caso de los semiconductores, como el TiO_2 , y los materiales aislantes, los electrones se encuentran en la BV, y entre ésta y la BC hay una región conocida como banda de energía prohibida E_g . En el caso de algunos semiconductores, la E_g es lo suficientemente pequeña para que el material pueda promover electrones a la BC con sólo aplicarle energía térmica. Conforme la E_g incrementa, la energía para excitar el electrón también es mayor. La energía que puede aplicarse en el material para promover el electrón a la BC, puede ser radiación electromagnética con longitud de onda suficientemente pequeña para vencer la E_g . Finalmente, un material aislante presenta un valor de E_g bastante grande, y la probabilidad para promover un electrón a la BC será prácticamente nula, es decir, su resistividad eléctrica será muy grande.

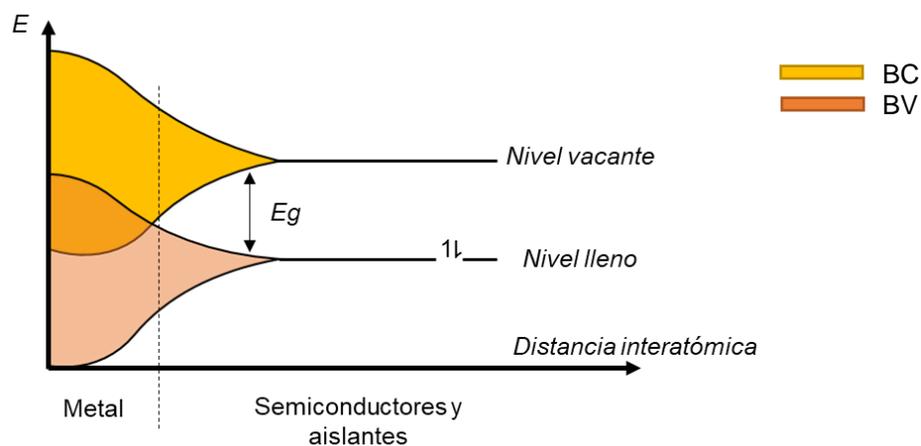


Figura 3. Teoría de bandas para un material conductor, un semiconductor y un aislante.

3.4.1 Semiconductores intrínsecos

Cuando se promueve un electrón a la BC en un semiconductor, también se genera una especie conocida como hueco h^+ en la BV, la cual es una representación de la ausencia del electrón promovido. Generalmente, en condiciones normales, este par electrón hueco se puede recombinar, debido a que el electrón se encuentra en un estado de energía mayor al inicial. A este tipo de semiconductor se le conoce *semiconductor intrínseco* (figura 4). Por otro lado, el nivel de Fermi E_F en un material semiconductor, es un nivel de energía donde la probabilidad de encontrar un electrón es $\frac{1}{2}$, por lo que en un semiconductor intrínseco se encontrará exactamente a la mitad de la BV y la BC, ya que existirá la misma probabilidad de encontrar los electrones en cualquiera de las dos bandas. Además, existirá la misma cantidad de electrones como de huecos.

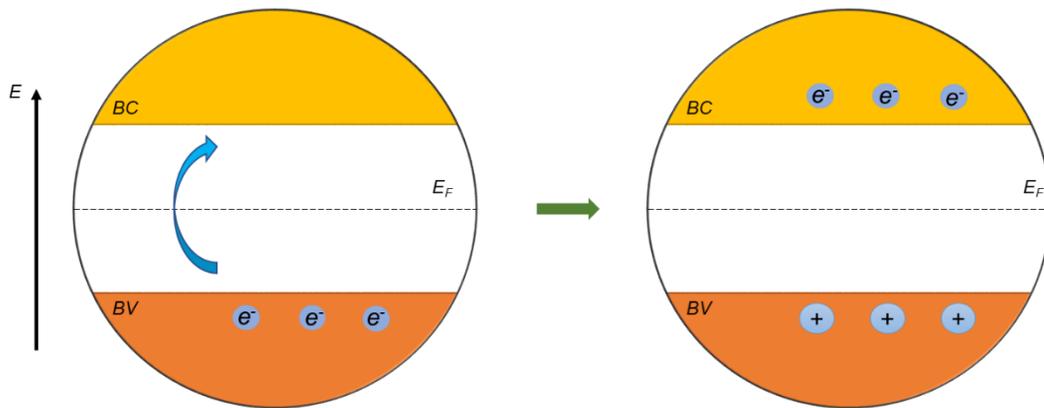


Figura 4. Promoción de electrones de la BV a la BC en un semiconductor intrínseco.

3.4.2 Semiconductores extrínsecos

Si un material semiconductor contiene trazas de impurezas o se dopa (acopla) con otra especie, con el fin de favorecer la promoción de electrones a la BC, el material se conocerá como *semiconductor extrínseco*. El proceso de dopado del semiconductor provocará una modificación en la red cristalina del material, y dependiendo del agente dopante (donador o aceptor de electrones), se afectarán de manera particular las propiedades semiconductoras del material (figura 5).

a) Semiconductor tipo n

Si la impureza o agente dopante es donador de electrones, se introducirá un nuevo nivel de energía E_D muy cercano y por debajo de la BC del semiconductor, como se observa en la figura 5. Esto provocará que se promuevan mayor número de electrones a la BC, es decir, los electrones del semiconductor y los del agente dopante. Es por ello que, en este tipo de semiconductor, los portadores de carga mayoritarios son los electrones, ya que los huecos generados en E_D serán sustituidos por otros electrones del mismo material. Este tipo de semiconductor se conoce como tipo n , y su nivel de Fermi E_F se desplazará a valores muy cercanos de la BC. El TiO_2 es un semiconductor tipo n .

b) Semiconductor tipo p

Al contrario del tipo n , estos semiconductores están dopados con agentes aceptores de electrones, o donadores de huecos. En este caso, el nuevo nivel de energía E_A se encontrará justo por encima de la BV, y los electrones se promoverán de la BV a E_A , es decir, en los sitios aceptores del agente dopante, generando huecos en la BV. Estos huecos serán los portadores mayoritarios de carga en el material y el nivel de Fermi E_F se encontrará cerca de la BV.

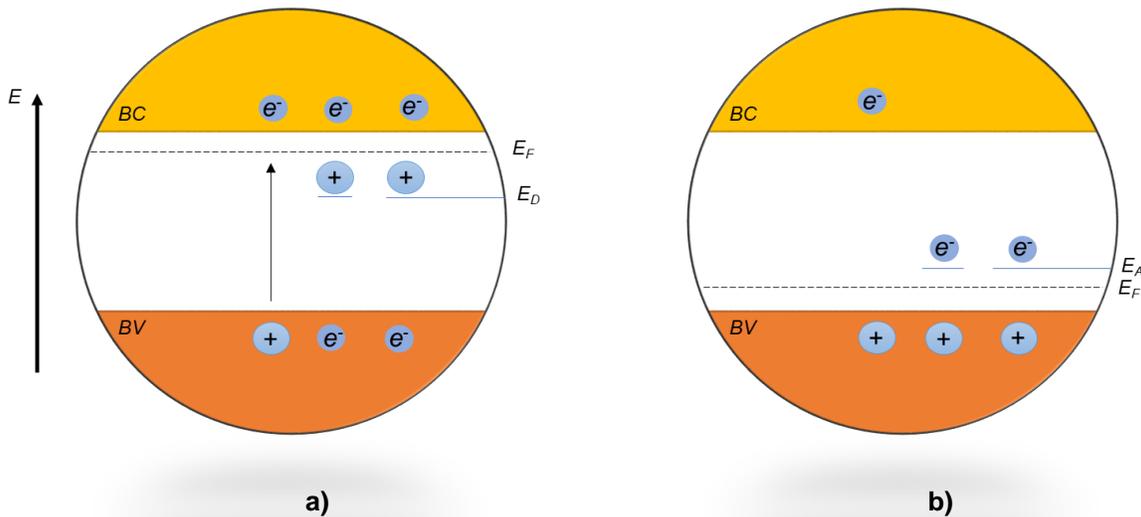


Figura 5. Promoción de electrones y formación de huecos en un semiconductor extrínseco **a)** tipo n y **b)** tipo p .

3.5 Interfase de un semiconductor tipo n y un electrolito

Cuando un semiconductor se pone en contacto con un electrolito, el cual contiene una especie electroactiva, ocurrirá un equilibrio electrostático en la interfase de los dos materiales. Por un lado, la disolución tiene un potencial eléctrico que está en función del par redox de la especie electroactiva presente (μ_e), mientras que, análogamente, el semiconductor tiene el nivel de Fermi (E_F). Generalmente, en un semiconductor tipo n , E_F se encuentra por encima de μ_e , y cuando las dos especies entran en contacto, hay una transferencia de carga de los electrones del semiconductor a la disolución, permitiendo que μ_e se nivele con E_F . En la figura **6b**, se muestra el efecto de la nivelación de dichos potenciales, el cual se representa con un desdoblamiento de las bandas del semiconductor en una región conocida como *región de carga espacial*. Por otro lado, cuando a este mismo sistema se le incide luz mayor o igual al E_g del semiconductor, los huecos generados cerca de la región de carga espacial interactuarán con la especie electroactiva en la disolución (figura **6c**). Los huecos, al participar como aceptores de electrones, permitirán la oxidación de dicha especie en disolución. Es por ello que los semiconductores tipo n favorecen los procesos de fotooxidación. Finalmente, los electrones que se generan al irradiar la luz $h\nu$ migrarán al seno del semiconductor.

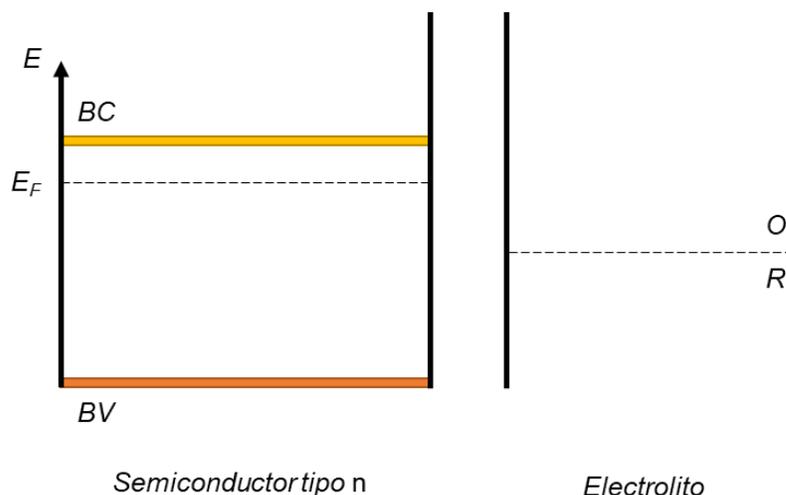


Figura 6a. Semiconductor tipo n y un electrolito con un par redox O/R antes de entrar en contacto. E_F del semiconductor es mayor al μ_e del par O/R.

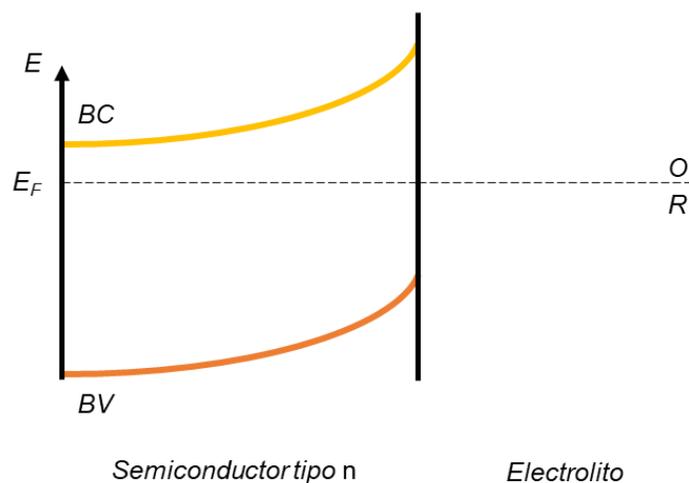


Figura 6b. Equilibrio electrostático de E_F del semiconductor tipo n y el μ_e del par redox O/R cuando los dos materiales entran en contacto en oscuro.

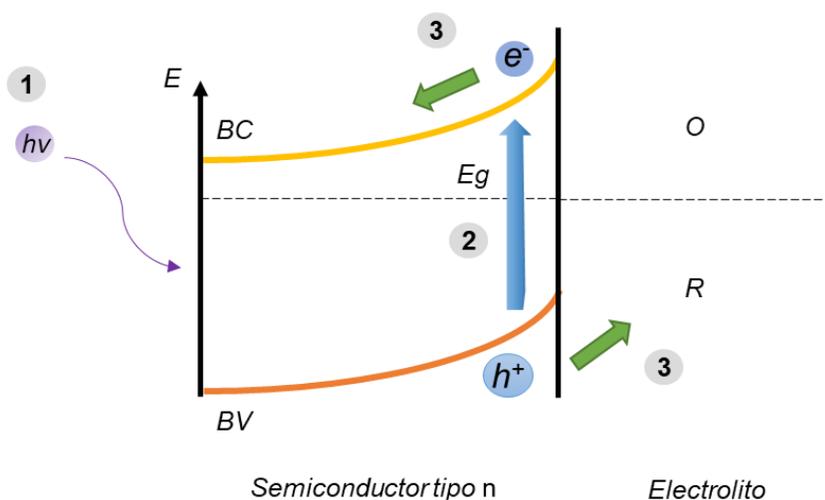


Figura 6c. Semiconductor tipo n en contacto con el electrolito cuando se incide luz $h\nu \geq E_g$ (primer paso). El segundo paso corresponde a la promoción de electrones de la BV a la BC en el semiconductor y, finalmente, el tercer paso implica la interacción de los huecos h^+ con la especie R en la disolución, permitiendo el proceso de fotooxidación. El tercer paso también implica la migración de los electrones promovidos a la BC hacia el seno del semiconductor.

En el caso del TiO_2 en su forma anatasa, la banda de energía prohibida, o *band gap*, E_g , es igual a 3.2 eV, lo que en radiación electromagnética corresponde a longitudes

de onda menores a 380 nm, es decir, dentro del rango de luz UV. En la figura 7, el electrón y hueco presentes en la BC y BV pueden interactuar con especies donadoras oceptoras de electrones que se encuentren en su superficie. En los procesos POA, es de vital importancia la formación del radical $\cdot\text{OH}$, pues es el encargado de desencadenar mayoritariamente la oxidación de los contaminantes orgánicos en la disolución²². Este radical se forma a partir del contacto del hueco generado en la BV del TiO_2 con el agua de la disolución, sin embargo, el mecanismo de reacción sobre los compuestos orgánicos en agua se encuentra aún en estudio, ya que el $\cdot\text{OH}$ es una especie altamente reactiva y de corta vida media.

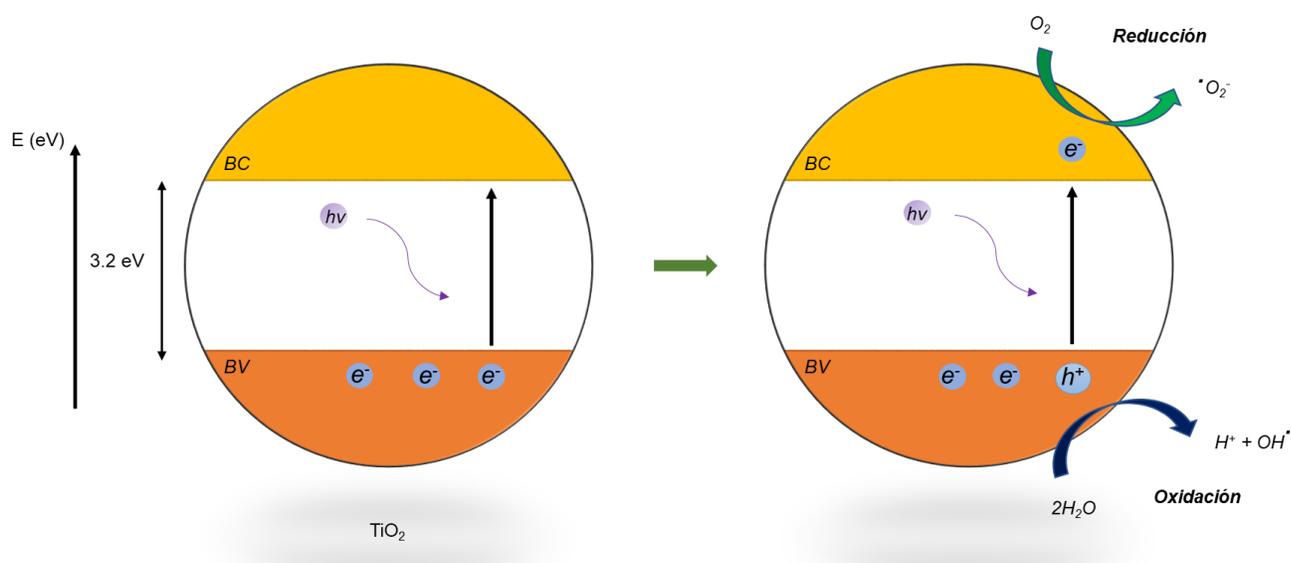


Figura 7. Teoría de bandas para el TiO_2 en su estructura cristalina anatasa: promoción de electrones de la BV a la BC con luz UV, en POA.

A pesar de que el rutilo es la estructura cristalina del TiO_2 termodinámicamente más estable²³, su forma de preparación afecta sus propiedades fotocatalíticas y puede o no ser fotoactivo. Se reporta que con esta fase se puede crear una capa de grosor capaz de disminuir la transferencia de carga sobre el material¹⁵. A su vez, se ha estudiado que la anatasa presenta menor tasa de recombinación del par electrón hueco, además de que presenta mejor movilidad de electrones, menor constante dieléctrica y un valor de nivel de Fermi E_F mayor que la del rutilo, por lo que tiene mayor potencial de uso en fotocatalisis y en el estudio en la fabricación de celdas solares¹.

3.6 Dopado de nanoestructuras de TiO₂ para su uso en fotocátalisis

A pesar de que el TiO₂ presenta propiedades que podrían acercarse a las de un semiconductor *ideal* en el tratamiento de contaminantes orgánicos mediante fotocátalisis (estabilidad química, baja toxicidad, bajo costo, etc.), el valor de su E_g , como se describió en la figura 5, se encuentra en la región de luz UV. A pesar de que el sol provee cierto porcentaje de luz UV, éste no es suficiente para que el material pueda ser ocupado de manera práctica y a un bajo costo a nivel industrial, ya que sólo el 3-4 % de la energía solar es utilizada por el TiO₂ para procesos fotocatalíticos²⁴. Por otro lado, los pares electrón hueco generados tienden a recombinarse rápidamente, disipando la energía en forma de calor, por lo que, los procesos de fotooxidación de contaminantes orgánicos en agua no son efectivos. Debido a esto, se han desarrollado diferentes rutas para dopar las nanoestructuras de TiO₂ de tal manera que éstas modifiquen la estructura química y, por ende, el valor de E_g , permitiendo que la luz visible sea capaz de vencer la banda de energía prohibida y promover electrones a la BV de una manera más eficiente.

Se ha reportado que la actividad fotocatalítica incrementa significativamente cuando el agente dopante se encuentra igual o por debajo del 0.03 % mol con respecto al semiconductor inicial²⁵. Por encima de estas cantidades las reacciones fotocatalíticas pueden inhibirse. Por otro lado, estas cifras pueden cambiar dependiendo de la metodología utilizada y del agente dopante, pues la manera en que se deposita sobre el semiconductor será distinta en cada caso. Los agentes dopantes comprenden desde compuestos no metálicos hasta iones y óxidos metálicos, generalmente de la serie de transición, y las técnicas utilizadas involucran metodologías de implantación de iones, depósito de iones por *sputtering*, depósito químico de vapor y sol gel. Sin embargo, también se encuentran los fotocatalizadores de TiO₂ de segunda generación, que se obtienen a partir de la implantación de iones aplicando un alto voltaje, o bombardeando los iones para incrustarlos dentro de la estructura química del semiconductor, alterándola de tal forma que la fotocátalisis pueda llevarse a cabo con luz solar²⁴.

3.6.1 Dopado de TiO₂ con óxidos de grafeno

Debido al gran interés en mejorar las propiedades del TiO₂ para tratar contaminantes orgánicos en agua, en los últimos años se ha estudiado la manera de combinar a este semiconductor con las especies de grafeno, debido a que este último puede presentar propiedades de semiconductor, ya sea tipo *n* o *p*, dependiendo del grado de oxidación y de los grupos funcionales oxigenados contenidos en su superficie.

En la tabla 1 se muestran algunos estudios sobre el uso de óxido de grafeno (GO) y rGO específicamente sobre TiO₂. De manera general, las metodologías propuestas parten de la oxidación de grafito por una variación del método de Hummers, como se explicará en el siguiente apartado. Por otro lado, el TiO₂ se ha trabajado mayoritariamente de dos formas: de manera directa en polvos Degussa P25 y mediante anodizado de titanio metálico. Con esta última técnica, se pueden obtener nanoestructuras de TiO₂ bien definidas, como los nanotubos, que son capaces de soportar el rGO, el cual se deposita de manera electroquímica aplicando un potencial constante. Las nanoestructuras, además, proveen mayor área superficial al fotocatalizador, permitiendo que haya mayor interacción con los contaminantes que se deseen tratar, en caso de ser utilizado en POA^{26, 27, 28}. Se observa que algunas metodologías involucran la formación de fotocatalizadores en polvos. Hay un estudio en particular que utiliza el anodizado de Ti y después se dopa con rGO, que es utilizado como supercapacitor²¹. Sin embargo, no hay estudios amplios donde se involucre utilizar este último sustrato, en procesos fotocatalíticos.

Tabla 1. Uso de (GO) como agente dopante de TiO₂

	Año	Material sintetizado	Metodología	Aplicación	Referencia
1	2011	Nanocompuestos de TiO ₂ /rGO	Reducción de GO con tres metodologías y posterior adición de TiO ₂ P25: a) Fotorreducción con luz UV y adición de TiO ₂ P25 b) Reducción química con hidracina y posterior adición de TiO ₂ P25 c) Método hidrotérmico en autoclave a 180 °C por 6 h.	Formación de H ₂ mediante fotocátalisis	29
2	2014	NTs TiO ₂ /rGO	Anodizado de Ti en etilenglicol, 0.5 % m/m NH ₄ F y 2 % v/v agua, a 54 V por 20 min. Tratamiento térmico 450 °C, 30 min. Reducción electroquímica de GO en suspensión sobre los NTs TiO ₂ a pH 9.8, mediante VC de 0.78 a -0.86 V vs. ENH.	Posible uso en recuperación ambiental mediante fotocátalisis.	30
3	2015	Electrodos de Ti/NTs TiO ₂ /rGO	Anodizado de Ti en etilenglicol, 0.5 % m/m NH ₄ F y 2.5 % v/v agua, a 30 V por 2 h. Tratamiento térmico 450 °C, 2 h. Reducción electroquímica de GO en suspensión sobre los NTs TiO ₂ a 1.2 V vs. AgCl por 3000 s.	Supercapacitor	12
4	2016	Láminas de TiO ₂ /rGO/Ag	Formación de láminas de partir de nanopartículas de TiO ₂ , GO y Ag, sonificadas y enfriadas con N ₂ líquido.	Protector contra humedad en aparatos electrónicos por sus propiedades eléctricas e hidrofílicas.	31
5	2017	Materiales híbridos de TiO ₂ /rGO	Fabricación de nanocompuestos de TiO ₂ /rGO. Reducción de GO con hidrazina	Fotooxidación de fenol y azul de metileno.	27

3.7 Características del grafeno, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido

En 2004, Andrei Geim y Kostya Novoselov estudiaron las propiedades de láminas aisladas de grafito, con grosor de tamaño atómico, con el objetivo de explorar nuevas alternativas de materiales para la fabricación de dispositivos electrónicos. Las capas obtenidas con fines de estudio se obtuvieron a partir de la exfoliación mecánica de grafito pirolítico, y el particular interés de estos materiales fue, al igual que los nanotubos de carbono, sus propiedades mecánicas y electrónicas. Estas capas aisladas de grafito se conocen como grafeno, el cual consiste en una lámina de átomos de carbono, unidos en una estructura hexagonal con una configuración electrónica sp^2 . Los enlaces π entre cada carbono contribuyen a la deslocalización de los electrones en la superficie del material, por lo que una de sus propiedades más importantes es la alta conductividad eléctrica. El grafeno, al ser altamente conductor, se considera un semiconductor con un valor de *band gap* muy cercano a cero. Además del grafeno, existen derivados de grafeno que son de gran interés en la actualidad, debido a las propiedades únicas que le otorgan los grupos funcionales que pueden estar unidos al carbono. Entre estas especies, se encuentran los óxidos de grafeno. Estos pueden obtenerse por el método de Brodie, Staudenmaier o Hummers³⁶, donde el grafito se coloca en un medio ácido y con un agente oxidante ($KClO_3$ y HNO_3 para los dos primeros métodos y $KMnO_4$ en H_2SO_4 y $NaNO_3$ para Hummers) para obtener óxido de grafito⁷². Después de una exfoliación, las láminas del óxido de grafito se separan y es posible obtener el óxido de grafeno. Los óxidos de grafeno pueden contener grupos funcionales como ácidos carboxílicos, epóxidos, carbonilos e hidróxidos, por lo que se pueden realizar suspensiones muy estables del material en medios acuosos. Sin embargo, al tener unidos estos grupos oxigenados, la hibridación sp^2 de los enlaces C-C es escasa, por lo que el material tiene baja conductividad y se comporta de manera parecida a un aislante. Para recuperar las propiedades conductoras del material, el óxido de grafeno debe reducirse y así, eliminar parte de los grupos funcionales que inhiben la conductividad eléctrica. Los métodos para reducir el óxido de grafeno se dividen en térmicos, electroquímicos, químicos e hidrotérmicos, y con cada uno de ellos es posible obtener cierto tipo de rGO, característico de cada uno de los métodos utilizados, en donde los grupos funcionales

oxigenados pueden ser los mismos que en el GO, pero en menor cantidad³². En la figura **9**, se observa la ruta de obtención general de rGO, a partir del método establecido por Hummers.

Como se observa en la figura **9**, la diferencia entre los óxidos de grafito y óxidos de grafeno son únicamente el número de capas que comprende la muestra. Dicha clasificación se utiliza con frecuencia cuando se caracterizan estas especies, sin embargo, el número de capas no se encuentra establecido como tal, y es por ello que también algunos autores se refieren el grosor del apilamiento de capas de grafeno para caracterizar dichas especies. Cuando el apilamiento de una muestra es mayor a 10 capas de grafeno, las propiedades electrónicas son muy similares a las del grafito, y en realidad son consideradas como capas finas de grafito³³. Por otro lado, mientras una sola capa de grafeno se reporta que mide 0.34 nm de grosor³⁴, la de una capa de óxido de grafeno corresponde a 1-1.4 nm³⁵ debido a la presencia de grupos funcionales oxigenados.

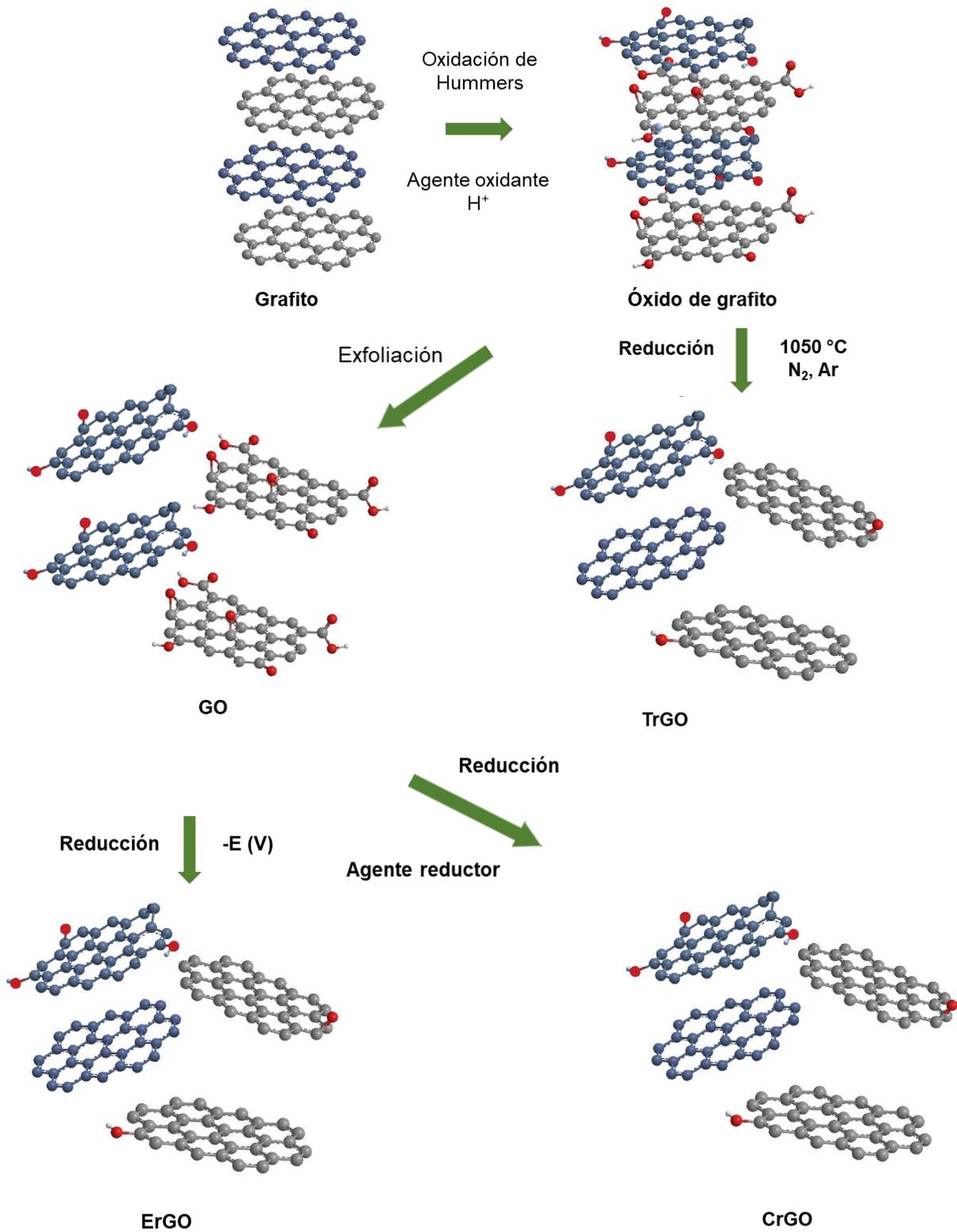


Figura 9. Ruta de obtención de rGO a partir de grafito. TrGO: óxido de grafeno reducido térmicamente; ErGO: óxido de grafeno reducido electroquímicamente; CrGO: óxido de grafeno reducido químicamente.

3.8 Obtención de óxidos de grafeno

Como se observa en la figura 9, la obtención de óxidos de grafeno parte de manera general de la oxidación del grafito con un agente oxidante. Históricamente, el primer óxido de grafito obtenido fue con el método de Brodie, en 1859, el cual consistió en utilizar ácido nítrico y como agente oxidante KClO_3 ³⁶. Más adelante, en 1998, Hummers y Offeman³⁶ propusieron una metodología que prescindía del uso de cloratos, pues las mezclas de reacción eran bastante peligrosas, además de que el tiempo de reacción era de una semana. Esta nueva metodología consistió en un medio de H_2SO_4 concentrado, con NaNO_3 y KMnO_4 . A diferencia de las convencionales variaciones de la metodología de Hummers, el método de Brodie requiere altas temperaturas para exfoliar la especie oxidada, lo cual afecta primordialmente en el apilamiento de las capas en el óxido de grafeno.

Hay diferentes maneras de exfoliar el óxido de grafito para la obtención de óxido de grafeno. Ésta se puede llevar a cabo en disolución acuosa, o bien, con alguna solución orgánica, como etilenglicol, *N,N*.dimetilformamida o *N*-metilpirrolidina, dependiendo del grado de disociación que se quiera lograr de las moléculas. Por otro lado, la concentración también es importante para obtener una suspensión coloidal. De acuerdo con Toh, S., *et. al.*³⁵, se puede obtener esta suspensión acuosa con 3 mg/mL de óxido de grafito.

Por otro lado, la cantidad de grupos funcionales favorecerá o inhibirá algunas propiedades del material. A mayor número de grupos oxigenados, las dispersiones en disolución acuosa se favorecerán, por lo que el número de capas también puede disminuir, sin embargo, al predominar la hibridación sp^3 , la conductividad del material disminuye.

3.8.1 Obtención de óxido de grafeno reducido (rGO)

Debido a que el óxido de grafeno (GO) es un precursor del grafeno, se han buscado metodologías que permitan la reducción total de esta especie, es decir, de remover todos los grupos funcionales oxigenados y recuperar la configuración sp^2 de la red cristalina, lo que permite que las propiedades electrónicas que se pierden en su forma oxidada se recuperen. Entre las técnicas utilizadas se encuentran la reducción térmica, química, hidrotérmica y electroquímica, sin embargo, no siempre es posible obtener por estas rutas las láminas características del grafeno, debido a que las reducciones de GO en solución conducen a la formación de agregados moleculares³⁷. Además, como la remoción total de grupos funcionales oxigenados del GO no siempre es posible, estos materiales corresponden a especies de grafeno parcialmente oxidadas, o como se conocen comúnmente, óxidos de grafeno reducidos (rGO), cuyas propiedades electrónicas, a pesar de que no son iguales a las del grafeno, les permiten tener potencial de uso en diferentes aplicaciones. Las metodologías descritas a continuación no sólo permiten la producción de láminas de rGO, sino que han sido adaptadas para obtener híbridos que pueden utilizarse en diferentes aplicaciones, ya que la presencia de las nanoestructuras a base de carbón puede mejorar las propiedades del sustrato donde se soportan, y así ser más eficientes en diferentes aplicaciones, incluidos los procesos fotocatalíticos³⁴.

a) Reducción térmica

Por este método, la muestra de GO se somete a altas temperaturas (en algunos casos, hasta 2000 °C), en atmósfera inerte, para evitar la total oxidación de la muestra a CO₂. Una variable muy importante en esta técnica es la velocidad de calentamiento de la muestra. Si la muestra se somete a una velocidad de aumento de temperatura drástica, los grupos funcionales oxigenados se oxidarán a CO₂, provocando que entre las capas del material se genere la presión suficiente para lograr la exfoliación de las capas del rGO de manera efectiva³⁸. Esta técnica permite que haya una expansión en el material, a pesar de que la formación de CO₂ hace que haya una pérdida en masa de hasta el 30 % en masa del GO original³⁹. Por otro lado, la formación de CO₂ también genera defectos

en la superficie de cada capa de rGO, lo cual puede afectar en las propiedades eléctricas del material, por eso es importante controlar la velocidad calentamiento y temperatura de reacción.

Se ha estudiado que la reducción térmica es una alternativa en la producción de fibras y textiles con conductividad eléctrica, propiedades hidrofóbicas, antibacteriales y con protección de luz ultravioleta⁴⁰.

b) Reducción química

Entre los agentes reductores utilizados están la hidrazina, 1,1-dimetilhidrazina, hidroquinona y borohidruro de sodio⁴¹. Sin embargo, el uso de la hidrazina (análogo a la reacción de Wolff Kishner para la reducción de grupos carbonilo en síntesis orgánica), requiere un largo tiempo de reacción y altas temperaturas para que la reducción de dichos grupos funcionales se logre con efectividad⁴². Por otro lado, la generación de residuos en estas técnicas son un inconveniente, debido a la toxicidad de los compuestos generados, lo que complica su uso en producción a nivel industrial de rGO.

Para evitar el uso de agentes reductores que generen residuos tóxicos, también se ha estudiado el uso de ácidos orgánicos (como ácido ascórbico y ácido cítrico), extractos de plantas, azúcares, aminoácidos y proteínas y, finalmente, microorganismos, con el fin de que el rGO obtenido pueda usarse para fines biomédicos⁴³. Estas técnicas aún se encuentran en estudio, aunque pueden ser una buena alternativa para la reducción química de GO.

c) Reducción hidrotérmica

Esta es una de las técnicas más utilizadas debido a la simplicidad que conlleva su realización. Entre sus ventajas se encuentra su escalabilidad para la producción de rGO, generación de residuos de bajo impacto ambiental y, sobre todo, el uso de la presión en lugar de altas temperaturas (como en la reducción térmica), lo cual favorece la disminución de defectos en la superficie del rGO, por lo que ayuda a propiedades como

la conductividad eléctrica del material. Por otro lado, las dispersiones acuosas de GO evitan que las moléculas del material se aglomeren y así, la reducción de las capas de GO sea más eficiente. La metodología general comprende la formación de la dispersión acuosa de GO por medio de un baño ultrasónico, y su posterior calentamiento en una autoclave a temperaturas que oscilan entre 140 °C a 180 °C, por un lapso de hasta 12 h. A mayor temperatura, mayor será la reducción del GO, y mejor será la conductividad eléctrica⁴⁴. Cuando el objetivo es sintetizar nanocompuestos combinados de rGO y algún semiconductor, ésta técnica permite que las nanopartículas del semiconductor se depositen de manera homogénea en la superficie del rGO.

d) Reducción electroquímica en un paso

Esta técnica comprende el uso de una disolución buffer u otro electrolito para realizar una suspensión coloidal con el GO, generalmente por medio de un baño ultrasónico. Posteriormente, en una celda de tres electrodos, se aplica un potencial constante o varios ciclos de una VC, con el fin de que las partículas de GO se reduzcan en la superficie del electrodo de trabajo (ET). Esta técnica permite que las partículas de GO se reduzcan a rGO y se depositen de manera simultánea sobre la superficie del electrodo. El depósito se logra ya que el rGO es menos hidrofílico que el GO (contiene menos grupos funcionales oxigenados), y no forma suspensiones tan estables como su precursor, favoreciendo sus interacciones mayoritariamente con el electrodo que con la solución. A continuación, en la tabla 2 se muestran los potenciales de reducción de los grupos funcionales más comunes encontrados en el GO³⁵, estos potenciales se encuentran referenciados al electrodo de calomel saturado (ECS). Sin embargo, si se ocupan potenciales menores a -1.5 V vs. ECS, la generación de H₂ puede interferir con la interacción de las moléculas de GO con la superficie del electrodo.

El depósito electroquímico consiste en aplicar sobre el semiconductor un determinado potencial constante a determinado tiempo, con el fin de que el agente dopante, que se encuentra en disolución como parte del electrolito, migre hacia la superficie y se deposite sobre el electrodo. En este punto ocurren procesos de transferencia de carga, que involucran reacciones de óxido reducción del agente dopante.

Este método permite tener un mayor control en el tamaño y distribución de las láminas depositadas, así como capas homogéneas sobre el sustrato, sin necesidad de aplicar altas temperaturas.

Tabla 2. Potenciales de reducción reportados de grupos oxigenados en GO³⁵.

Grupo funcional	E de reducción (V vs. ECS)
C=O	-1.3
-OH	-1.5
C-O-C	-1.5

e) Reducción electroquímica en dos pasos

Esta ruta implica como primer paso, crear un revestimiento de GO sobre algún sustrato metálico o vidrio conductor. Esto se logra depositando una capa delgada de la suspensión de GO sobre el sustrato mediante técnicas como *dip coating* o rociando la suspensión en forma de spray³⁵. Posteriormente se seca. Dicho material se utiliza como electrodo en una celda electroquímica, a la cual se le aplica cierto potencial (potencial constante) o una serie de barridos voltamperométricos, como en la reducción electroquímica de un solo paso. Con este método, como se observa en la tabla 3, el material conductor únicamente ayuda a la transferencia de electrones al revestimiento de GO, y es útil para formar láminas de rGO. Por otro lado, si se quieren crear electrodos con depósitos de rGO, dicho electrodo puede modificarse previamente para que las partículas de rGO permanezcan depositadas en su superficie, estas modificaciones pueden involucrar la formación de nanoestructuras para soportar el rGO generado. En el caso del diagrama de flujo mostrado en figura 10, la capa de rGO generada puede desprenderse del electrodo y obtenerse una lámina fina de rGO. El desprendimiento de

la lámina de rGO se debe gracias a la generación de burbujas de H_2 en el mismo electrodo⁴⁵.

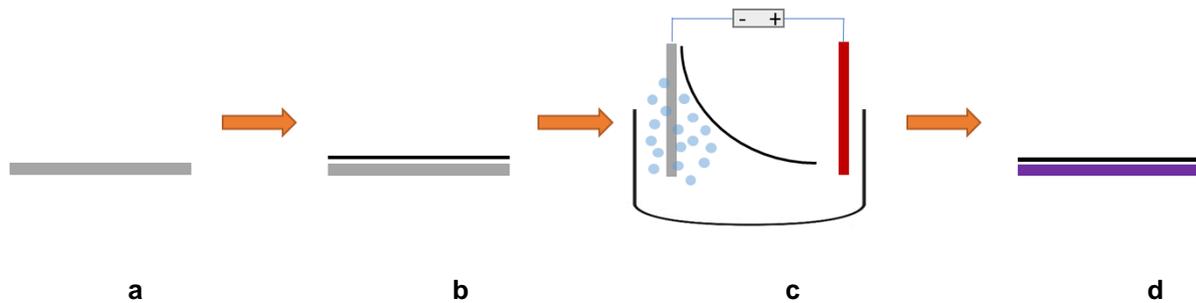


Figura 10. Diagrama de flujo general de una reducción electroquímica de dos pasos de GO. Primer paso **(a y b)**: el sustrato metálico se reviste de una lámina de GO; en el segundo paso **c)** se monta una celda electrolítica, el potencial aplicado permite la reducción de GO a rGO, mientras que las burbujas de H_2 generadas en el electrodo revestido permite obtener una lámina de rGO **(d)**⁴⁵.

Tabla 3. Uso de GO en la fabricación de nanocompuestos con diferentes sustratos.

	Año	Material sintetizado	Metodología	Aplicación	Referencia
1	2011	Electrodo de Au con nanopartículas de Au/grafeno	Revestimiento de electrodo de Au con suspensión coloidal de Au/grafeno. Se aplica potencial de -1.3 V vs. Ag/AgCl por 600 s en un buffer a pH=7 0.1 M.	Análisis electroquímico de carbamazepina	29
2	2012	Películas de GO/Polipirrol	Polimerización electroquímica sobre electrodo de Au, a +0.8 V vs. Ag/AgCl con pirrol y GO en solución acuosa.	Supercapacitor	38
3	2013	Electrodo de Au modificado con GO	Modificación electroquímica de electrodo de Au con una sal de diazonio, y posterior incubación en THF con DCC y DMAP. Finalmente se incubó en suspensión de GO 0.1 mg/L por 12 h.	Análisis electroquímico de Cu ²⁺ y Pb ²⁺	46
4	2013	Películas de PEDOT/GO	Polimerización electroquímica sobre vidrios conductores (TO) con monómero EDOT y GO en dispersión acuosa a 0.94, 0.97 y 1.05 V vs. Ag/AgCl/3 M KCl a pH 2.5 y 4.5.	Polímeros conductores y como transductores de ion electrón	47
5	2014	Electrodo modificado de carbón vítreo con nanoplacas de Au/rGO	Depósito de GO sobre electrodo de carbón vítreo y secado a 70 °C. Posterior reducción de GO a -0.9 V vs. ESC por 1000 s a buffer de fosfatos pH 4.2 0.01 M. Las nanopartículas de Au se depositaron sobre el sustrato reduciendo con HAuCl ₄ a -0.2 V vs. ESC.	Sensor para la detección de ácido ascórbico, dopamina y ácido úrico.	48
6	2017	Nanopartículas de Cu ₂ O/rGO	Las nanopartículas de Cu ₂ O/rGO se depositaron sobre electrodo de carbón vítreo, aplicando un potencial de -1.2 V por 120 s en un buffer de fosfatos.	Sensor electroquímico de Bisfenol A	49

3.9 Procesos fotocatalíticos de TiO_2 en presencia de óxidos de grafeno

Los procesos fotocatalíticos usando semiconductor pueden estar enfocados no sólo a la remoción de contaminantes orgánicos en agua (POA), sino que también a la producción de hidrógeno y a la reducción de CO_2 para la obtención de hidrocarburos. Cuando se utiliza un semiconductor en procesos fotocatalíticos, el uso de nanopartículas de carbono (como rGO, nanotubos de carbono o fulerenos), es de gran interés gracias a que pueden mejorar la eficiencia del semiconductor, debido a que las propiedades adsorbentes de dichas nanopartículas favorecen la interacción de las especies electroactivas en disolución acuosa con la superficie del fotocatalizador. Además, sus propiedades eléctricas favorecen la transferencia de carga de los electrones promovidos a la banda BC del semiconductor.

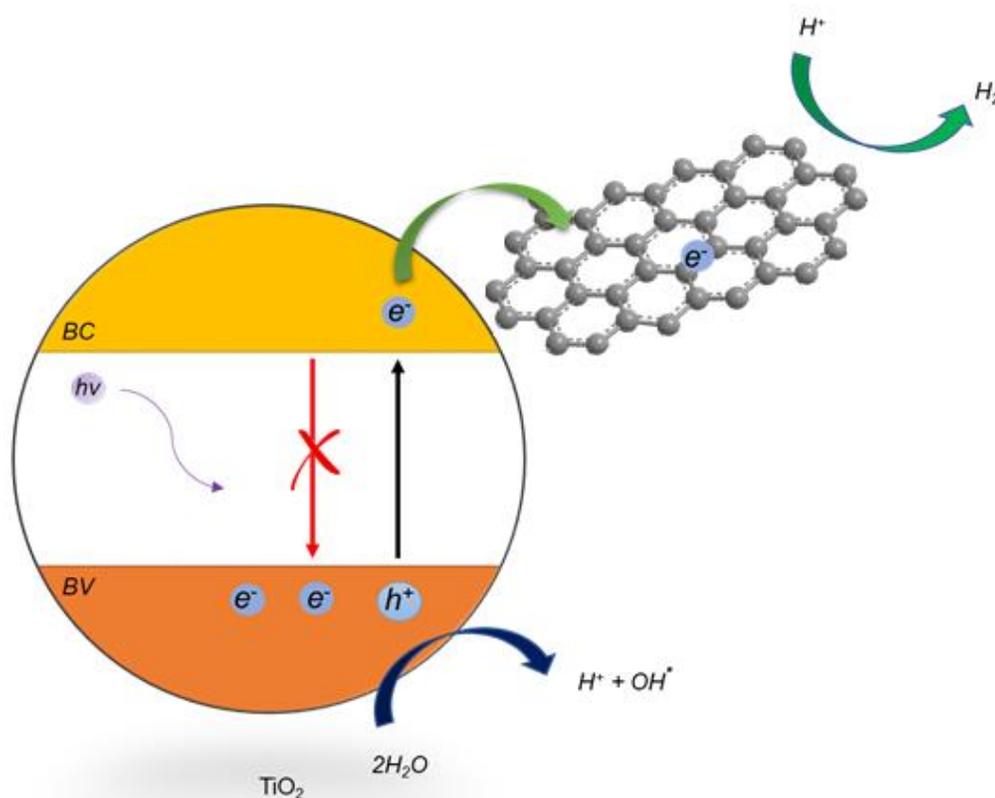


Figura 11. Proceso fotocatalítico de TiO_2 en presencia de rGO.

La participación de los compuestos de grafeno y rGO como agentes dopantes de semiconductores para procesos fotocatalíticos ha incrementado considerablemente durante los últimos años. En diversos estudios se ha observado mejora de la actividad fotocatalítica para diferentes aplicaciones⁵⁰. Para entender cómo las especies de grafeno mejoran los procesos fotocatalíticos, se pueden considerar dos fenómenos particulares descritos en la figura 11, En el primero de ellos se refiere a cuando se irradia luz UV a un semiconductor, como el TiO₂. Durante este proceso se promueven electrones a la BC, los cuales pueden recombinarse a la BV. Sin embargo, si el semiconductor se encuentra dopado con grafeno o rGO, los electrones promovidos a la BC se podrán transferir a la superficie del rGO y, en lugar de recombinarse, se deslocalizarán en el sistema π de la especie de carbono. El E_F del rGO será menor al del semiconductor en la mayoría de los casos, por lo que el sistema se comportaría como un semiconductor tipo n , y las reacciones de las especies electroactivas en solución acuosa favorecidas serán las de oxidación⁵⁰, por lo que es una alternativa de uso en POA. Un punto importante a aclarar es que el rGO se puede comportar como un semiconductor, sin embargo, su *band gap* dependerá de su grado de oxidación, y de los grupos funcionales oxigenados (donadores o aceptores) que tenga en su superficie.

La mayoría de los estudios enfocados en fotocatalisis, utilizando rGO como agente dopante de TiO₂, hace uso de este semiconductor en forma de polvos, ya que su obtención es bastante sencilla (sección 3.2). Sin embargo, el estudio del acoplamiento del rGO sobre NTs para esta aplicación se encuentra aún en proceso. El material híbrido de TiO₂/rGO más parecido al estudiado en este trabajo está enfocado a capacitores, los cuales pueden almacenar una gran cantidad de energía debido a la gran área superficial que aporta la presencia de rGO¹².

IV. Objetivos e hipótesis

4.1 Objetivo general

Sintetizar nanotubos (NTs) de TiO_2 modificados mediante depósitos electroquímicos de óxido de grafeno reducido (rGO), así como caracterizar su actividad fotocatalítica frente a la oxidación de agua. Este material se ocupará posteriormente para el tratamiento de residuos del laboratorio donde se realizó la presente investigación, de lo que se encargarán otros trabajos.

4.1.1 Objetivos particulares

- Obtener mediante anodizado de placas de Ti, NTs de TiO_2 con estructura cristalina anatasa.
- Sintetizar óxido de grafeno (GO) a partir de grafito mediante una variación del método de Hummers.
- Depositar y reducir simultáneamente GO sobre los NTs TiO_2 , aplicando un potencial constante a la placa anodizada de Ti, formando un dopado de rGO.
- Caracterizar por VL la eficiencia de la placa anodizada de TiO_2 antes y después del depósito, en oscuro y en presencia de luz UV.
- Caracterizar mediante técnicas MEB y DRX la placa anodizada de Ti, y mediante espectroscopia Raman el grafito, GO y el sistema TiO_2/rGO .

4.2 Hipótesis

Debido a las propiedades adsorbentes y conductoras del rGO, su presencia sobre los NTs de TiO_2 aumentará la fotocorriente en procesos de oxidación del agua, en comparación con la placa anodizada de Ti sin el depósito. Por otro lado, las propiedades adsorbentes del rGO favorecerán la interacción del fotocatalizador con las especies electroactivas.

V. Metodología experimental y caracterización

La primera parte de la metodología experimental consistió en la obtención de TiO_2 mediante anodizado de una placa metálica de Ti. El proceso de anodizado consistió en utilizar un medio orgánico de etilenglicol como electrolito, el cual ya se encuentra reportado en la literatura^{11, 12} y que permite la formación de nanotubos del óxido metálico. Posteriormente, se sintetizó GO a partir de grafito, por medio de una variación del método de Hummers libre de percloratos⁵². Y, finalmente, el GO se depositó en forma de rGO sobre los NTs de TiO_2 aplicando un potencial de reducción constante sobre la placa anodizada.

5.1 Formación de nanotubos de TiO_2 mediante anodizado de titanio

- Se utilizaron placas de titanio obtenidas de Sigma-Aldrich, con 99.7 % de pureza, grosor de 0.25 mm y 2 cm x 0.5 cm de área. Las placas se trataron con lijas de carburo de silicio 320 y se colocaron en un baño ultrasónico con acetona. Posteriormente, se pulieron hasta tener un acabado espejo con alúmina MicroPolish II 5M y después con polvo de diamante MetaDi 1 μm , en un paño MicroCloth 2-7/8", todos de marca Buehler. Finalmente se colocó nuevamente en el baño ultrasónico con acetona para eliminar residuos sólidos. Ver **Anexo**.
- El electrolito utilizado en el anodizado fue una disolución de etilenglicol 99.29 % Baker, NH_4F 0.5 % m/m (Sigma-Aldrich 99.9 %) y H_2O desionizada 2.5 % m/m. Dicha disolución se preparó de la siguiente manera: Se pesaron 0.25 g de NH_4F y se disolvieron en 1.25 g de H_2O desionizada, posteriormente se adicionó etilenglicol hasta que el peso total de la disolución fuera de 50 g. Se homogenizó la mezcla.
- Se montó una celda de dos electrodos, utilizando un alambre de Pt como cátodo y se aplicó un potencial de 30 V por 120 min (figura 12). La placa de Ti y el Pt se colocaron a 2 cm de distancia para el proceso de anodizado.

- Al finalizar, se lavó la placa anodizada con agua desionizada y acetona, y se dejó secar por 1 h. Por último, se colocó en la mufla a 450 °C durante 30 min para formar la estructura cristalina anatasa.

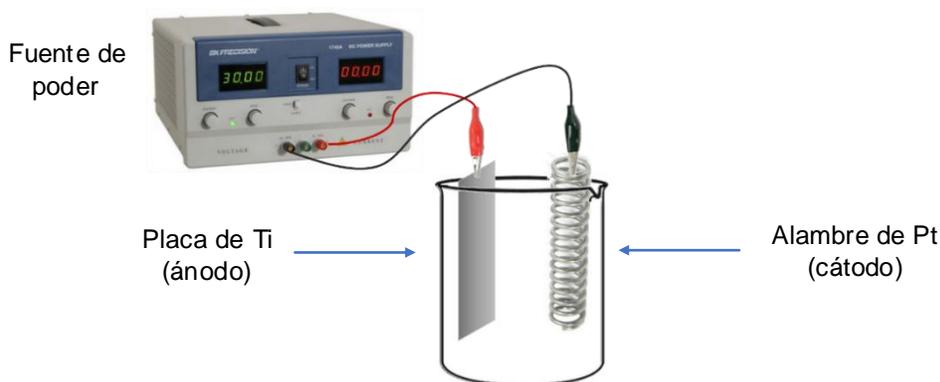


Figura 12. Celda electrolítica para el anodizado de placa de Ti a 30 V por 2 h.

5.2 Síntesis de GO

- a) Primera parte: síntesis de óxido de grafito (variación del método de Hummers)**
- En un baño de hielo con sal (con temperatura aproximada de -5 °C) y agitación constante, se colocaron 5 g de grafito en escamas (Merck) en 115 mL de H₂SO₄ concentrado (Baker 98.9%),
 - Se añadieron lentamente 13.75 g de KMNO₄. Se retiró el baño de hielo, se llevó la mezcla de reacción a 35 °C, y se mantuvo a esta temperatura por 30 minutos. Cuidando que el aumento de temperatura no pasara de 80 °C, se adicionaron lentamente 230 mL de agua destilada. Esta temperatura se mantuvo por 40 min
 - Se adicionaron 115 mL de agua destilada y 125 mL de peróxido de hidrógeno al 3.5 % v/v.

- Después de dejar enfriar la mezcla de reacción (suspensión de color café), el sólido obtenido se filtró a vacío y se realizaron lavados con 50 mL de HCl 5 % v/v.

b) Segunda parte: Síntesis de GO mediante exfoliación de óxido de grafito

- El óxido de grafito se colocó en un baño ultrasónico (Branson 1800) de agua desionizada en dos lotes de aproximadamente de 2 g cada uno en 30 mL de agua, durante 30 minutos y se dejó secar a vacío.

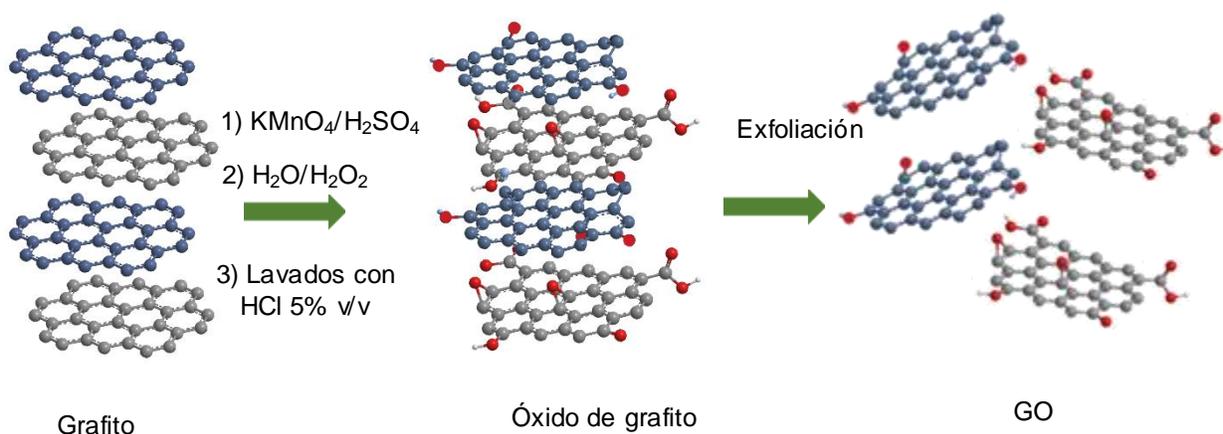


Figura 13. Síntesis de GO.

5.3 Electrodeposición de GO sobre NTs de TiO_2

a) Primera parte: Obtención de potenciales de reducción de GO

Para obtener los potenciales de reducción del GO, y encontrar el adecuado para llevar a cabo la reducción de GO a rGO, se realizaron voltamperometrías cíclicas de una muestra de GO a diferente valor de pH.

- A pH = 0 con una disolución de H_2SO_4 1 M
- A pH = 5.2 con una disolución de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ 0.1 M

El uso de estos valores de pH se explicará a detalle en la sección de Resultados y análisis (capítulo VI).

El electrolito se burbujeó durante 20 min con N₂ antes de las determinaciones. Las pruebas se realizaron en ausencia de luz, y para cada determinación se realizaron 5 ciclos. Las voltamperometrías, a ambos valores de pH, se llevaron a cabo de tres maneras:

- a) Se realizó un blanco experimental utilizando un alambre de platino como electrodo de trabajo (ET), una barra de grafito como contraelectrodo (CE)* y como electrodo de referencia (ER) un ESC.
- b) En el mismo alambre de platino se ancló una lámina de GO de aproximadamente 0.02 g y de 1 cm² de área y se ancló al alambre de Pt, el cual se usó como ET. Este material se utilizó como ET, procurando que el alambre se sumergiera la misma distancia que en el experimento anterior. El CE y el ER fueron los mismos.
- c) Se colocaron 10 mg de GO en 50 mL del electrolito en cuestión, y se colocó en un baño ultrasónico durante 30 minutos, obteniéndose una suspensión de color café. Se procuró que no hubiera partículas de GO demasiado grandes. Como ET se utilizó el alambre de Pt, y los otros dos electrodos se mantuvieron constantes.

* La barra de grafito y el Pt se colocaron en un baño ultrasónico en agua desionizada por 5 min antes de ser utilizados.

b) Segunda parte: electrodeposición de rGO sobre nanotubos de TiO₂

Se pesaron 10 mg de GO, y se colocaron en 50 mL de la disolución de fosfatos a valor de pH de 5.2 0.1 M. La muestra se colocó en un baño ultrasónico durante 30 min, obteniéndose una suspensión color café. El sistema de tres electrodos consistió en la placa de Ti anodizado como ET (cátodo), una barra de grafito como CE (ánodo) y

como ER un ECS. Se aplicó un potencial constante de -2.5 V durante 3000 s , en un potenciostato EG&G, modelo 173.

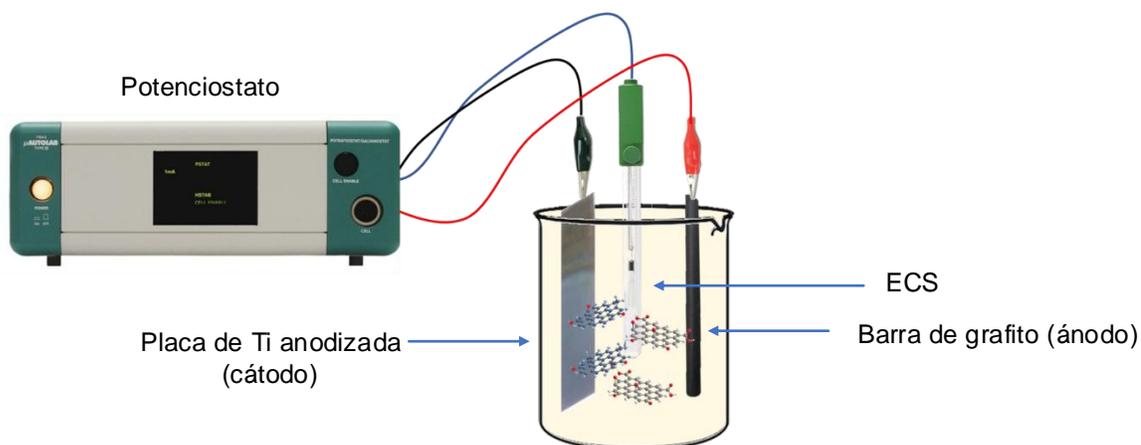


Figura 14. Celda electroquímica para el depósito y reducción de GO sobre la placa anodizada de Ti.



Figura 15. Potenciostato y Galvanostato EG&G Princeton Applied Research del laboratorio 112 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, UNAM.

5.4 Caracterización

5.4.1 Espectroscopia Raman

Las muestras de grafito y GO, así como la placa anodizada de Ti con depósito de rGO, se caracterizaron en el Laboratorio de Materiales Avanzados del el Instituto de Física de la UNAM, en un Espectroscopio micro Raman DRX Thermo Scientific con un láser de longitud de onda de 532 nm. Se utilizó una potencia de 2 mW para la placa anodizada y para la muestra de GO, mientras que para la muestra de grafito se utilizaron 6 mW.



Figura 16. Espectroscopio micro Raman DRX Thermo Scientific del Laboratorio de Materiales Avanzados del Instituto de Física de la UNAM.

5.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Los nanotubos de TiO_2 se caracterizaron en un equipo JEOL JSM-5900-LV con un cañón termoiónico de W en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII) de la UNAM. Las muestras se trataron a alto vacío, con un detector de electrones secundarios y sin recubrimiento conductor.

También se utilizó el equipo JEOL-35CF en el laboratorio de MEB del edificio D, de la facultad de Química de la UNAM.



Figura 17. Equipo de MEB del laboratorio de Microscopia Electrónica de Barrido del edificio D, de la Facultad de Química, UNAM.

5.4.3 Difracción de rayos X (DRX)

Para conocer la estructura cristalina predominante en la superficie de la placa de titanio, se caracterizó mediante DRX en el Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X en el Instituto de Geología de la UNAM, con la ayuda de un difractómetro Siemens Kristalloflex D5000. El software utilizado en el procesamiento de datos fue *Match! 3*.



Figura 18. Difractómetro Siemens Kristalloflex D5000 del Laboratorio de FRX del Instituto de Geología de la UNAM.

5.4.4 Técnicas electroquímicas: Voltamperometría cíclica y lineal (VC y VL)

La placa de Ti anodizado antes y después del depósito de rGO, se caracterizó en un potenciostato uAutolab Tipo III. La placa mencionada funcionó como ET, una barra de grafito como CE y un ECS como ER.



Figura 19. Potenciostato y Galvanostato uAutolab Tipo III del laboratorio 112 de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química, UNAM.

VI. Resultados y análisis

Tabla 4. Abreviaturas para la identificación de muestras

Muestra	Descripción
TA	Placa anodizada de Ti en etilenglicol, en presencia de F ⁻ , y con tratamiento térmico de 30 min a 450 °C
TDB	Placa anodizada de Ti, en las mismas condiciones de TA, pero con dopado de rGO potencioestáticamente, a -1.2 V, por 3000 s y en agitación, en un electrolito a valor de pH de 5.2.

Anodizado de Ti y caracterización

Las placas de titanio anodizadas en etilenglicol mostraron una coloración azul después del tratamiento térmico. El color de las placas fue homogéneo sobre toda la superficie y por ambos lados de la placa. La muestra **TA** fue caracterizada por MEB para corroborar la formación de las nanoestructuras. En la figura **20** se muestran los resultados de la microscopia a x30,000 (**a**) y x50,000 (**b**). Se aprecia que el diámetro de los NTs es uniforme, el cual corresponde aproximadamente a 73 nm. De acuerdo a la literatura consultada se reportan diámetros de 67 y 72 nm^{11,12}, aproximadamente, ocupando la misma metodología para la obtención de estas nanoestructuras.

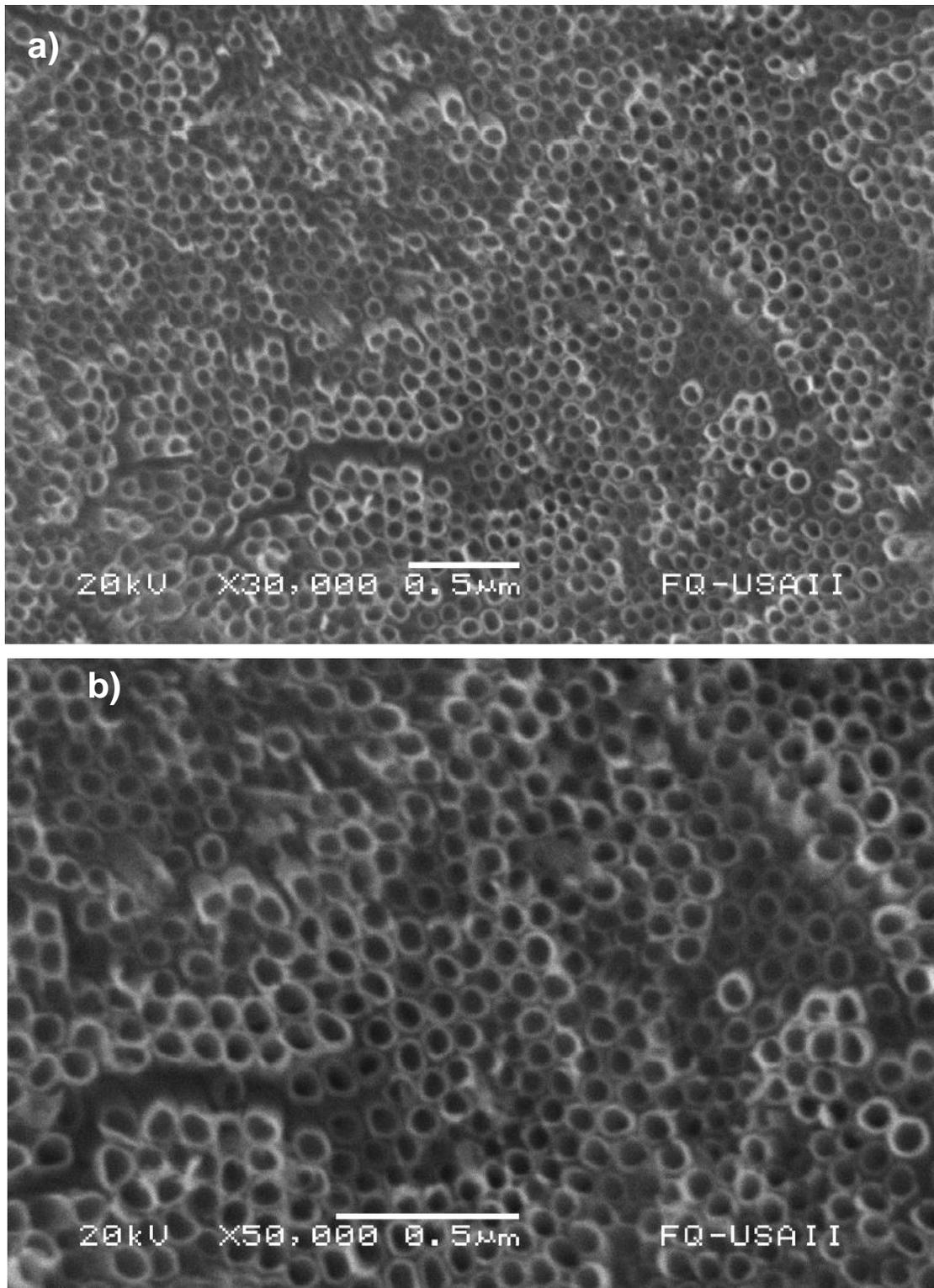


Figura 20. MEB de las placas anodizadas de Ti en etilenglicol, en presencia de F^- y NO_3^- , por 2 h, a 30 V. Tratamiento térmico a 450 °C, por 30 min, (a) x30,000 y (b) x50,000.

La muestra **TA** también se caracterizó por DRX para conocer la proporción cristalina presente en la superficie de los nanotubos de TiO_2 . Los difractogramas se presentan en las figuras **21** y **22**, en los cuales se observan dos tipos de señales. Las líneas rojas pertenecen a las señales esperadas de acuerdo al software utilizado para la fase anatasa en la figura **21** y rutilo en la figura **22**, mientras que las señales azules son las observadas en la muestra **TA**. La razón por la que no se observan todas las señales es porque la muestra no es un polvo y no se detectan todas las caras del cristal. Por eso mismo, en el proceso de fotocatalisis únicamente participarán las caras expuestas a la especie electroactiva. Se observa que la señal de intensidad relativa más alta se debe en gran proporción a la fase cristalina anatasa, cuya posición angular 2θ es 37.95° , mientras que la señal en 44.22° es una contribución de la fase rutilo.

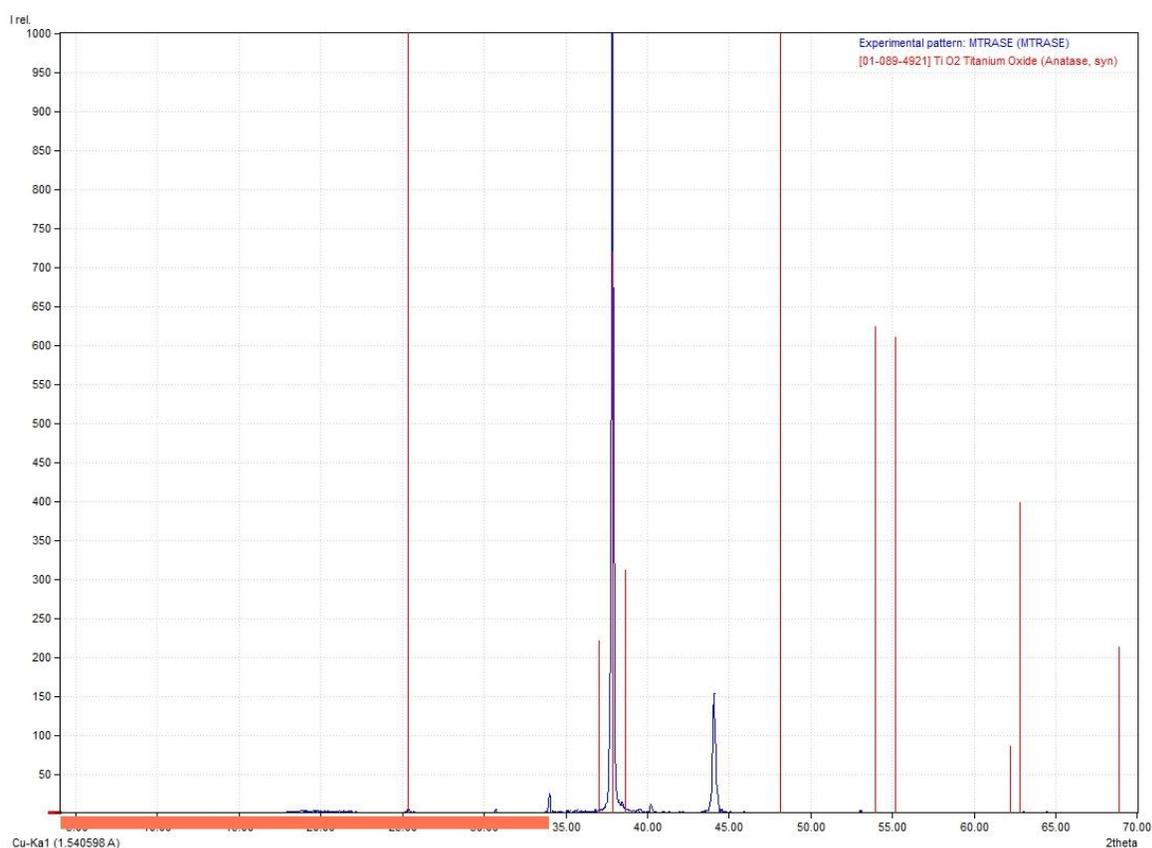


Figura 21. Difractograma de la fase anatasa de la placa anodizada de Ti (muestra TA). Se muestran en rojo las señales esperadas para esta fase cristalina, mientras que las azules corresponden a las observadas en la muestra.

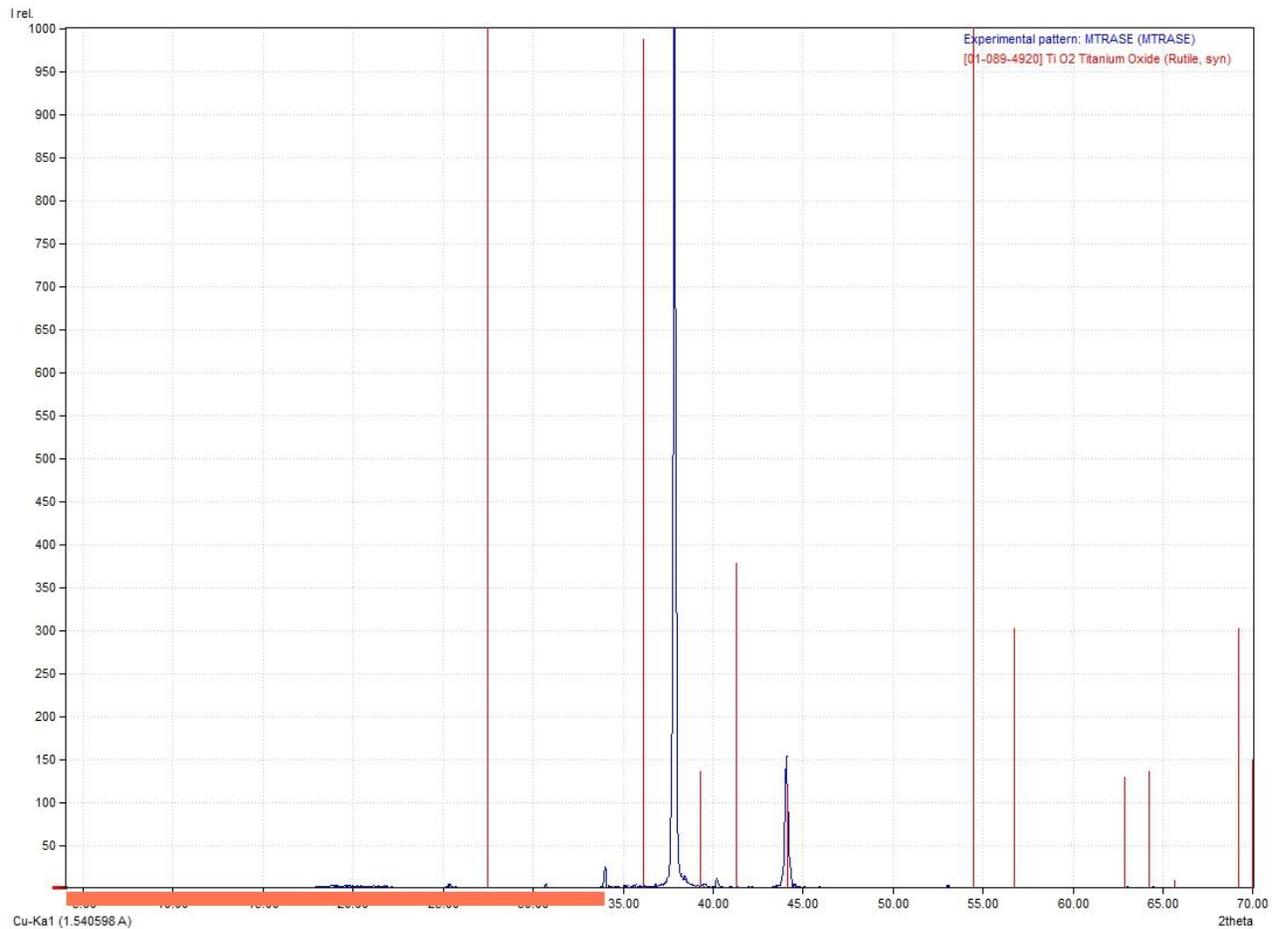


Figura 22. Difractograma de la fase rutilo de la placa anodizada de Ti (muestra TA). Se muestran en rojo las señales esperadas para esta fase cristalina, mientras que las azules corresponden a las observadas en la muestra.

La proporción de las fases encontradas fueron calculadas con ayuda del software *Match! 3*. Para la muestra de titanio anodizado es de 55.8 % para la anatasa y de 44.2 % para el rutilo, por lo que, a pesar de que predomina la estructura anatasa, el rutilo puede tener un efecto importante en la actividad fotocatalítica del sustrato. Ver **Anexo**.

Síntesis y caracterización de GO

El óxido de grafeno (GO) se obtuvo en dos etapas, la primera de ellas mediante la oxidación de grafito a partir de una variación del método de Hummers. Durante esta etapa aparecen diferentes grupos funcionales a base de oxígeno en cada lámina de grafito⁵¹. La segunda parte consistió en separar las capas del óxido de grafito mediante un baño ultrasónico, a este proceso se le conoce como exfoliación. Una vez que las capas se separan, la especie se conoce como GO. Debido a que el sistema sp^2 característico del grafito se pierde, el GO se comporta como un aislante, siempre y cuando la oxidación se haya llevado de manera exhaustiva. Las características de estas especies, como el apilamiento de las capas de grafeno y grado de oxidación pueden ser explicadas a partir del espectro Raman de la figura 23. La muestra de grafito corresponde al usado como materia prima y el GO el utilizado en los depósitos sobre los NTs de TiO_2 . Regularmente, en el espectro Raman las tres zonas principales que se estudian para la caracterización de estas especies corresponden a las bandas D y G, en 1348 y 1597 cm^{-1} , respectivamente, y la región conocida como banda D de segundo orden (2D), la cual se encuentra entre 2500 y 3250 cm^{-1} .

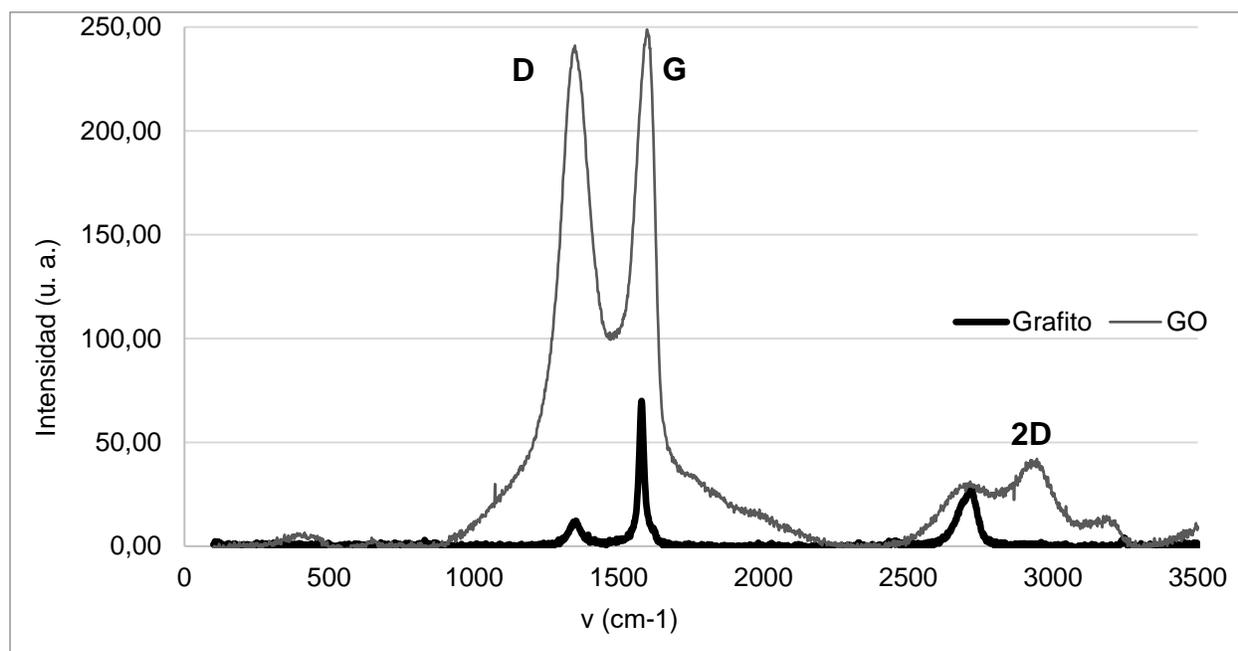


Figura 23. Espectro Raman de grafito y GO. Longitud de onda de 532 nm .

La banda D se relaciona principalmente con los defectos del cristal en las especies de grafeno y grafito⁵². Se observa que, para el grafito, dicha banda es pequeña en relación a la banda G. Se han reportado en otros estudios que en el grafito esta banda es inexistente, siempre y cuando se trate de un cristal perfecto altamente ordenado⁵¹, sin embargo, la presencia de impurezas o defectos en el material puede provocar que esta banda sea visible tanto en el grafito como en el grafeno. A su vez, en el GO la banda D incrementa en relación a la banda G, es decir, el desorden es mayor que en el grafito. Dicho desorden también se puede referir a la sustitución de enlaces sp^2 por sp^3 en el GO⁵³, la cual genera defectos en la superficie del material al incorporar grupos funcionales de manera desordenada. Por otro lado, la banda G es característica⁵³ en compuestos con hibridación sp^2 , y se ha observado que en el caso del GO, dicha banda es menos intensa que la banda D, debido al cambio de hibridación en los enlaces C-C cuando se lleva a cabo una oxidación exhaustiva del grafito. En el caso de la muestra estudiada de GO, esta banda sigue siendo mayor a la banda D, por lo que se puede decir que la metodología empleada para oxidar al grafito no permite una oxidación exhaustiva y, por ende, que la hibridación sp^3 no predomine sobre la sp^2 en el GO.

La región 2D consta de una sola señal en 2716.79 cm^{-1} en el grafito y una serie de por lo menos tres señales traslapadas en el GO. Estas señales dan información del número de láminas de grafeno u óxido de grafeno, así como de su empaquetamiento. La señal definida del grafito es característica de este material, así como del grafeno, sin embargo, conforme hay mayor número de capas (5-6), esta banda se convierte en dos señales⁵⁵. La presencia de las tres señales puede deberse a que el número de capas de GO en la muestra es mucho mayor a seis, por lo que el tiempo de exfoliación o la disolución para llevarla a cabo no fue suficiente para separar totalmente las capas de GO. Ver **Anexo**.

Obtención de potenciales de reducción de GO

De acuerdo a la literatura, a valores de pH ácidos y hasta pH 4.12, la protonación de los grupos carboxilo presentes en el GO favorece su reducción, cuando los potenciales se encuentran alrededor de -1 V vs. ECS⁵⁷. Es por ello que se empezó a trabajar con un electrolito soporte con valor de pH igual a 0.

En el primer VC realizado se utilizó un alambre de Pt como ET, en un electrolito de H₂SO₄ 1 M, con atmósfera de N₂. Dicho voltamperograma corresponde a la señal **a)** de la figura **24**, y es el ciclo número 5 de barrido de potencial. Se observa un par de picos de reducción a -1 y a -1.2 V, los cuales corresponden a los procesos de adsorción y formación de hidrógeno⁵⁸. Este primer voltamperograma sirvió como referencia antes de incorporar el GO. El GO se incorporó de dos maneras. La primera de ellas se hizo de la siguiente manera: debido a que el GO al estar seco se aglomera en forma de láminas, se tomó una porción de lámina de aproximadamente 0.02 g y de 1 cm² de área y se ancló al alambre de Pt, el cual se usó como ET. Dicha lámina presentó una resistencia mecánica parecida al cartón, por lo que en medio ácido se mantuvo estable y no se dispersó en la solución con facilidad. En la misma figura **24**, la señal **b)** corresponde a este experimento. Se observa que las señales de -1 y -1.2 V conservan su figura, pero incrementan su intensidad de corriente. A su vez, las señales de oxidación del agua que se encuentran entre 1.2 y 1.75 V, siguen el mismo comportamiento, incrementan su intensidad de corriente y la señal de 1.75 V ligeramente se recorre a sobrepotenciales positivos. Lo que se observó mientras se realizaba la voltamperometría, es que las burbujas, tanto de H₂ a sobrepotenciales negativos, como las de O₂ en valores positivos, aparecían no solamente sobre la superficie del Pt, sino que también sobre la lámina de GO anclada a éste.

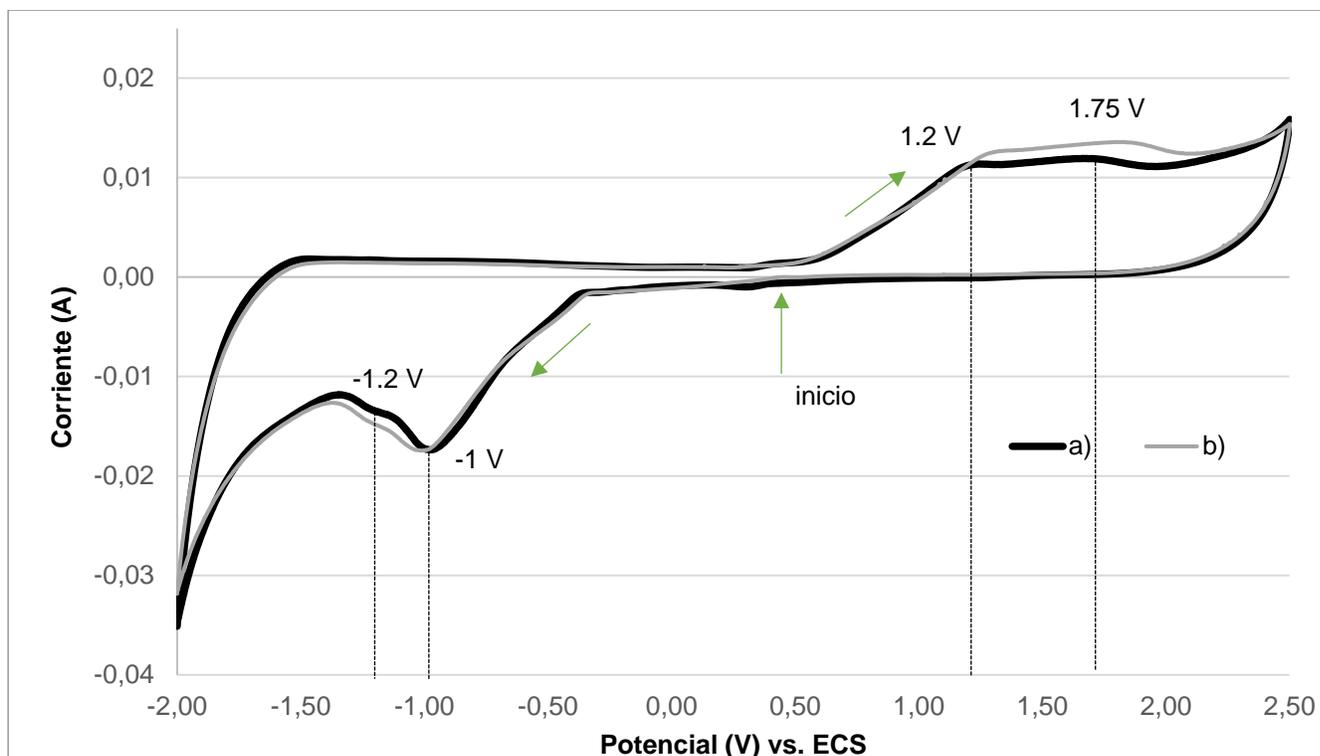


Figura 24. VC a 5 ciclos, usando como ET a) alambre de Pt solo; y b) con una muestra de GO anclada en una disolución de H_2SO_4 1 M. Una barra de grafito como CE y ECS como ER. Las flechas indican la dirección en que se aplicó el voltaje.

La segunda forma de incorporar el GO fue por medio de una suspensión 200 ppm en el mismo electrolito de H_2SO_4 . La suspensión se logró colocando el electrolito con el GO en un baño ultrasónico con agua durante 30 min. El ET fue el mismo alambre de Pt, sumergido a la misma altura que en los experimentos anteriores. En la figura 25, se muestran dos ciclos. La señal **a)** corresponde al primer barrido de potencial, mientras que la señal **b)** al quinto ciclo de barrido. Conforme se hacen los barridos, hay una señal en particular a -1.3 V que disminuye, esta señal corresponde a la desorción de H_2 , cuya generación es menor conforme aumenta el número de ciclos. Esto se corrobora en la señal a -0.87 V (formación de H_2), la cual se hace menos intensa a cada barrido de potencial. Finalmente, la señal de -1.2 V observada en la figura 24 se traslapa y no logra identificarse.

Por otro lado, las señales de oxidación en el intervalo de 0 a 2.2 V en la figura 25, van disminuyendo conforme pasan los ciclos, es decir, las especies que tienden a

oxidarse van disminuyendo su concentración en la interfase y no se recuperan en su forma reducida cuando el ciclo regresa a potenciales negativos. A diferencia de la figura 24, en la figura 25 hay más señales traslapadas de oxidación, lo que indica la presencia de más especies con tendencia a oxidarse. Estas señales incrementan su intensidad a lo largo de los barridos de potencial, por lo que sería importante verificar si estas señales son de grupos funcionales oxigenados en el grafeno, con tendencia a seguirse oxidando y cuya reducción sea irreversible. La razón por la que estas señales aparecen únicamente cuando el GO está en forma de suspensión y no en forma de lámina, es que de esta forma hay mayor área expuesta al electrodo.

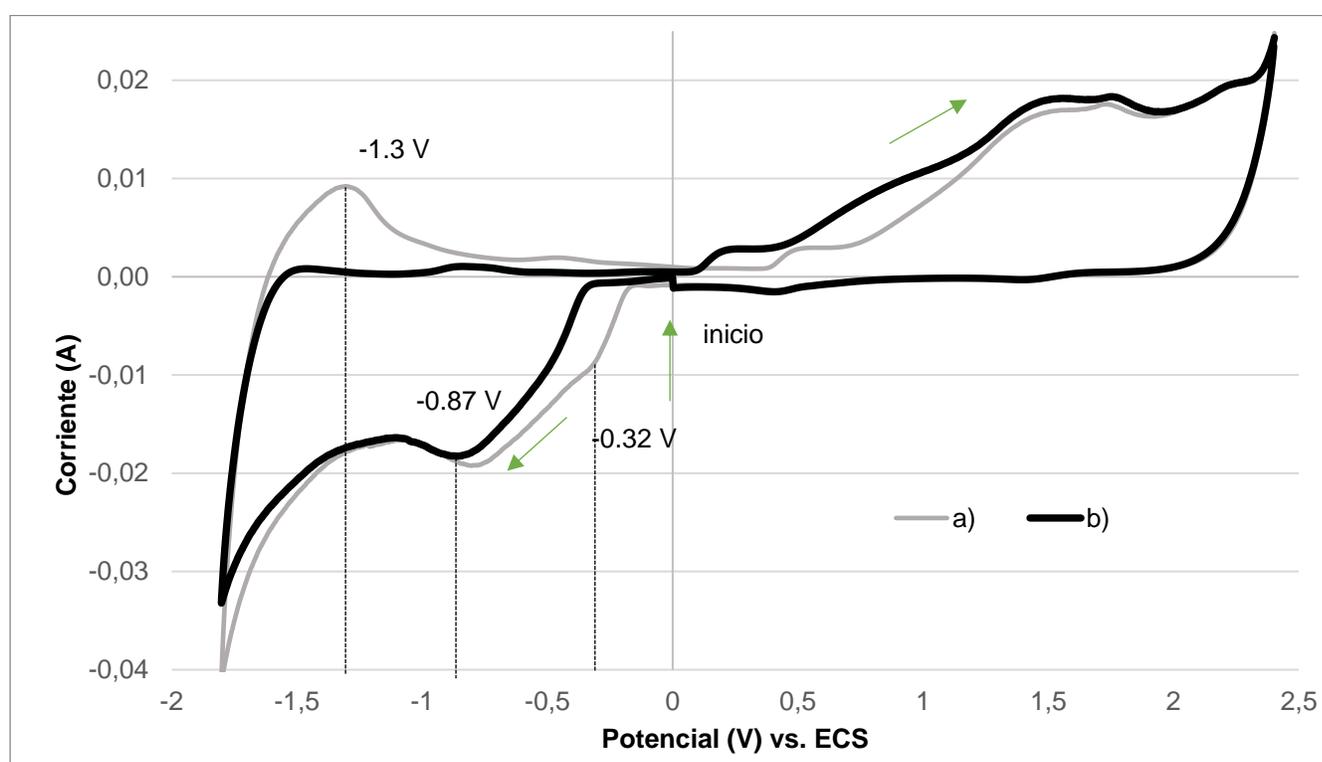


Figura 25. VC a) un ciclo y b) 5 ciclos, usando como ET alambre de Pt en una suspensión de 200 ppm de GO en H_2SO_4 1 M. Una barra de grafito como CE y ECS como ER. Las flechas indican la dirección de barrido de potencial.

En la figura 25, la señal a -0.32 V de reducción va incrementando conforme se realizan los barridos de potencial. No hay indicios de que esta señal pueda pertenecer a la reducción de GO, ya que en un estudio realizado con carbón vítreo como ET a diferentes valores de pH, se indica que al utilizar medios muy ácidos como electrolito

soporte, las señales de reducción en esta región van disminuyendo, al igual que las de oxidación, debido a que precisamente la protonación de grupos funcionales oxigenados del GO inhibe su electroactividad⁶⁰. En otro estudio⁶¹, se indica que esta protonación hace que las partículas de GO puedan interactuar entre ellas y formar agregados moleculares muy estables con estructura tipo “sándwich”, lo cual dificulta la disponibilidad de dichos grupos de interactuar con la superficie del electrodo. Este fenómeno ocurre en menor proporción a valores de pH más altos, pues al no existir dicha protonación, las partículas de GO no formarán los agregados, y se esparcirán con mayor facilidad en la disolución, aumentando la probabilidad de entrar en contacto con el electrodo y llevar a cabo el proceso de reducción.

Las señales reportadas para la oxidación de GO mostradas en la tabla 2 del capítulo III, pueden traslaparse con las señales de los procesos de adsorción y desorción de H₂, impidiendo que las señales atribuidas al rGO sean visibles. Además, la generación de burbujas de H₂ puede interferir con los procesos interfaciales y de adsorción del GO en la superficie del electrodo, y es por ello que no se detecta la señal de reducción de la especie porque ésta no interactúa debidamente con el ET. Dicho fenómeno sería menos frecuente utilizando valores de pH más altos, donde la protonación de los grupos funcionales oxigenados sea menor que en medio ácido.

De acuerdo los VC mostrados en un estudio realizado⁶², a potenciales de -1.2 y -1.3 V, se observan señales de reducción del GO a un valor de pH alrededor de 5, los cuales van disminuyendo a lo largo de los ciclos de barrido, por lo que se asume que la reducción es irreversible. A pesar de que en el estudio mencionado se utiliza un electrodo de carbón vítreo, las pruebas realizadas se llevaron de manera cualitativa, esperando ver estas señales en un rango similar de potenciales en el electrodo de Pt utilizado, con el fin de caracterizar el GO obtenido por estas técnicas.

Debido a esto, se optó utilizar un electrolito soporte a valor de pH de 5.2 V. En el mismo estudio, se señala que el máximo de reducción de los grupos funcionales oxigenados en el GO se observa en -1.2 V vs. ECS, cuando el pH tiene este valor. Además, se indica que esta señal disminuye a lo largo de diferentes ciclos de barrido de

potencial, por lo que el proceso de reducción es irreversible. Estos voltamperogramas se muestran en la figura **26**, con la disolución de fosfatos a pH 5.2 como electrolito soporte.

En la figura **26** se observan estos experimentos al quinto ciclo de barrido de potencial. Dichos barridos de potencial se aplicaron únicamente en la ventana de reducción, partiendo de 0 V, para evitar que las reacciones de oxidación de agua interfirieran con los procesos de adsorción de O₂ en el electrodo. El primer ciclo (**a**) corresponde al electrodo de Pt con el electrolito a valor de pH 5.2. En este ciclo se observa un par de señales en -0.42 V y -0.2 V, las cuales, de acuerdo con un estudio⁶³ se debe a los procesos de adsorción y desorción de hidrógeno. Además, hay una señal a -1.1 V que, de acuerdo a la misma referencia se refiere a la evolución de H₂. Por otro lado, la adición de GO a manera de lámina anclada al electrodo de Pt no se realizó a este pH, ya que el material mostró inestabilidad y tendía a esparcirse por la disolución, a diferencia del medio ácido de H₂SO₄. Esto comprueba que, a valores de pH muy ácidos, el GO es más estable formando aglomerados. Por ello, sólo se realizaron VC con la suspensión de GO en el electrolito a valor de pH 5.2, el cual se muestra en la misma figura **26** y corresponde al ciclo **b**). Lo que se observa en este ciclo es una disminución de todas las señales tanto de oxidación como de reducción. Se puede pensar que el GO puede estar envenenando la superficie del electrodo de Pt, y es por ello que las señales los procesos de oxidación y reducción del agua presenten menor fotocorriente. Además, como ya me mencionó, el GO es una especie que se comporta como aislante, ya que presenta menor cantidad de enlaces π conjugados que en sus formas reducidas. Es por ello que al entrar en contacto con la superficie del Pt aísla su superficie inhibiendo los procesos de óxido reducción. Se puede atribuir este problema a un exceso de concentración de GO en el electrolito.

Una vez más, la señal de reducción del GO no se aprecia. Es importante tomar en cuenta la barrera de reducción del agua, la cual también limita a observar un mayor número de señales de reducción de las especies presentes. El Pt muestra muchos fenómenos de adsorción y desorción de especies que pueden interferir en la apreciación de señales. Debido a esto, el estudio de GO podría realizarse sobre un ET que permita que las señales de los procesos de óxido reducción del GO puedan observarse.

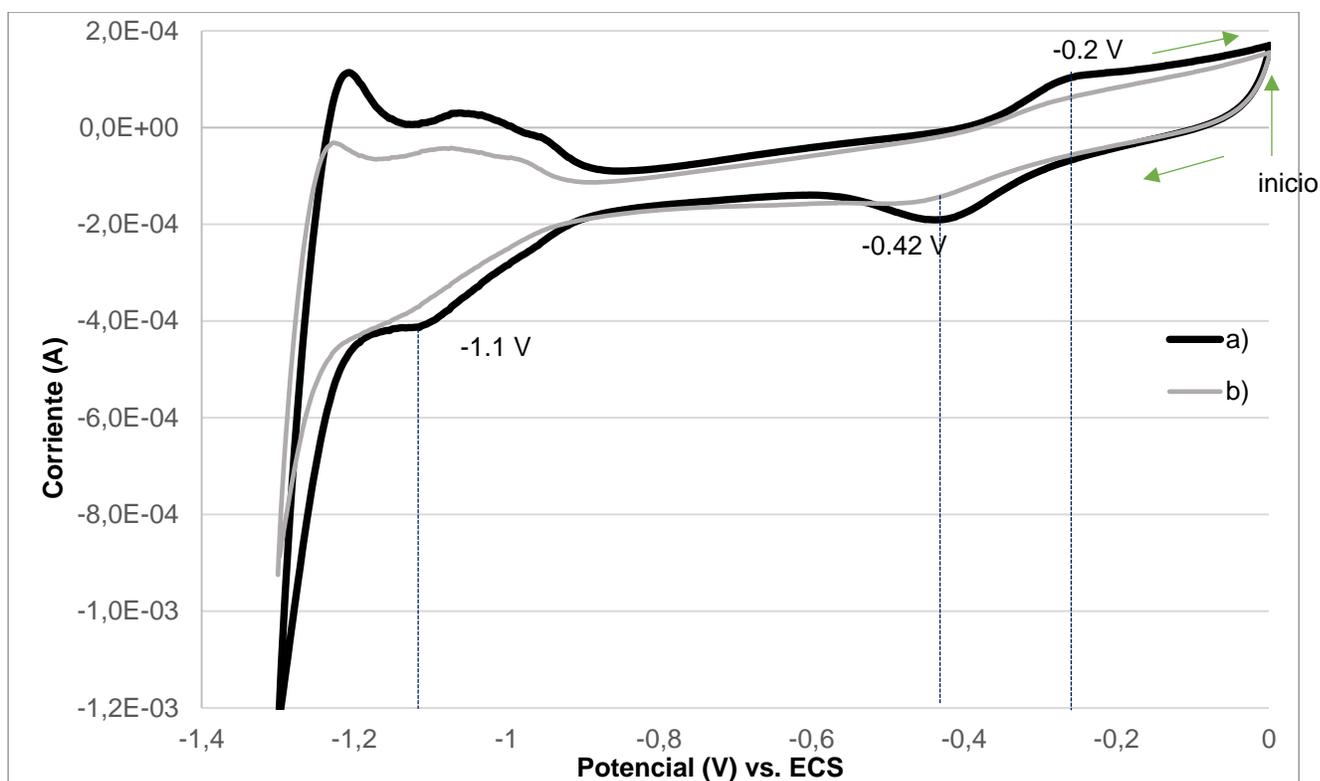


Figura 26. VC (5 ciclos) con Pt como ET en un electrolito de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ a pH 5.2, 0.1 M A) sin GO; y B) con una suspensión de 200 ppm de GO. Una barra de grafito como CE y ECS como ER. Las flechas indican la dirección en que se aplicó el voltaje.

La reducción y depósito simultáneo de rGO sobre los NTs de TiO_2 se realizó a pH 5.2, ya que la formación de H_2 es menor que en medio ácido, por lo que interfiere en menor cantidad con los procesos interfaciales en el cátodo. Además de que los grupos funcionales oxigenados de GO se protonan en menor cantidad a valores de pH más altos, por lo que no formarán aglomerados moleculares tipo “sándwich” reportados en la literatura⁶¹. El potencial utilizado fue de -1.2 V vs. ECS, ya que a sobrepotenciales menores la generación de hidrógeno puede interferir en los procesos interfaciales.

Las placas anodizadas de Ti, después del depósito de rGO a pH 5 (muestra **TDB**), mostraron una coloración ligeramente grisácea, haciendo que la coloración azul característica de los anodizados perdiera su intensidad. La placa después del depósito corresponde a la muestra **TDB**. Estas imágenes corresponden a ampliación de x20,000.

La muestra **TDB** (después del depósito) se muestra en las figuras **27a** y **27b** en diferentes regiones de la placa. La forma de los nanotubos se mantiene después del depósito de rGO, así como su diámetro. En la figura **27a**, el depósito se ve en forma de manchas que cubren la superficie de los nanotubos solo en algunas regiones, sin embargo, el depósito no es homogéneo en toda la superficie de la placa. En la figura **27b** se observa que el depósito de rGO cubre casi en su totalidad los NTs de TiO_2 , los cuales son muy poco visibles.

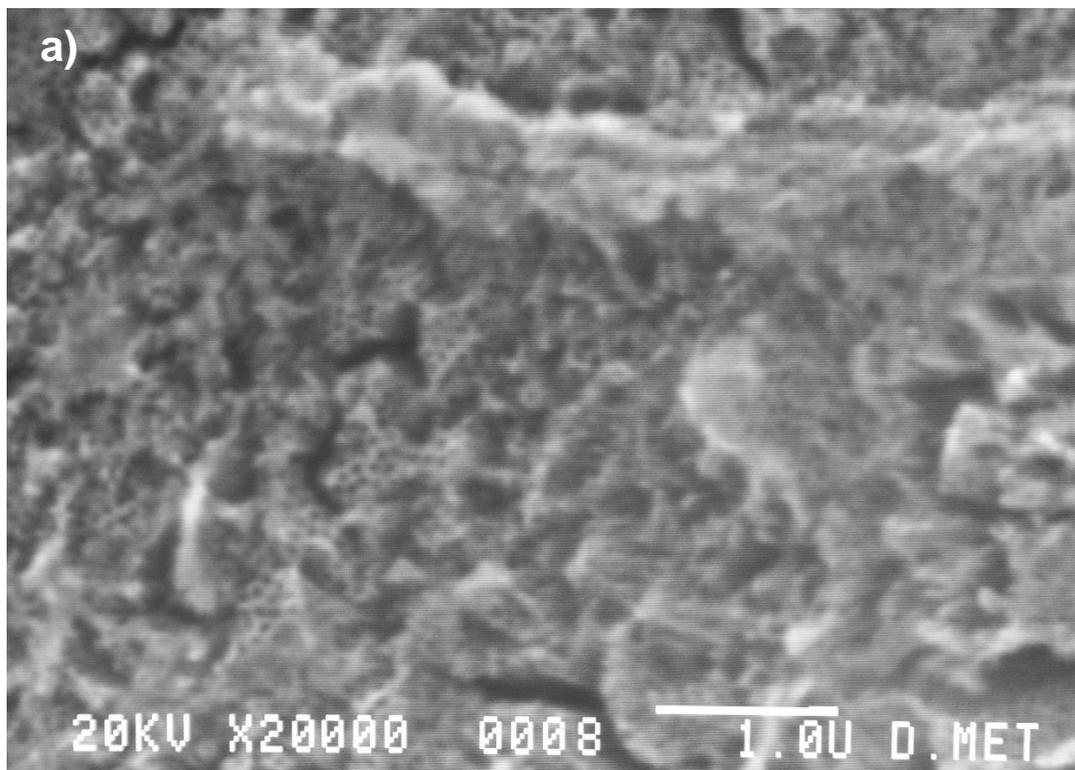


Figura 27a. MEB de las placas anodizadas de Ti con electrodepósito de rGO a pH 5.2 (muestra TDB).

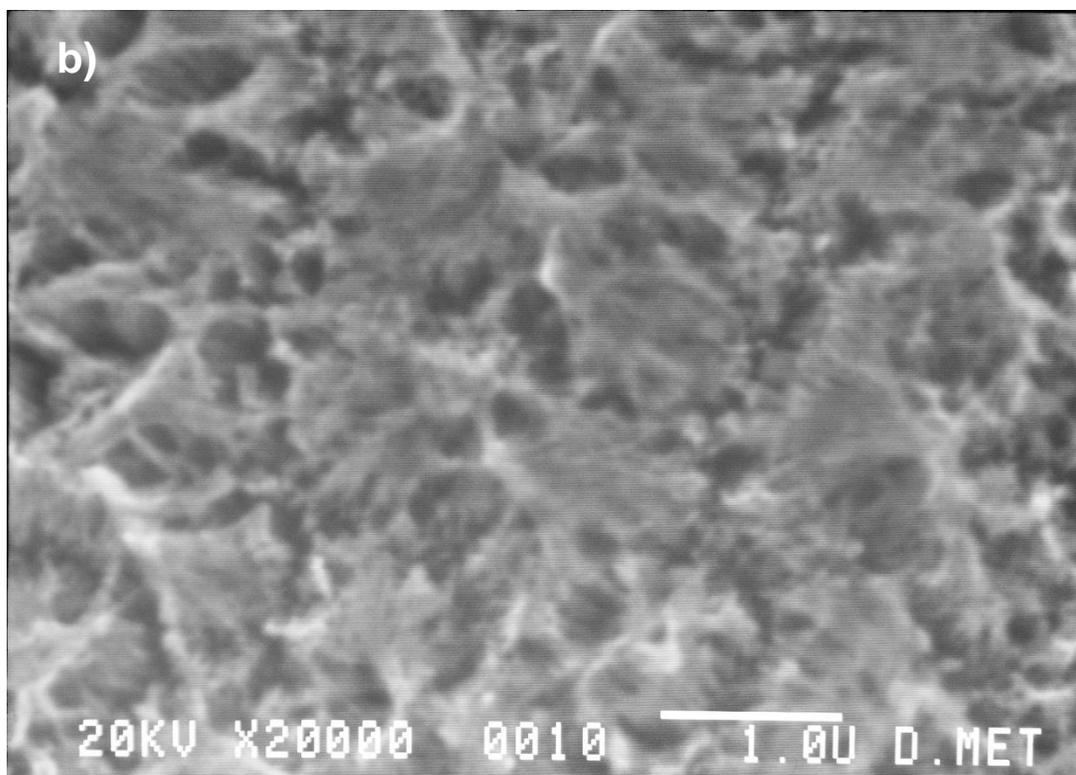


Figura 27b. MEB de las placas anodizadas de Ti con electrodeposición de rGO a pH 5.2 (muestra TDB).

Esta muestra también se caracterizó por espectroscopia Raman, para conocer el grado de oxidación del depósito (figura **28**). En el espectro Raman de la placa anodizada de Ti con el depósito de rGO se muestra un grupo de tres señales a 396, 518 y 638 cm^{-1} , las cuales corresponden a las señales reportadas para el TiO_2 ⁵⁶, sin embargo, las señales de las bandas D, G y 2D de las especies de grafeno no se observan. En la figura **27a** se observa que el rGO no cubre en su totalidad a los NTs de TiO_2 , y que en varias regiones éstos predominan en la superficie de la placa, lo cual pudo complicar que durante la técnica de espectroscopia Raman no se detectara la presencia del depósito de rGO. A 1597 cm^{-1} es donde se encuentra la banda G, que es la más intensa tanto de la muestra de grafito como de rGO (figura **23**). Puede ser que la cantidad de rGO sea muy pequeña, y que sus bandas se pierdan en la línea base del espectro.

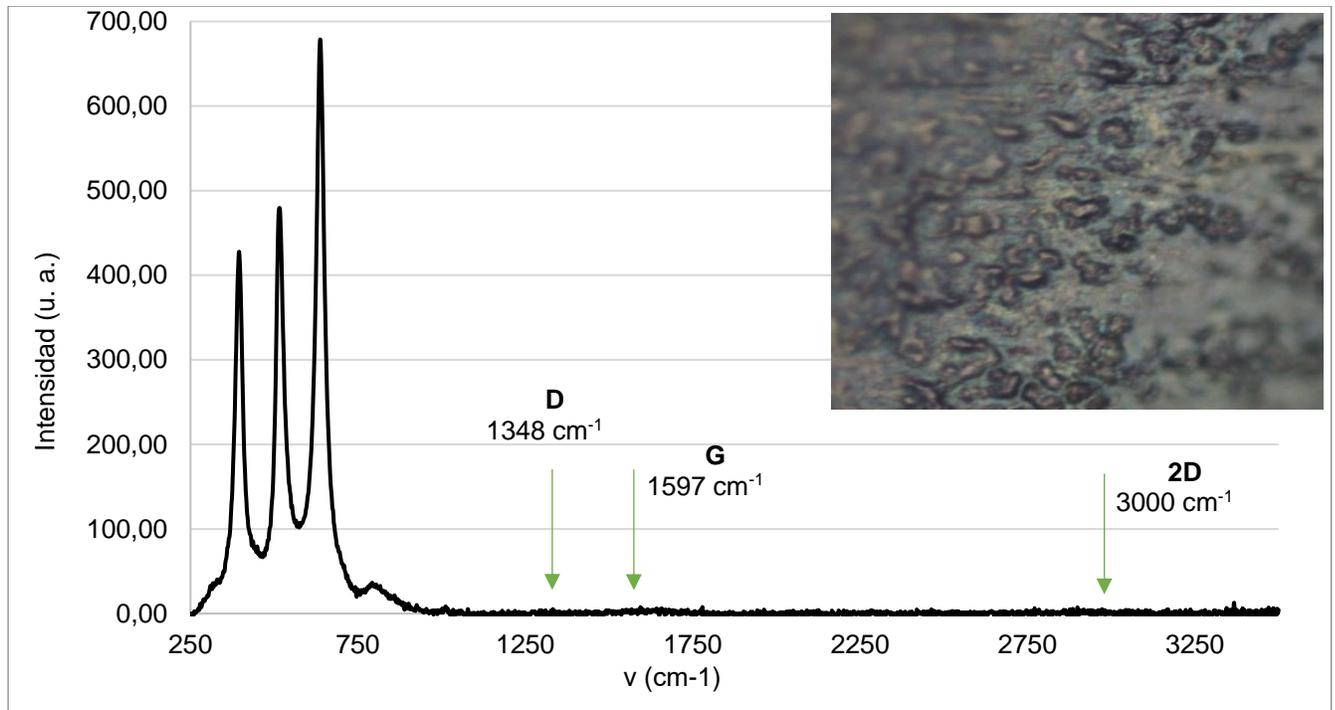


Figura 28. Espectro Raman de la placa anodizada de Ti (muestra **TDB**) a 532 nm. Las flechas indican el lugar donde se esperarían ver las bandas correspondientes al rGO. Imagen incorporada: Vista superficial de la muestra.

Fotoactividad del sistema TiO_2 y TiO_2/rGO

Para saber si existe actividad fotocatalítica en las placas anodizadas de Ti, se realizaron voltamperometrías lineales en la disolución de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ 0.1 M a valor de pH 5.2, en ausencia de luz y bajo irradiación de luz UV. En un primer experimento se estudió la placa anodizada sin depósito (muestra **TA**), estas señales se observan en oscuro y luz UV en la figura **29**. Entre la señal en oscuridad (- -) y la señal en luz UV (.....) existe una diferencia en la densidad de corriente, la cual se mantiene de manera lineal a lo largo del barrido de potencial. Se observa un pico cuyo máximo de corriente anódico está en -0.15 V aproximadamente, el cual aparece únicamente cuando se enciende la luz UV.

El segundo experimento corresponde a la misma placa de Ti anodizada, pero después del depósito de rGO a valor de pH 5.2. Las señales marcadas con **TDB** en la figura **29** indican el comportamiento de esta muestra en oscuro (—) y luz UV (———). Estas señales, tanto en oscuro como en luz UV presentan mayor corriente anódica que la muestra TA (antes del depósito), durante todo el barrido de potencial. Por otro lado, la señal a -0.15 V observada con luz UV en la muestra **TA**, se recorre a un potencial de -0.34 en la muestra **TDB**, en las mismas condiciones lumínicas. También se observa que la barrera de oxidación del agua se recorre a sobrepotenciales menores después del depósito de rGO. Finalmente se observan algunas señales de ruido, atribuidas a la presencia del rGO en la placa.

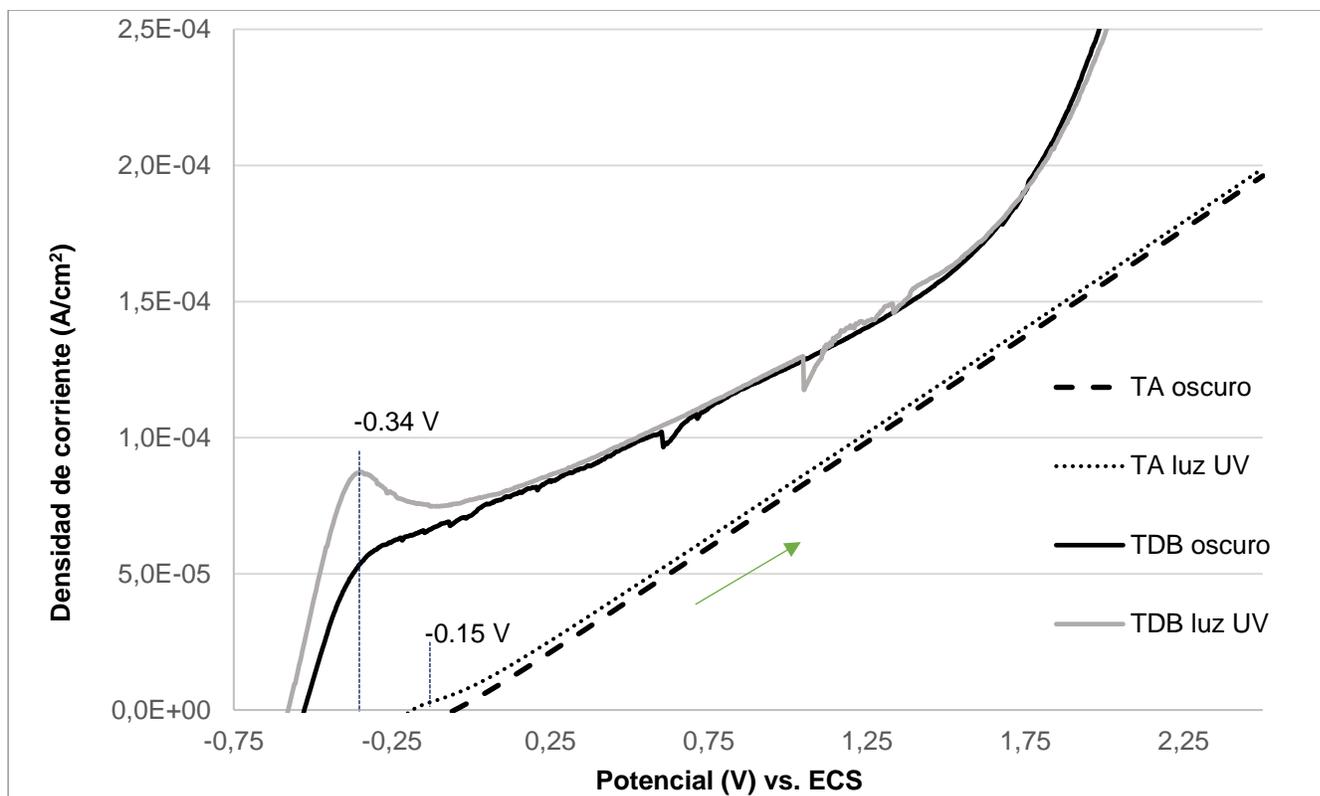
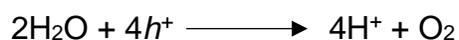


Figura 29. VL de la placa de titanio anodizado en oscuro y luz UV (TA), y con el depósito de rGO en oscuro y en luz UV (TDB). Se usó una barra de grafito como CE y ECS como ER en un electrolito de $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$ a $\text{pH}=5.2$, 0.1 M , con burbujeo de N_2 por 20 minutos. La flecha indica la dirección del barrido de potencial.

Las reacciones llevadas a cabo con el TiO_2 en agua durante el proceso fotocatalítico son las siguientes:



Ánodo (Sistema TiO_2/rGO)



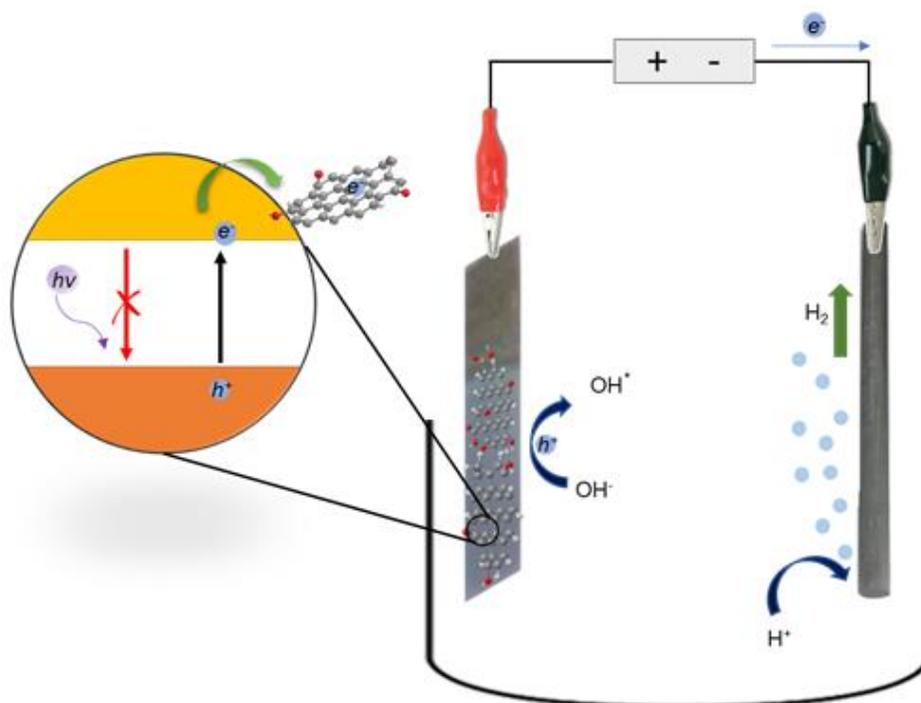
Cátodo (Barra de grafito)

Figura 30. Reacciones involucradas en el proceso de fotooxidación de agua con el sistema TiO_2/rGO en una celda electrolítica.

Como se mencionó para la muestra **TA**, hay una diferencia en la fotocorriente anódica cuando se incide luz UV, la cual se mantiene durante todo el barrido de potencial. Sin embargo, en el caso de la muestra **TDB**, esta diferencia de corriente sólo se observa en una región (en la señal -0.34 V), y posteriormente las señales prácticamente se igualan. Esto se debe a que la presencia de rGO puede bloquear sitios fotocatalíticos activos de los NTs de TiO_2 (tal como se observa en las imágenes de MEB de la figura **27**); sin embargo, su amplia área superficial hace que la corriente anódica, inclusive en oscuro, sea mayor que antes del depósito. Es decir, el rGO contribuye a que haya una mayor área superficial en el catalizador debido a sus propiedades adsorbentes, pero no mejora la actividad fotocatalítica del TiO_2 .

VII. Conclusiones

Se obtuvieron placas de Ti anodizado en un electrolito de etilenglicol, en presencia de iones F^- para favorecer la formación de NTs de TiO_2 . Los NTs obtenidos tienen un diámetro aproximado de 73 nm, los cuales coinciden con los reportados en la literatura, utilizando el mismo electrolito, voltaje y tiempo de anodizado. Por otro lado, los análisis realizados de DRX muestran que la proporción de anatasa y rutilo es de 55.8 y 44.2 %, respectivamente. La proporción de ambas estructuras cristalinas es cercana a la mitad, por lo que el tratamiento térmico aplicado no fue tan efectivo para que la cantidad de anatasa estuviera en mayor proporción en la muestra estudiada.

El material de TiO_2 (muestra TA) caracterizado por VL en presencia de luz UV, presenta un aumento en la fotocorriente de oxidación del agua, en comparación a cuando el sistema se encuentra en oscuridad. Es decir, sí hay actividad fotocatalítica, a pesar de que la estructura cristalina anatasa se encuentra en una proporción sólo un poco mayor la estructura rutilo.

El material de TiO_2/rGO (muestra TDB) caracterizado por VL, presenta un aumento considerable de corriente anódica en comparación a la muestra TA, inclusive en ausencia de luz. Esto se debe a que la presencia de rGO incrementa el área superficial del catalizador, permitiendo que haya un mayor número de sitios activos y haya mayor oportunidad de interacción con la especie electroactiva. Al encender la luz UV, en el sistema aparece una señal (que no es visible en oscuridad) a -0.34 V vs. ECS, sin embargo, en el resto de la ventana de potencial la actividad fotocatalítica se inhibe, y la corriente anódica es muy parecida a la obtenida en el experimento en ausencia de luz. Esto se debe a que el rGO podría estar bloqueando los sitios fotocatalíticos activos del TiO_2 , tal como se observa en las imágenes de MEB, impidiendo que la actividad fotocatalítica mejore en todo el intervalo de potencial estudiado.

VIII. Perspectivas

El uso de rGO es una alternativa para dopar el TiO_2 , posteriormente podría ser usado en procesos fotocatalíticos de remoción de contaminantes orgánicos en agua, sin embargo, hay variables que deben ser consideradas para el desarrollo de este trabajo en un futuro:

- Estudiar el efecto de distintas concentraciones de rGO en los NTs de TiO_2 , con el fin de que la actividad fotocatalítica sea buena, y los sitios fotoactivos de las nanoestructuras no se envenenen por la presencia del rGO.
- Realizar un estudio a diferentes valores de pH, principalmente de 4 a 7, que es donde se reporta que la reducción de GO es más efectiva. También, mejorar la técnica de VC para observar sus señales de reducción.
- Realizar un análisis elemental de las placas anodizadas de Ti antes y después del depósito de rGO, así como del GO. Esta técnica permitiría conocer el grado de oxidación del rGO después del depósito sobre los NTs, sabiendo la cantidad de C y O presentes en la muestra.
- Probar el sistema TiO_2/rGO en el tratamiento de residuos generados en el laboratorio donde se realizó este proyecto, tanto en luz UV como en luz visible, para probar su eficiencia, en comparación al TiO_2 solo.

IX. Referencias

- 1) Gupta, S. M., Tripathi, M. (2011). A review of TiO₂ nanoparticles. *Chinese Sci Bull*, 56(16), 1639-1657.
- 2) Abdullah, M., Kamarudin, S. K. (2017). Titanium dioxide nanotubes (TNT) in energy and environmental applications: An overview. *Renew Sust Energ Rev*, 76(19), 212-225.
- 3) Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. *Surf Sci Rep*, 48(5-9), 53-229.
- 4) Nolan, R. P., Langer, A. M., Iweisman, I., Herson, G. B. (1987) Surface character and membranolytic activity of rutile and anatase: two titanium dioxide polymorphs. *Brit J Ind Med*, 44(10), 687-698.
- 5) Zhang, Y., Jiang, Z., Huang, J., Lim, L. Y., Li, W., Deng, J., Gong, D., Tang, Y., Lai, Y., Chen, Z. (2015). Titanate and Titania Nanostructured Materials for Environmental and Energy Applications: A Review. *RSC Adv*, 5(97), 79479-79510.
- 6) Tan, Z., Sato, K., Ohara, S. (2015). Synthesis of layered nanostructured TiO₂ by hydrothermal method. *Adv Powder Technol*, 26(1), 296-302.
- 7) Byranvanda, M. M., Kharata, A. N., Fatholahib, L., Beiranvandc, M. (2013) A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods. *JNS*, 3(1), 1-9.
- 8) Gupta, S., Tripathi, M. (2012). A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. *Cent Eur J Chem*, 10(2), 279-294.
- 9) Bavykin, D. V., Friedrich, J. M., Walsh, F. C. (2006) Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv Mater*, 18(21), 2807-2824.
- 10) Yamashita, H., Li, H. (2016). Nanostructured Photocatalysts: Advanced Functional Materials, Switzerland: Springer Nature.
- 11) Acevedo, P., González, I., (2013) TiO₂ Nanotubes Formed in Aqueous Media: Relationship between Morphology, Electrochemical Properties and the Photoelectrochemical Performance for Water Oxidation. *ECS Transactions*, 53(6), 81-90.

- 12) Gobal, F., Faraji, M. (2015). Electrochemical synthesis of reduced graphene oxide/TiO₂ nanotubes/Ti for high-performance supercapacitors. *Ionics*, 21(2), 525-531
- 13) Wan, J., Yan, X., Ding, J., Wang, M., Hu, K. (2009). Self-organized highly ordered TiO₂ nanotubes in organic aqueous system, 60(12), 1534-1540.
- 14) Regonini, D., Bowen, C. R., Jaroenworarluck, Stevens, R. (2013). A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ nanotubes. *Mater Sci Eng R Rep*, 74(12), 377-406.
- 15) Lim, Y. C., Zainal, Z., Hussein, M., Z., Tan, W. T. (2013). The effect of heat treatment on phase transformation, morphology and photoelectrochemical response of short TiO₂ nanotubes. *Dig J Nanomater Bios*, 8(1), 167-176.
- 16) Kingpetch, A., Nirun, W. A., Patama, V. (2013). Effect of Heat Treatment on Phase Transformation of TiO₂ and Its Reflectance Properties. *JOM-J Min Met Mat S*, 23(2), 43-49.
- 17) Jarosz, M., Syrek, K., Kapusta-Kołodziej, J., Mech, J., Małek, K., Hnida, K., Łojewski, T., Jaskuła, M., Sulka, G. D. (2015). Heat Treatment Effect on Crystalline Structure and Photoelectrochemical Properties of Anodic TiO₂ Nanotube Arrays Formed in Ethylene Glycol and Glycerol Based Electrolytes. *J Phys Chem C*, 119(42), 24182–24191.
- 18) Hashimoto, K., Irie, H., Fujishima, A., (2005). TiO₂ Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Jpn J Appl Phys*, 44(2), 8269-8285.
- 19) Scanlon, D. O., Dunnill, C. W., Buckeridge, J., Shevlin, S. A., Logsdail, A. J., Woodley, S. M, Catlow, R. A., Powell, M. J., Palgrave, R. G., Parkin, I. P., Watson, G. W., Keal, T. W., Sherwood, P., Walsh, A., Sokol, A. A. (2013). Band alignment of rutile and anatase TiO₂. *Nat Mater*, 12(9), 798-801.
- 20) Bard, A., Faulkner, L. R. (1980). *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. United States, John Wiley & Sons.
- 21) Laidler, L. J., Meiser, J. H. (1997). *Fisicoquímica (segunda edición)*. México, Compañía Editorial Continental.
- 22) Zhang, J., Nosaka, Y. (2014). Mechanism of the OH Radical Generation in Photocatalysis with TiO₂ of Different Crystalline Types *J Phys Chem C*, 118(20), 10824–10832.

- 23) Sclafani, A., Palmisano, L., Schiavello, M. (1990). Influence of the preparation methods of titanium dioxide on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous dispersion *J Phys Chem*, 94(2), 829-832.
- 24) Anpo, M., Takeuchi, M. (2001). Design and development of second-generation titanium oxide photocatalysts to better our environment—approaches in realizing the use of visible light. *Int J Photoenergy*, 3(2), 89-94.
- 25) Zhang, Y., Li, Q. (2013) Synthesis and characterization of Fe-doped TiO₂ films by electrophoretic method and its photocatalytic activity toward methyl orange. *Solid State Sci*, 16(4), 16-20.
- 26) Ng, Y. H., Iwase, A., Bell, N. J., Kudo, A., Amal, R. (2011) Semiconductor/reduced graphene oxide nanocomposites derived from photocatalytic reactions. *Catal Today*, 164(1), 353-357.
- 27) Minella, M., Sordello, F., Minero, C. (2017). Photocatalytic process in TiO₂/graphene hybrid materials. Evidence of charge separation by electron transfer from reduced graphene oxide to TiO₂. *Catal Today*, 281, 29-37.
- 28) Wang, Y., Shi, R., Lin, J., Zhu Y. (2010). Significant Photocatalytic enhancement in methylene blue degradation of TiO₂ photocatalysts via graphene-like carbon in situ hybridization. *App Catal B-Environ*, 100(1), 179-183.
- 29) Fan, W., Lai, Q., Zhang, Q., Wang, Y. (2011) Nanocomposites of TiO₂ and Reduced Graphene Oxide as Efficient Photocatalysts for Hydrogen Evolution. *J Phys Chem C*, 115(21), 10694–10701.
- 30) Zhang, X., Zhang, B., Huang, D., Yuan, H., Wang, M., Shen, Y. (2014) TiO₂ nanotubes modified with electrochemically reduced graphene oxide for photoelectrochemical water splitting. *Carbon*, 80, 591-598.
- 31) Gyorgy, E., Pérez del Pino, A., Datcu, A., Duta, L.; Logofatu, C., Iordache, I., Duta, A. (2016). Titanium oxide – reduced graphene oxide – silver composite layers synthesized by laser technique: Wetting and electrical properties. *Ceram In*, 42(14), 16191–16197.
- 32) Huang, X., Yin, Z., Wu, S., Qi, X., He, Q., Zhang, Q., Yan, Q., Boey, F., Zhang, H. (2011). *Small*, 7(14), 1876-1902.
- 33) Geim, A. K., Novoselov, K. S., (2007). The rise of graphene. *Nat Mat*, 16(3), 183-191.

- 34) Bianco, A., Cheng, H. M., Enoki, T., Gogotsi, Y., Hurt, R. H., Koratkar, N., Kyotani, T., Monthieux, M., Park, C. R., Tascon, J. M. D., Zhang J. (2013). All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials. *Carbon*, 65(1), 1-6.
- 35) Toh, S. Y., Loh, K. S., Kamarudin, S. K., Daud, W. R. W. (2014). Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterization. *Chem Eng J*, 251(131),422-434.
- 36) Hummers, W. S., Offeman, R. E. (1958). Preparation of Graphitic Oxide. *Am Chem Soc*, 80(6), 1339–1339.
- 37) Acik, M., Chabal, Y. (2013). A Review on Thermal Exfoliation of Graphene Oxide. *J Mater Res* 2(1), 101-112.
- 38) Chang, H. H., Chang, C. K., Tsai, Y. C., Liao, C. S. (2012) Electrochemically synthesized graphene/polypyrrole composites and their use in supercapacitor. *Carbon*, 50(6), 2331–2336.
- 39) Schniepp, H. C., Li, J. L., McAllister, M. J., Sai, H., Herrera-Alonso, M., Adamson, D. H., Prud'homme, R. K., Car, R., Saville, D., A., Aksay, I. A. (2006). Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. *J Phys Chem*, 110(17), 8535-8539.
- 40) Nasser R., Othmena, W. B H., Elhouichet, H., Férid, M. (2017). Preparation, characterization of Sb-doped ZnO nanocrystals and their excellent solar light driven photocatalytic activity. *App Surf Sci*, 393, 486-495.
- 41) Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S., Ruoff, R. S. (2011). Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon*, 49, 3019-3023.
- 42) Krishna, R., Fernandes, D. M., Venkataramanac, E., Diasd, C., Venturad, J., Freireb, C., Titus, E. (2015). Improved reduction of graphene oxide. *Mater Today-Proc*, 2(1), 423-430.
- 43) De Silva, K.K.H. Huang, H. H., Joshi, R. K., Yoshimura M. (2017). Chemical reduction of graphene oxide using green reductants. *Carbon*, 119, 190-199.
- 44) Mei, X., Meng, X., Wu F. (2015). Hydrothermal method for the production of reduced graphene oxide. *Physica E*, 68, 81-86.

- 45) Yin, Z., Sun, S., Salim, T., Wu, S., Huang, X., He, Q., Lam, Y. M. Zhang, H. (2010). Organic Photovoltaic Devices Using Highly Flexible Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Electrodes. *ACS Nano*, 4(9), 5263–5268.
- 46) Kong, N., Liu, J., Kong, Q., Wang, R., Barrow, J., Yang, W. (2013). Graphene modified gold electrode via π - π stacking interaction for analysis of Cu^{2+} and Pb^{2+} . *Sens Actuators B Chem*, 178, 426-4333.
- 47) Lindfors, T., Österholm, A., Kauppila, J., Pesonen, M. (2013). Electrochemical reduction of graphene oxide in electrically conducting poly(3,4-ethylenedioxythiophene) composite films. *Electrochim Acta*, 110, 428-436.
- 48) Wang, C., Du, J., Wang, H., Zou, C., Jiang, F., Yang, P., Du Y. (2014). A facile electrochemical sensor based on reduced graphene oxide and Au nanoplates modified glassy carbon electrode for simultaneous detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid. *Sens Actuators B Chem*, 204, 302-309.
- 49) Shia, R., Liangb, J., Zhaob, Z., Liub, A., Tianb, Y. (2017) An electrochemical bisphenol A sensor based on one step electrochemical reduction of cuprous oxide wrapped graphene oxide nanoparticles modified electrode. *Talanta*, 169. 37-43.
- 50) Chen, J., Shi, J., Wang, X., CUI, X., Fu, M. (2013). Recent progress in the preparation and application of semiconductor/graphene composite photocatalysts. *Chinese J Catal*, 34(4), 621-640.
- 51) Yusoff, A. R. b. M. (2015). Graphene-based Energy Devices. South Korea, Wiley-VCH.
- 52) Marquina, J. (2011) Espectroscopia Raman y cálculos *ab initio* de grafito, grafeno y nanotubos de carbono (*Doctorado*). Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela.
- 53) Zhu, L., Ghosh, T., Park, C. Y., Meng, Z. D., Oh, W. C. (2012). Enhanced Sonocatalytic Degradation of Rhodamine B by Graphene-TiO₂ Composites Synthesized by an Ultrasonic-Assisted Method. *Chin J Catal*, 33, 1276–1283.
- 54) Dresselhaus, M. S., Jorio, A., Hofmann, M., Dresselhau, G., Saito, R. (2010). Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy. *Nano Lett*, 10(3), 751–758.
- 55) Kaniyoor, A., Ramaprabhu, S. (2012). A Raman spectroscopic investigation of graphite oxide derived graphene. *AIP Adv*, 2(3), 032183.

- 56) Yan, J., Wu, G., Guan, N., Li, L., Lib, Z., Caob, X. (2013). Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO₂: anatase versus rutile, *Phys Chem Chem Phys*, 15, 10978.
- 57) Zhou, M., Wang, Y., Zhai, Y., Zhai, J., Ren, W., Wang, F., Prof, S. D. (2009). Controlled Synthesis of Large-Area and Patterned Electrochemically Reduced Graphene Oxide Films. *Chem Eur J*, 15(25), 6116-6120.
- 58) Damjanovic, A. (1969). Mechanistic Analysis of Oxygen Electrode Reactions. *Mod Aspect Electroc*, 5. 369-483.
- 59) Kissinger, P. T., Roston, D. A. (1983) Cyclic Voltammetry Experiment. *J Chem Educ*, 60(9), 772-776.
- 60) Eng, A. Y. S. E., Pumera, M. (2014). Direct voltammetry of colloidal graphene oxides. *Electrochem Commun*, 43, 87-90.
- 61) Shih, C. J., Lin, S., Sharma, R., Strano, M. S., Blankschtein, D. (2012). Understanding the pH-Dependent Behavior of Graphene Oxide Aqueous Solutions: A Comparative Experimental and Molecular Dynamics Simulation Study. *Langmuir*, 28(1), 235-241.
- 62) Guo, H. L., Wang, X. F., Qian, Q. Y., Wang, F. B, Xia, X. H. (2009). A Green Approach to the Synthesis of Graphene Nanosheets. *ACS Nano*, 3(9), 2653–2659.
- 63) Hudak, E. M. (2011). Electrochemical Evaluation of Platinum and Diamond Electrodes for Neural Stimulation (tesis doctoral). Case Western Reserve University, Cleveland, EUA.
- 64) Coustan, L., Shul, G., Bélanger, D. (2017). Electrochemical behavior of platinum, gold and glassy carbon electrodes. *Electrochem Commun*, 77, 89-92.
- 65) Chini, M. K., Chatterjee, S. (2017). Hydrothermally reduced nano porous graphene– polyaniline nanofiber composites for supercapacitor. *FlatChem*, 1, 1-5.
- 66) Ersan, G., Apul, O. G., Perreault, F., Karanfil, T. (2017). Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review. *Water Res*, 126, 385-398.
- 67) Ghorbania, M., Abdizadeha, H., Golobostanfarda, M. R. (2015). Reduction of Graphene Oxide via Modified Hydrothermal Method. *Proc Mat Sci*, 11, 326-330.
- 68) Karaman M., Sariipek, F., Köysüren, Ö., Yıldız, H., B. (2013). Template assisted synthesis of photocatalytic titanium dioxide nanotubes by hot filament chemical vapor deposition method. *App Surf Sci*, 283, 993-998.

- 69) Mural, P. K. S., Pawar, S. P., Jayanthi, S., Madras, G. M., Sood, A. K., Bose, S. (2015). Engineering Nanostructures by Decorating Magnetic Nanoparticles onto Graphene Oxide Sheets to Shield Electromagnetic Radiations. *ACS Appl Mater Interfaces*, 7(30),16266 – 16278.
- 70) Shamaila, S., Leghari Sajjad, A. K., Iqbal, A. (2016). Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. *Chem Eng J*, 294, 458-477.
- 71) Chen, J., Qiu, F., Xu, W., Cao, S., Zhu, H. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO₂-based materials. *Appl Catal A-Gen*, 495, 131-140.
- 72) Alam, S.N., Sharma, N., Kumar, L. (2017) Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO), *Graphene*, 6, 1-18.

X. Anexo. Notas y recomendaciones generales de experimentación.

El siguiente apartado tiene como finalidad aportar recomendaciones para propuestas de trabajo con objetivos similares a éste. Las dos primeras de ellas se tomaron en cuenta para mejorar el trabajo conforme se fue realizando, sin embargo, las siguientes sólo se identificaron al momento de recibir los resultados de las caracterizaciones de las muestras. Desafortunadamente, la caracterización de MEB en la USAI impidió que varios experimentos se volvieran a realizar, ya que los resultados de una muestra tardaron varios meses. Es por ello que las técnicas de DRX y Raman se realizaran en otros institutos de la UNAM, con el fin de agilizar el trabajo experimental realizado.

- Durante el proceso de lijado y pulido de la placa de Ti, es importante que se consiga un término espejo, además de evitar que la superficie tenga rayones o raspaduras, ya que estas pueden afectar la distribución y forma de las nanoestructuras.
- El tiempo de 30 min de exfoliación del óxido de grafito no es suficiente para obtener las capas de GO totalmente separadas, tal como se observó en la espectroscopia Raman. Es por ello que, durante el trabajo, antes de depositar el GO sobre los NTs de TiO₂, se volvió a colocar el GO en el baño ultrasónico durante 30 min, aunque esta vez en la disolución de fosfatos a pH 5.2, y así poderlo utilizar directamente para el depósito.
- Otra alternativa para el tratamiento térmico es cambiar la velocidad de calentamiento de la placa anodizada, hay algunos artículos que reportan metodologías con velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta los 450° C con el fin de obtener únicamente, o en mayor proporción la estructura cristalina¹¹.
- Las VC para caracterizar el OG obtenido, podrían realizarse con un ET de carbón vítreo, ya que presentan barreras de reducción a sobrepotenciales más negativos y barreras de oxidación de agua a valores más positivos que el Pt, además de que las señales voltamperométricas presentan menor número de señales relacionadas a los procesos de adsorción y desorción del agua⁶⁰.