



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

DEPÓSITOS DE ÓXIDO DE TÁNTALO EN GRAFENO

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Jorge Rafael Puga Lechuga

Dr. Gustavo Tavizón Alvarado
Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química – UNAM.

Ciudad de México. Noviembre, 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.

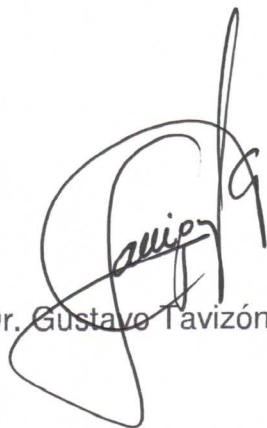
Jurado asignado:

Presidente: Dr. Vladimir A. Bassiouk Evdokimenko
Vocal: Dr. Lauro Bucio Galindo
Vocal: Dr. Ernesto Rivera García
Vocal: Dr. José Ocotlán Flores Flores
Secretario: Dr. Alfonso Ramón García Márquez

Lugar donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Química del Estado Sólido, F-214, Departamento de Física y Química Teórica, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema



Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

Sustentante:



Q. Jorge Rafael Puga Lechuga

Participación en Congresos

Poster: “**Síntesis y caracterización de compósitos de Ta₂O₅/grafeno**”.

Jorge R. Puga L., Pablo de la Mora, Gustavo Tavizón.

1er Encuentro de Materiales Avanzados en Oaxaca.

Huajuapán de León, Oaxaca.

Junio 2018.

Poster: “**Synthesis and characterization of ta₂o₅/graphene composites**”.

Jorge R. Puga. L., Lauro Bucio, Pablo de la Mora, Jorge Balmaseda E., Gustavo Tavizón

XXVI International Materials Research Congress.

Cancún. Quintana Roo.

Agosto 2018.

Poster: “**Estructura y propiedades espectroscópicas del sistema Ta₂O₅/Grafeno**”. **Jorge R. Puga L., Pablo de la Mora, Gustavo Tavizón.**

LXI congreso Nacional de Física.

Puebla, Puebla.

Septiembre 2018

Poster: “**Compositos de Ta₂O₅/Grafeno para Fotocatálisis**” - **Primer Lugar.**

Jorge R. Puga L., Pablo de la Mora, Gustavo Tavizón.

IX Congreso Nacional de Cristalografía – XII Congreso Nacional de Microscopía – VIII Reunión de Usuarios de Luz Síncrotrón (RedTULS-8). Oaxaca, Oaxaca.

Octubre 2018.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por la gran formación académica que ofrece, por el honor y la experiencia invaluable de pertenecer a ella.

Al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas y a todas las personas involucradas en el, por las oportunidades y apoyo en realización de este proceso.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado mediante la beca con el número de becario 604144.

Al Dr. Gustavo Tavizón A., por su gran paciencia, apoyo y confianza al desarrollar este trabajo. Por brindarme su tiempo y un espacio dentro de su laboratorio, alentándome a continuar desarrollando la ciencia de la química del estado sólido.

Al Dr. Alfonso R. García M., por sus aportes, observaciones y comentarios realizados en este trabajo. Por darme su confianza al permitirme hacer uso de su laboratorio durante algunos pasos del desarrollo experimental de este trabajo. Por brindarme su amistad y aconsejarme dentro y fuera de la academia.

Al Dr. Lauro Bucio G., por sus comentarios en este trabajo, y por el apoyo que me brindo para la asistencia al IMRC-2018.

A los miembros del jurado en general: Dr. Vladimir A. Bassiouk Evdokimenko, Dr. Lauro Bucio Galindo, Dr. Ernesto Rivera García, Dr. José Ocotlán Flores Flores y Dr. Alfonso Ramón García Márquez, por todas sus observaciones, por su tiempo y empeño dedicados al revisar este trabajo.

Al Dr. Pablo de la Mora del departamento de Física de la Facultad de Ciencias, UNAM, por apoyarme en proceso de cálculos computacionales desarrollados en este trabajo.

Al Dr. Jesús Arenas Alatorre del Instituto de Física, UNAM, por la realización de los estudios de microscopía electrónica.

A la Dra. Selene Islas y al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, ICAT-UNAM (antes CCADET), por el apoyo en el desarrollo de los estudios de espectroscopia Raman.

A la Q.I. Cecilia Salcedo de la USAII-Faculta de Química-UNAM, por su gran apoyo en las mediciones de los patrones de difracción de rayos X.

Al Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, laboratorio 101 de posgrado, por permitirme desarrollar los estudios de área superficial. Al laboratorio C-2 a cargo de Alberto Delfín por permitirme hacer uso del horno para reacciones solvotermales. Al laboratorio F-304, por dejarme hacer uso de su centrifuga de alta velocidad.

A los miembros del laboratorio F-214, compañeros y amigos: José F. Gómez, Carlos Cosío, Raúl Zúñiga, Renata Miranda, Cristina Ramírez y Juan Cruz, por sus comentarios y aportaciones a este trabajo y por las risas y experiencias compartidas en el laboratorio.

Índice.....	I
Índice de figuras.....	V
Índice de tablas.....	VII
Índice de gráficas.....	VIII
Resumen.....	XI
1. Marco teórico.....	1
1.1. Clasificación de materiales.....	1
1.2. Semiconductores.....	3
1.3. Estructura de bandas.....	5
1.4. Absorción de luz por semiconductores.....	8
1.4.1. Cumplimiento de las leyes de la conservación de la energía y del impulso.....	9
1.4.2. Absorción intrínseca de radiación.....	9
1.5. Transiciones electrónicas.....	10
1.6. Teoría de Kubelka-Munk y el método de análisis de Tauc.....	11
1.7. Fotocatálisis heterogénea.....	14
1.7.1. Sistemas acoplados.....	16
1.8. Semiconductores a base de tántalo.....	17
1.9. Grafeno.....	21
2. Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización.....	27
2.1 Difracción de rayos X.....	27
2.1.1. Refinamiento por el método de Rietveld.....	27
2.1.2. Función de distribución de pares atómicos (PDF).....	28
3. Desarrollo experimental.....	32
3.1. Hipótesis.....	32
3.2. Objetivos.....	33
3.2.1. Objetivo principal.....	33
3.2.2. Objetivos particulares.....	33
3.3. Síntesis de los componentes del sistema.....	34

3.3.1.	Óxido de tántalo (Ta_2O_5).....	34
3.3.2.	Grafeno por o-diclorobenceno (G-odb).....	34
3.3.3.	Óxido de grafeno (GO)	34
3.4.	Técnicas de acoplamiento.....	35
3.4.1.	Óxido de tántalo con grafeno en polvo en un solo paso (Ta_2O_5 -G-1p)	35
3.4.2.	Óxido de tántalo con óxido de grafeno reducido (Ta_2O_5 -%rGO)	35
3.4.3.	Óxido de tántalo con grafeno por ortodichlorobenceno (Ta_2O_5 - %G) .	36
3.4.4.	Óxido de tántalo con grafeno en mezcla física (Ta_2O_5 - #mf G)	36
3.5.	Nomenclatura utilizada para los sistemas de este trabajo.	36
3.6.	Metodología de caracterización	38
3.6.1.	Área superficial.....	38
3.6.2.	Difracción de rayos X.....	38
3.6.2.1.	Refinamiento por el método de Rietveld.....	38
3.6.2.2.	Refinamiento por PDF	39
3.6.3.	Cálculo de estructura de bandas	40
3.6.4.	Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	40
3.6.5.	Espectroscopia UV-Visible	41
3.6.6.	Espectroscopia Raman.....	41
3.6.7.	Análisis Térmicos.....	41
4.	Discusión de resultados.....	42
4.1.	Síntesis de Ta_2O_5 y área superficial.....	42
4.2.	Síntesis de grafeno	44
4.3.	Acoplamientos.....	45
4.3.1.	Acople Ta_2O_5 con grafeno en polvo en un solo paso Ta_2O_5 – G – 1p	45
4.3.2.	Acoples Ta_2O_5 con óxido de grafeno reducido (Ta_2O_5 – #% rGO)	45
4.3.3.	Acoples Ta_2O_5 con grafeno por ortodichlorobenceno Ta_2O_5 – #% G) .	46
4.3.4.	Acoples Ta_2O_5 con grafeno en mezcla física (Ta_2O_5 – #%mf G)	46
4.4.	Caracterización estructural.....	47
4.4.1.	Óxido de tántalo (Ta_2O_5).....	47
4.4.2.	Grafeno por ortodichlorobenceno (G – odb)	53
4.4.3.	Análisis PDF	58
4.4.4.	Análisis estructural.....	63

4.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	64
4.6. Caracterización espectroscópica	70
4.6.1. Espectroscopia de reflectancia difusa	70
4.6.2. Espectroscopia Raman.....	83
4.7. Análisis térmicos	88
5. Conclusiones	95
Apéndice A. Diseño de sistemas fotocatalíticos	97
A.1. Dopaje aniónico o catiónico	97
A.2. Cocatalizadores en la superficie del semiconductor	97
A.3. Soluciones sólidas	97
A.4. Sistema de semiconductores acoplados	98
A.5. Quimisorción o fisorción de pigmentos	98
A.6. Nanodiseño.....	98
Apéndices. Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización.....	100
Apéndice B. Difracción de rayos X.....	100
B.1. Refinamiento por el método de Rietveld.....	101
B.2. Función de distribución de pares (PDF)	105
B.2.1. Dispersión elástica, inelástica, coherente e incoherente.	111
B.2.2. Dispersión total y función de correlación	112
Apéndice C. Microscopia electrónica	113
C.1. Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	114
Apéndice D. Espectroscopia de reflectancia difusa	116
Apéndice E. Espectroscopía Raman.....	118
Apéndice F. Análisis térmico.....	120
F.1 Análisis termogravimétricos, TGA.....	121
F.2. Calorimetría diferencial de barrido, DSC	121
Referencias	124
Anexos	130
Anexo A. Caracterización estructural.....	130
Anexo A.1. Difracción de rayos X y refinamiento Rietveld	130
Anexo A.2. Análisis PDF	133
Anexo B. Microscopia electrónica.	136
Anexo C. Espectroscopia de reflectancia difusa.	139

Anexo D. Espectroscopia Raman.	144
Anexo E. Análisis térmicos.....	147

Índice de figuras

Figura 1. Sistema de coordenadas y ángulos entre los vectores reticulares de una celda cristalina. ⁴	4
Figura 2. Celda cubica F y su correspondiente celda Wigner-Seitz. ⁴	5
Figura 3. Distribución de los niveles de energía de electrones de Si, para los estados de enlace (banda de valencia) y de antienlace (banda de conducción) y para de un grupo de 17 átomos con su densidad óptica de estados. ⁶	6
Figura 4. Superficie de isoenergía en el nivel de Fermi (superficie de Fermi SF) de un metal cúbico centrado en las caras, con contactos a las superficies adyacentes de Fermi a través del centro de las superficies hexagonales de las zonas Brillouin. Tres órbitas extremas para electrones a lo largo de la superficie de Fermi son identificadas por B_{111} , B_{100} y N . ⁶	8
Figura 5. Transiciones electrónicas entre bandas: a) Directas permitidas; b) indirectas permitidas; c) directas prohibidas; d) Indirectas prohibidas.	11
Figura 6. Gráficas de Tauc para transiciones: a) directas permitidas, b) indirectas permitidas	13
Figura 7. Tipos de fotocatalisis. a) Fotorreacción sensibilizada. b) Fotorreacción catalizada	15
Figura 8. Mecanismo de la fotocatalisis.	16
Figura 9. Esquema del proceso de transferencia de carga desde el estado excitado de un pigmento adsorbido superficialmente.	17
Figura 10. Semiconductores con actividad fotocatalítica respecto a la ruptura hemolítica del agua. ⁷⁹	18
Figura 11. Estructura monoclinica del $\alpha - Ta_2O_5$ con parámetros de celda $a = 3.56 \text{ \AA}$, $b = 3.81 \text{ \AA}$, $c = 3.8 \text{ \AA}$ y $\beta = 96.11^\circ$.	19
Figura 12. Estructura ortorrómbica del Ta_2O_5 con parámetros $a = 6.19 \text{ \AA}$, $b = 40.29 \text{ \AA}$, $c = 3.89 \text{ \AA}$ y $Z=12$.	20
Figura 13. Estructura ortorrómbica del Ta_2O_5 .	21
Figura 14. Alótropos de carbono. Grafeno es el bloque de construcción básico de los alótropos de carbono en las demás dimensiones. Puede envolverse en OD, fullerenos (C_{60}); enrollarse en 1D, nanotubos o apilarse en 3D como grafito. ⁴²	22
Figura 15. Función de distribución de pares de sílice amorfa obtenida por dispersión de neutrones. El ordenamiento tetraédrico de corto alcance se indica mediante la serie de picos correspondientes a las longitudes de enlace Si – O, O – O y Si – Si. ¹¹⁵	30
Figura 17. Estructura de Ta_2O_5 obtenida del refinamiento Rietveld, con parámetros reticulares: $a=6.217 \text{ \AA}$, $b=3.677 \text{ \AA}$ y $c=7.794 \text{ \AA}$, y grupo espacial Pccm.	51
Figura 16. Estructura de Ta_2O_5 simetrizada por DFT con el potencia Becke-Johnson modificado. Los parámetros reticulares son: $a=3.6542 \text{ \AA}$, $b=3.8926 \text{ \AA}$ y $c=6.02079 \text{ \AA}$. Grupo espacial Pmmm.	52
Figura 18. Celda unitaria propuesta para grafeno de grupo espacial P6mm.	54
Figura 19. Celda unitaria de grafito con apilamiento ABA reportada por Lukesch J. S. ⁹¹	55

Figura 20. Micrografía de Ta ₂ O ₅ .	66
Figura 21. Micrografía del acople Ta ₂ O ₅ – 10% G	67
Figura 22. Micrografía del acople Ta ₂ O ₅ – 10% G con mayor resolución.	68
Figura 23. Micrografía tomada en el análisis EDS de Ta ₂ O ₅ – 10% G.	69
Figura 24. Estructura de bandas para Ta ₂ O ₅ con grupo espacial Pmmm.	73
Figura 25. Espectro Raman de referencia de Ta ₂ O ₅ (Sigma-Aldrich).	84
Figura 26. Ilustración geométrica de la ley de Bragg.	100
Figura 27. . a) Distribución aleatoria de vacancias, b) vacancias con ordenamiento preferencial en la dirección x y en la dirección y, c) correspondientes patrones de difracción de polvos. ⁶³	106
Figura 28. Función de distribución de pares atómicos $\rho_r = \rho_0 g(r)$ de una aleación metálica amorfa de Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀ , mostrando el comportamiento genérico de g(r) para un material amorfo. Los datos son asintóticos a cero a bajos valores de r y a 0.07 Å – 3 a altos valores de r equivalentes a g(r) = 1. Las oscilaciones del PDF muestran las correlaciones atómicas (desviaciones de la densidad atómica promedio), por ejemplo la probabilidad de encontrar un átomo en el borde de una esfera solidad de radio de 2.9 Å, seguida de una probabilidad inferior a la media de encontrar un vecino entre la primer esfera solidad y una segunda de radio de 3.5 Å. ⁶³	108
Figura 29. Geometría de la medición de difracción del polvo y definición del vector de dispersión Q. ⁶⁴	109
Figura 30. Principio de PDF donde las distancias interatómicas causan máximos en curva PDF. El área bajo la curva de los picos corresponde al número de vecinos, escalados por el poder de la dispersión de los respectivos átomos. ¹¹⁸	113
Figura 31. Diagramas de los microscopios y como generan las imágenes. ¹¹⁹	114
Figura 32. Fenómenos de reflexión. a) Reflexión especular en una muestra. B) Reflexión en una muestra irregular. c) Reflexión en una muestra conformada por muchas partículas dispersas.	116
Figura 33. Esquema de reflectancia y transmitancia difusa en un material particulado.	117
Figura 34. Comportamiento observado en la técnica DSC. 1-La deflexión inicial es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra. 2-Parte de la curva sin efectos térmicos. 3-Transición vítrea de la fase amorfa. 4-Pico de cristalización. 5-Pico de fusión de la fase cristalina. 6-Comienza de la degradación.	123
Figura 35. Micrografías SEM para la muestra Ta ₂ O ₅ .	136
Figura 36. Micrografías SEM para la muestra Ta ₂ O ₅ .	137
Figura 37. Micrografías SEM para la muestra Ta ₂ O ₅ – 10%G.	138

Índice de tablas

Tabla 1. Propiedades de grafeno y otros alótopos de carbono. ^{42,48-53}	24
Tabla 2. Nomenclatura del proyecto.....	37
Tabla 3. Algunas celdas reportadas para Ta ₂ O ₅ . Fases cristalinas extraídas de la base de datos ICDD. ⁸³	48
Tabla 4. Datos cristalográficos de la fase de Ta ₂ O ₅ reportada. ⁸⁴	48
Tabla 5. Datos cristalográficos de la fase simetrizada de Ta ₂ O ₅	51
Tabla 6. Resultados de la caracterización cristalográfica por refinamiento Rietveld y análisis PDF.	65
Tabla 7. Resultados EDS de la muestra Ta ₂ O ₅ – 10% G.	68
Tabla 8. Tabla de los valores obtenidos de la regresión lineal necesarios para la determinación de la brecha energética (bandgap E _g) para las muestras de este trabajo.	83
Tabla 9. Valores los puntos indicados en las gráficas 25 - 27.....	89
Tabla 10. Fuentes de rayos X empleadas en los laboratorios de difracción, valores aproximados de sus energías, longitudes de onda y Q _{máx} . ⁶⁶	110

Índice de gráficas

Gráfica 1. Isotherma de adsorción-desorción de Ta ₂ O ₅ y análisis multipunto BET para obtener el área superficial.	43
Gráfica 2. Refinamiento Rietveld para Ta ₂ O ₅ . Se muestran los parámetros de bondad al ajuste.	50
Gráfica 3. Refinamiento Rietveld para Ta ₂ O ₅ , tomando como referencia la fase simetrizada mediante la paquetería WIEN2k. Se muestran los parámetros de bondad al ajuste.	52
Gráfica 4. Refinamiento Rietveld para G-odb, tomando como referencia la fase modificada de en el parámetro $c = 6.71 \text{ \AA}$	56
Gráfica 5. Patrones de difracción de rayos X de los acoples, componentes individuales y las posiciones de las señales características de las fases referentes. El patrón del acople al 11.5% Se muestra a una escala del 150%.	57
Gráfica 6. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra Ta ₂ O ₅ , tomando como referencia al ajuste la fase reportada con grupo espacial Pccm.	59
Gráfica 7. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra Ta ₂ O, tomando como referencia al ajuste la fase simetrizada con grupo espacial Pmmm.	60
Gráfica 8. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra G – odb.	61
Gráfica 9. Funciones $G(r)$ y resultados de los análisis PDF de las muestras acopladas, junto con las funciones de Ta ₂ O ₅ y G-odb.	62
Gráfica 10. Comparación de los parámetros reticulares obtenidos por el refinamiento Rietveld y el análisis PDF.	64
Gráfica 11. Espectro EDS de Ta ₂ O ₅ . La segunda señal de tántalo que se indica en el espectro, está mal asignada, ya que la señal k de Ta y Si, se encuentran muy cercanas en desplazamiento de energía.	67
Gráfica 12. Espectro EDS de Ta ₂ O ₅ – 10% G.	69
Gráfica 13. Espectro EDS de “spectrum 2”, La mayor composición aparente es G-odb.	70
Gráfica 14. Espectros de absorbancia para todas las muestras del proyecto.	71
Gráfica 15. Gráfica de Tauc para Ta ₂ O ₅ con transición indirecta permitida.	75
Gráfica 16. Gráfica de Tauc para Ta ₂ O ₅ con transición indirecta prohibida.	75
Gráfica 17. Grafica de Tauc para la muestra G-odb, con transición directa permitida.	76
Gráfica 18. Brecha óptica experimental determinado mediante las gráficas de Tauc para transiciones indirectas permitidas e indirectas prohibidas de las muestras: Ta ₂ O ₅ – S.Aldrich, Ta ₂ O ₅ –, Ta ₂ O ₅ – G-1p junto con el valor de la brecha determinado mediante cálculos computacionales Ta ₂ O ₅ – calc.	77
Gráfica 19. Brecha óptica experimental determinado mediante las gráficas de Tauc para transiciones indirectas permitidas e indirectas prohibidas de las muestras Ta ₂ O ₅ , series de acople por ultrasonido, y G-odb en transición directa permitida.	78

Gráfica 20. Brecha óptica experimental determinado mediante las gráficas de T_{auc} para transiciones indirectas permitidas e indirectas prohibidas de las muestras: Ta_2O_5 , serie de acople con rGO y G-odb en transición directa permitida.....	80
Gráfica 21. Brecha óptica experimental determinado mediante las gráficas de T_{auc} para transiciones indirectas permitidas e indirectas prohibidas de las muestras: Ta_2O_5 , serie de acople en mezcla física y G-odb en transición directa permitida.	81
Gráfica 22. Conjunto de valores de brecha óptica desarrollo de este trabajo.	82
Gráfica 23. Espectros Raman originales de las muestras G-odb, Ta_2O_5 , $Ta_2O_5 - 2.5\% G$, $Ta_2O_5 - 10\% G$ y $Ta_2O_5 - 20\% G$	85
Gráfica 24. Espectros Raman de los acoples, ajustados con línea base. Los espectros de Ta_2O_5 y el espectro de G-odb, se muestran a escala diferentes para facilitar la comparación.....	87
Gráfica 25. Termogramas de las muestras: G-odb, Ta_2O_5 , $Ta_2O_5 - 20\% G$ y $Ta_2O_5 - 20\% G$ mf. El termograma de Ta_2O_5 , es tomado de trabajos previos a este trabajo. ⁷⁹	89
Gráfica 26. Termograma simultaneo SDT de la muestras G - odb.	90
Gráfica 27. Termogramas calorimétricos de las muestras: Ta_2O_5 , $Ta_2O_5 - 20\% G$ y $Ta_2O_5 - 20\% G$ mf.....	92
Gráfica 28. Patrón de difracción de $Ta_2O_5 - 8\% G$, con los parámetros de bondad del refinamiento Rietveld.	130
Gráfica 29. Patrón de difracción de $Ta_2O_5 - 2.5\% G$, con los parámetros de bondad del refinamiento Rietveld.	130
Gráfica 30. Patrón de difracción de $Ta_2O_5 - 10\% G$, con los parámetros de bondad del refinamiento Rietveld.	131
Gráfica 31. Patrón de difracción de $Ta_2O_5 - 11.5\% G$, con los parámetros de bondad del refinamiento Rietveld.	131
Gráfica 32. Patrón de difracción de $Ta_2O_5 - 20\% G$, con los parámetros de bondad del refinamiento Rietveld.	132
Gráfica 33. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra $Ta_2O_5 - 2.5\% G$	133
Gráfica 34. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra $Ta_2O_5 - 8\% G$	133
Gráfica 35. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra $Ta_2O_5 - 10\% G$	134
Gráfica 36. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra $Ta_2O_5 - 11.5\% G$	135
Gráfica 37. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra $Ta_2O_5 - 20\% G$	135
Gráfica 38. Gráficas de T_{auc} para la muestra $Ta_2O_5 - S.Aldrich$	139
Gráfica 39. Gráficas de T_{auc} para la muestra $Ta_2O_5 - 2.5\% G$	139
Gráfica 40. Gráficas de T_{auc} para la muestra $Ta_2O_5 - 5\% G$	140
Gráfica 41. Gráficas de T_{auc} para la muestra $Ta_2O_5 - 8\% G$	140
Gráfica 42. Gráficas de T_{auc} para la muestra $Ta_2O_5 - 10\% G$	140
Gráfica 43. Gráficas de T_{auc} para la muestra $Ta_2O_5 - 11.5\% G$	141
Gráfica 44. Gráficas de T_{auc} para la muestra $Ta_2O_5 - 15\% G$	141
Gráfica 45. Gráficas de T_{auc} para la muestra $Ta_2O_5 - 20\% G$	141

Gráfica 46. Graficas de Tauc para la muestra Ta ₂ O ₅ – 2.5% G mf.....	142
Gráfica 47. Gráficas de Tauc para la muestra Ta ₂ O ₅ – 10% G mf.....	142
Gráfica 48. Gráficas de Tauc para la muestra Ta ₂ O ₅ – 20% G mf.....	142
Gráfica 49. Gráficas de Tauc para la muestra Ta ₂ O ₅ – 2.5% rGO.....	143
Gráfica 50. Gráficas de Tauc para la muestra Ta ₂ O ₅ – 10% rGO.....	143
Gráfica 51. Gráficas de Tauc para la muestra Ta ₂ O ₅ – 20% rGO.....	143
Gráfica 52. Espectro Raman con la corrección de la línea base y micrografía de la muestra Ta ₂ O ₅ . La micrografía fue tomada durante este estudio.....	144
Gráfica 53. Espectro Raman con la corrección de la línea base y micrografía de la muestra G-odb. La micrografía fue tomada durante este estudio.	144
Gráfica 54. Espectro Raman con la corrección de la línea base y micrografía de la muestra Ta ₂ O ₅ – 2.5% G. La micrografía fue tomada durante este estudio.....	145
Gráfica 55. Espectro Raman con la corrección de la línea base y micrografía de la muestra Ta ₂ O ₅ – 10% G. La micrografía fue tomada durante este estudio.....	145
Gráfica 56. Espectro Raman con la corrección de la línea base y micrografía de la muestra Ta ₂ O ₅ – 20% G. La micrografía fue tomada durante este estudio.....	146
Gráfica 57. Termograma simultaneo SDT de la muestras Ta ₂ O ₅ – 20% G.	147
Gráfica 58. Termograma simultaneo SDT de la muestras Ta ₂ O ₅ – 20% G.	147

El óxido de tántalo es un buen fotocatalizador, particularmente para la fotólisis de agua, tal que existen materiales con base en este óxido que son catalogados como los mejores fotocatalizadores para la fotólisis del agua, dada la eficiencia cuántica que presentan mayor del 50% (NaTaO_3).¹ Sin importar el sistema en el cual se encuentre este óxido, presenta una amplia brecha prohibida (≥ 3.8 eV), en la cual, su banda de conducción es más negativa que el potencial de reducción de hidrogeno y su banda de valencia es más positiva que el potencial de oxidación del agua. Sin embargo, su brecha energética puede ser abatida cuando forma compuestos con nitrógeno (nitruros y oxinitruros de tántalo)² manteniendo la superioridad de su brecha ante el potencial redox del agua, más aún, estos no presentan la misma estabilidad que el óxido de tántalo. La propuesta de este trabajo es conseguir modificar la brecha energética de este óxido acoplándolo químicamente con grafeno.

En el presente trabajo se sintetizó óxido de tántalo de considerable área superficial, con un tamaño de partícula pequeña mediante una ruta solvotermal; se obtuvieron cúmulos grafeno exfoliado covalentemente de grafito, sin modificación alguna en su hibridación sp^2 . Posteriormente se buscó acoplar ambas fases por diversas técnicas, variando el grado de estímulo en el acercamiento para mostrar el efecto del acople, resultando efectivo el acople por dispersión ultrasónica de grafeno exfoliado por o-diclorobenceno.

La coexistencia de las de dos fases en el acople hace que el sistema sea un compuesto, mostrando propiedades, que parecen ser el conjunto de las propiedades de los componentes individuales del sistema, siendo evidente en su comportamiento térmico y espectroscópico, abatiendo la brecha óptica del óxido de tántalo hasta 2 eV por debajo del valor reportado para el óxido de tántalo

El sistema acoplado y sus componentes individuales fueron caracterizado mediante difracción de rayos X con radiación $K\alpha$ de molibdeno, microscopia electrónica de barrido, isotermas de adsorción y desorción BET, espectroscopia Raman y UV – Vis y análisis térmicos TGA – DSC simultaneo. A partir de las estructuras reportadas para el óxido de tántalo y los refinamientos estructurales de Rietveld, se obtuvo una fase cristalina, que al someter a un procedimiento de relajación el modelo estructural resultante (WIEN2k) se obtiene una fase más simétrica, Pmmm (47), por un ligero desplazamiento de los átomos de oxígeno; esta es la fase con la que se concluyeron los refinamientos de Rietveld y los de PDF, una vez que los parámetros de bondad del ajuste mejoraron. Los cálculos DFT realizados con base a esta simetría, producen un ancho de brecha muy cercano a lo observado experimentalmente.

1.1. Clasificación de materiales

Los grandes avances tecnológicos y el deseo de nuevos dispositivos que puedan resultar útiles a la vida cotidiana, generan una gran demanda de nuevos materiales capaces de satisfacer el desarrollo tecnológico, si bien, gran cantidad de materiales ya bien establecidos, como cerámicas o plásticos, satisfacen los requerimientos, el desarrollo en la investigación de las mezclas de estos materiales, ha logrado encontrar propiedades destacables en comparación con sus componentes puros.

Usualmente, en estos nuevos materiales, una sustancia estructural básica de naturaleza inorgánica es incorporada a una sustancia estructural superior denominada matriz. Si el tamaño de las unidades inorgánicas es comparable con las unidades elementales de la matriz, dan como resultado materiales de aspecto homogéneo de partículas pequeñas, adquiriendo arreglos como fibras, alambres, discos o mallas. La mayoría de estos materiales resultantes “híbridos”, presentan una mejor aproximación hacia mejores propiedades mecánicas, electrónicas, optoelectrónicas, etc., sin sacrificar otras propiedades físicas o costos de producción.

El término de materiales híbridos, se usa para muchos sistemas que abarcan una amplia área de diferentes materiales como polímeros de coordinación con alto ordenamiento cristalino, compuestos amorfos obtenidos por sol-gel, materiales con y sin interacción entre sus fases, donde la agregación de los componentes es por alguna interacción química débil o fuerte; van der Waals, enlace de hidrógeno, interacciones electrostáticas débiles o propiamente enlaces químicos; caracterizando al material híbrido por su estructura jerárquica a escala molecular, nanoscópica, microscópica y macroscópica.

Si el material no muestra una estructura propia definida, como en los materiales híbridos, es decir, los componentes aun fueran perfectamente identificables en términos de fases, presentando propiedades que en su conjunto son superiores a las que presentan los componentes (fases) por separado, el material es denominado como un compósito o material compuesto. Cabe mencionar que el término de nanocompósito sólo es usado en matrices poliméricas que contienen nanopartículas en sólo una o dos dimensiones (nanoláminas o nanofibras, respectivamente).

Los componentes del compósito, no deben disolverse o fusionarse completamente entre ellos, es decir, los materiales deben poderse identificar por medios físicos, ya que son heterogéneos, este hecho, hace que también sean anisotrópicos (sus propiedades dependen de la orientación de estructura básica) haciendo que sus propiedades no sean las mismas en todo su volumen.

Pensando en las posibles aplicaciones para los materiales híbridos y compósitos, la importancia de extrapolar sus propiedades desde nanoescala hasta macroescala está ampliamente relacionado en las rutas de síntesis que se siguen en su obtención, estas rutas son más similares a las síntesis de polímeros orgánicos que a la síntesis de polvos cerámicos o metálicos, dichas rutas se basan en líquidos o disoluciones de los componentes precursores a los materiales.

Las propiedades de los compósitos pueden diferir de las propiedades de los compuestos análogos en bulto, ya que algunas constantes físicas se basan en las interacciones correlacionadas de grandes cúmulos de átomos y deben tomarse seriamente en consideración para metales y semiconductores. Al disminuir el tamaño de partícula de los materiales, disminuye el número de átomos o unidades fórmula en los semiconductores, modificando sus propiedades que en ocasiones dependen de las interacciones con sus alrededores a corto y largo alcance.

El tamaño de partícula de los compósitos de semiconductores es importante para sus propiedades optoelectrónicas, ya que en una amplia aplicación de estos materiales como lo es la fotocatalisis, los procesos de difusión de electrones y huecos electrónicos resultan muy importantes para su buen funcionamiento y con

base en ellos se consideren más eficientes, aunado a que con el aumento del área superficial por disminución del tamaño de partícula, la eficiencia del proceso fotocatalítico, sería mejor.³

1.2. Semiconductores

Un semiconductor es un sólido que posee conductividad eléctrica que se sitúa entre la conductividad de un metal y un aislante. La conducción eléctrica es causada por partículas electrónicas como electrones, huecos, o polarones (portadores de carga) que son liberados por alguna ionización o polarización en el material. Tal ionización puede ser producida ya sea térmicamente o por excitación con luz, otras partículas cargadas o un campo eléctrico, implicando sólo una fracción de átomos, con una densidad de partículas electrónicas libres del orden de 10^{14} - 10^{18} por centímetro cúbico, que es una fracción pequeña comparada con la gran densidad atómica de 10^{22} por centímetro cúbico.

Los cambios en las propiedades electrónicas son controlados por medios externos como temperatura, presión-esfuerzo mecánico, luz, aplicando un voltaje o campo magnético, haciendo de los semiconductores un material interesante para dispositivos electrónicos.

La forma más fácil de definir la estructura de un semiconductor cristalino es por un bloque tridimensional pequeño representativo del material, la celda unitaria. A partir de estas celdas unitarias se construye un cristal ideal por repetición tridimensional.

Para describir la celda unitaria se introduce un sistema de coordenadas, posicionando el origen en el centro de un átomo arbitrario y los ejes (vectores reticulares) que limitan la celda unitaria. Figura 1.

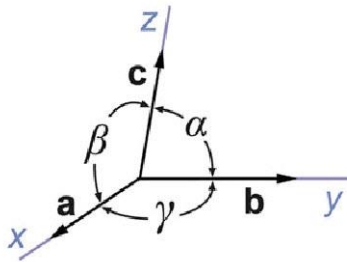


Figura 1. Sistema de coordenadas y ángulos entre los vectores reticulares de una celda cristalina.⁴

Dentro de la celda unitaria, los átomos pueden ser ubicados sobre planos cristalográficos, que interceptan en una fracción los tres vectores reticulares, denominados como índices de Miller ($h\ k\ l$), que son el recíproco de los coeficientes de las intersecciones, llevados a números enteros simples.

La notación de los índices de Miller es una representación recíproca de la celda, la cual es bastante útil para describir gran cantidad de fenómenos de los sólidos, en los cuales es necesario conocer la distancia entre los planos cristalográficos equivalentes de la celda.

La introducción de la red recíproca es ventajosa cuando se necesita comprender los fenómenos de interferencia como la difracción de rayos x, el comportamiento de los electrones cuando se comportan como ondas u oscilaciones de ellos mismos dentro de la misma red, representados como vectores de onda.

Cualquier vector de onda k dentro de la red recíproca es normal a un plano de la celda cristalina con índices h, k, l ; donde la longitud indica el recíproco de la distancia entre dos planos vecinos.

Como la información espacial y estructural del material puede derivarse de la repetición periódica de la celda unitaria, el conocimiento sobre el comportamiento periódico de los vectores de onda de la red recíproca. Una forma conveniente entender el comportamiento de las propiedades del material puede ser con la construcción de la celda de Wigner-Seitz, en lugar de la celda unitaria. Esta celda

se forma cuando un motivo de la celda se conecta con todos los vecinos equivalentes y se establece un plano perpendicular a estas líneas de conexión. Figura 2.⁴

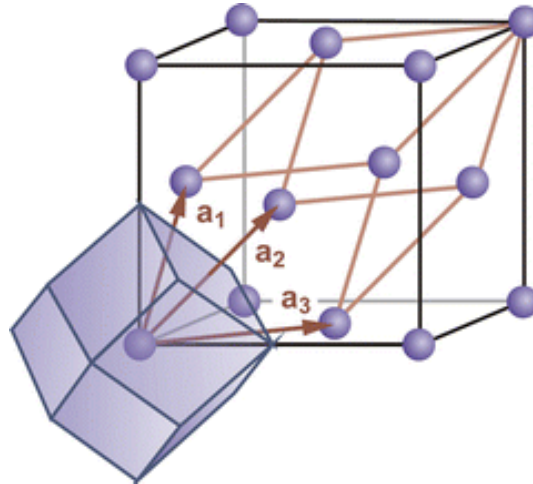


Figura 2. Celda cubica F y su correspondiente celda Wigner-Seitz.⁴

Cuando dicha celda de Wigner-Seitz se construye a partir de la celda unitaria en la red recíproca, se le denomina como la primera zona de Brillouin, que es la unidad básica para describir las oscilaciones de red y los fenómenos electrónicos de los materiales.

La periodicidad de red en la zona de Brillouin, es uno de los principales factores para determinar la estructura de bandas de los semiconductores. Los elementos de simetría de la red, reflejan los propios elementos de simetría de las bandas, de los cuales se obtiene información cualitativa importante de la estructura electrónica de un semiconductor.⁵

1.3. Estructura de bandas

En un sólido cristalino, el traslape de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos y esto se extiende por toda la red. De acuerdo a Böer Karl y Pohl Udo,⁶ el modelo de enfoque de proximidad, establece que el intercambio de electrones puede ser plausible considerando la separación de estados energéticos

degenerados cuando se acoplan. Esta separación aumenta conforme el traslape de los eigen-estados es mayor, correspondiendo a un mayor acercamiento de los núcleos atómicos, donde la adición de más átomos del mismo tipo, a distancias mayores, provoca que los niveles de energía se dividan abarcando un intervalo de energías. Si los niveles están lo suficientemente separados, el principio de incertidumbre de Heisenberg ya no permite la distinción entre los niveles individuales de cada átomo. En este caso, se obtiene un intervalo de energía permitido en un grupo suficientemente grande de átomos, en lugar de un espectro discreto de niveles de energía de un solo átomo o un agregado de unos cuantos átomos. Figura 3.

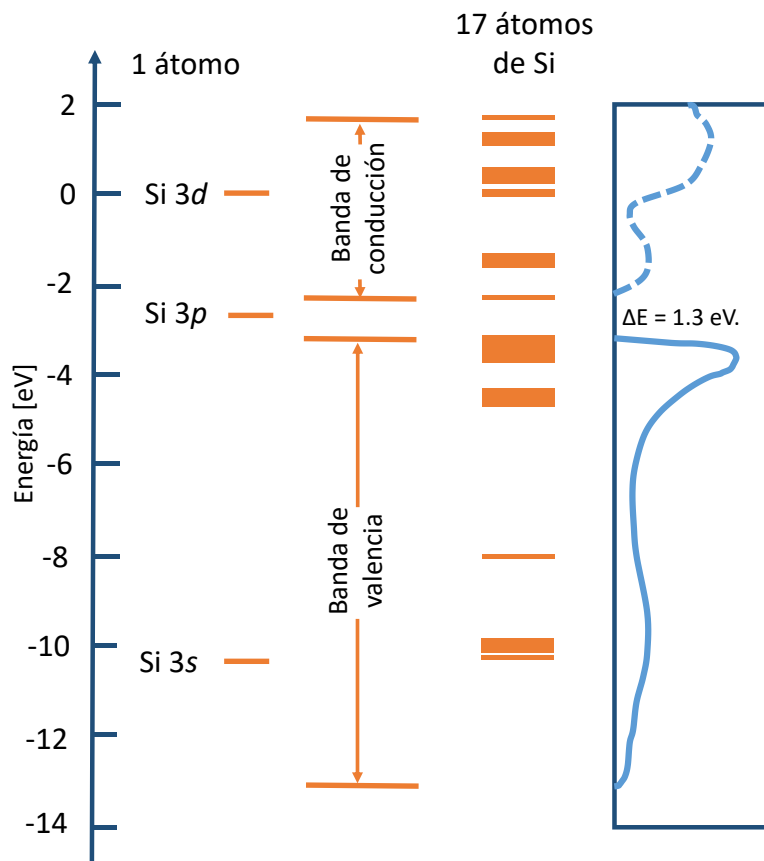


Figura 3. Distribución de los niveles de energía de electrones de Si, para los estados de enlace (banda de valencia) y de antienlace (banda de conducción) y para de un grupo de 17 átomos con su densidad óptica de estados.⁶

A la última banda en la que existen electrones de valencia, se denomina banda de valencia (BV). Si ésta se encontrara parcialmente ocupada, el material sería conductor, es decir, sería un metal. La distancia entre niveles energéticos dentro de una banda, es del orden de 10^{-22} eV, mientras que la energía térmica a la temperatura ordinaria es $0.04 \text{ eV} \approx 3/2 k_B T$, por lo que bastará este nivel energético para que haya electrones que pasen desde el último nivel ocupado (BV) a niveles desocupados, lo que los convierte prácticamente en electrones libres, lográndose este fenómeno también con el menor campo eléctrico aplicado. Sin embargo, la primera banda permitida vacía (banda de conducción, BC), para la distancia mínima de acercamiento de los átomos (igual al parámetro de celda) se solapa con la BV, por lo que los electrones de valencia pueden pasar a los niveles vacíos de la BC, adquiriendo una energía adicional de tan solo 10^{-22} eV. En consecuencia la conductividad eléctrica es elevada para estos materiales.⁷

Cuando se alcanza la distancia similar a la constante de la red cristalina, la BV y BC están separadas entre sí por una banda de energía prohibida, designada como brecha óptica, bandgap o E_g .

Cuando $E_g \leq 3 \text{ eV}$ (valor aproximado a diversos autores) se dice que el sólido es semiconductor.

Dependiendo de la densidad de electrones dentro de las bandas, se llena una gran fracción de la zona de Brillouin. La Figura 4 ilustra una zona de Brillouin con una de las bandas parcialmente llena, mostrando también la conexión a otra zona vecina del mismo orden. A estas superficies de isoenergía, ya sea en la inferior de la BC o en los máximos de la BV (zonas de Brillouin casi completas) se les atribuye el transporte eléctrico.⁸

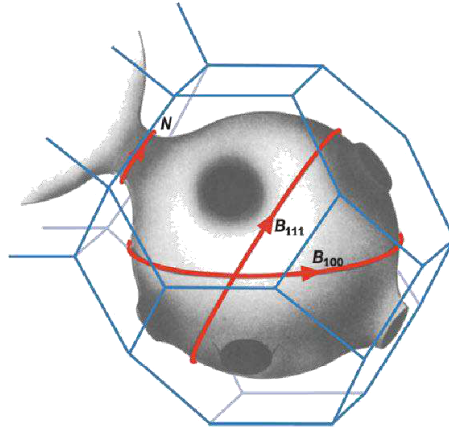


Figura 4. Superficie de isoenergía en el nivel de Fermi (superficie de Fermi S_F) de un metal cúbico centrado en las caras, con contactos a las superficies adyacentes de Fermi a través del centro de las superficies hexagonales de las zonas Brillouin. Tres órbitas extremas para electrones a lo largo de la superficie de Fermi son identificadas por B_{111} , B_{100} y N .⁶

1.4. Absorción de luz por semiconductores

Entre las interacciones de los materiales con diferentes formas de energía, la absorción de energía electromagnética tiene gran relevancia en el estudio de semiconductores. Dentro de las interacciones eléctricas se encuentran los fenómenos fotoeléctricos y fotoelectroquímicos. Estos fenómenos se caracterizan porque el material absorbe la energía de un fotón y esto puede dar lugar a la generación de electrones libres, huecos o el par hueco-electrón ($h^+ - e^-$), propiciando fenómenos como la emisión fotoelectrónica, o procesos de cargas en superficies en los que participan partículas cargadas.

El fenómeno más importante que se observa es el rápido incremento de la radiación absorbida como consecuencia de transiciones ópticas interbandas. En este proceso, la energía de la radiación se emplea en generar los pares $h^+ - e^-$, que pueden ser convertidos en un fenómeno de flujo de carga por la mediación de un campo eléctrico que se crea en la unión semiconductor – electrolito. Este es el proceso fundamental en los procesos fotoelectroquímicos y se denomina también absorción intrínseca de radiación.

Cuando se pasa a regiones del espectro luminoso caracterizadas por mayores frecuencias, suele aparecer un decremento en la absorción de energía luminosa por parte del semiconductor, junto con un descenso en la porción de luz reflejada.⁹ A frecuencias aún mayores, en muchos semiconductores se observa un pico de absorción de radiación que está asociado a la excitación de electrones situados en niveles internos de la BV, dándose una transición hacia la BC.

1.4.1. Cumplimiento de las leyes de la conservación de la energía y del impulso

Cuando los electrones de un semiconductor cristalino interactúan con la radiación electromagnética, se tienen que cumplir las leyes de conservación de la energía y la del cuasi-impulso. Para que esto ocurra, es necesario que en muchos mecanismos de absorción de luz participen portadores de carga, fotones y una tercera partícula, fonones, que aportarían las variaciones de impulso que dan lugar a los diversos tipos de transiciones inducidas por la absorción de radiación. La necesidad de que una tercera partícula participe en las transiciones provoca una disminución en la probabilidad de que las mismas se produzcan, y por lo tanto da lugar a un descenso en el valor del coeficiente de absorción asociado a ese mecanismo.

1.4.2. Absorción intrínseca de radiación

Cuando se promueve un electrón de la BV a la BC se crea simultáneamente un estado vacío en la BV. Así como el electrón puede moverse ahora en la BC, el estado vacío puede “moverse” por el desplazamiento de los electrones que lo rodean en la BV. Al haber sólo movimiento de electrones, se descarta la conductividad iónica, considerando solo la conductividad del estado vacío generado denominado hueco.

Como el electrón se mueve en la BC libremente (electrón de Bloch, distinguiéndolo de un electrón en el vacío), y el hueco electrónico se mueve también libremente en la BV, ambos son considerados como portadores de carga. Por convención la carga del electrón es negativa e^- , por lo tanto la de un hueco es positiva h^+ .

En un semiconductor a una temperatura $T = 0$ K, solo podrían producirse transiciones electrónicas entre la BV y la BC por absorción de fotones cuya energía fuese mayor o igual que el intervalo de energías prohibidas ($h\nu \geq E_g$). Por cada fotón de esa energía que se absorba, aparecerá un electrón libre en la BC y un hueco en la BV. El semiconductor será transparente a cualquier fotón cuya energía sea menor que el intervalo de energías prohibidas.

1.5. Transiciones electrónicas

Según sea la estructura de bandas del semiconductor, la absorción interbandas se producirá preferentemente por vía de transiciones directas o indirectas. En la Figura 5 se representa la dependencia de la energía de los electrones con el cuasimomento en la BC y BV, a lo largo de una de las dimensiones en el espacio de los vectores de onda k (cuasimomento del electrón). En la Figura 5a, se muestra una estructura de bandas en la que el mínimo de BC aparece en un punto de la zona de Brillouin en el que el vector de onda k_{\min} , coincide con el valor de este vector de onda en el que aparece del máximo de energía de la BV k_{\max} , es decir, $k_{\min} = k_{\max}$. Llevando a cabo una transiciones directas o transiciones verticales.

En el caso en el que el máximo de la BV y el mínimo de BC no coincidan $k_{\min} \neq k_{\max}$, se produce un cambio en el valor del vector k , y exige la intervención de una tercera partícula, el fonón, que aporta la diferencia de momento para lograr la transición indirecta, o también nombradas como transiciones no verticales. El hecho de que las transiciones indirectas requieran una tercer partícula, hace menos probable la transición, lo que se pone de manifiesto en el valor bajo del coeficiente de absorción del material ($10^{-1} \leq \alpha \leq 10^3 \text{ cm}^{-1}$) ; mientras que para transiciones directas el coeficiente de absorción tiene valores altos ($10^4 \leq \alpha \leq 10^6 \text{ cm}^{-1}$). Figura 5. ^{9,10}

Si la BV del semiconductor se forma a partir de niveles s de los átomos individuales, mientras que la BC se forma de niveles p , se producen transiciones permitidas. En los casos en que la BC resulta de la interacción de orbitales atómicos tipo d , resultan

transiciones prohibidas, que tienen lugar desde cualquier punto de la zona de Brillouin en las que $k \neq 0$. La probabilidad del momento $P(\nu)$ es proporcional a k^2 , teniendo en cuenta el cuasiimpulso pequeño pero finito de los fotones.⁹

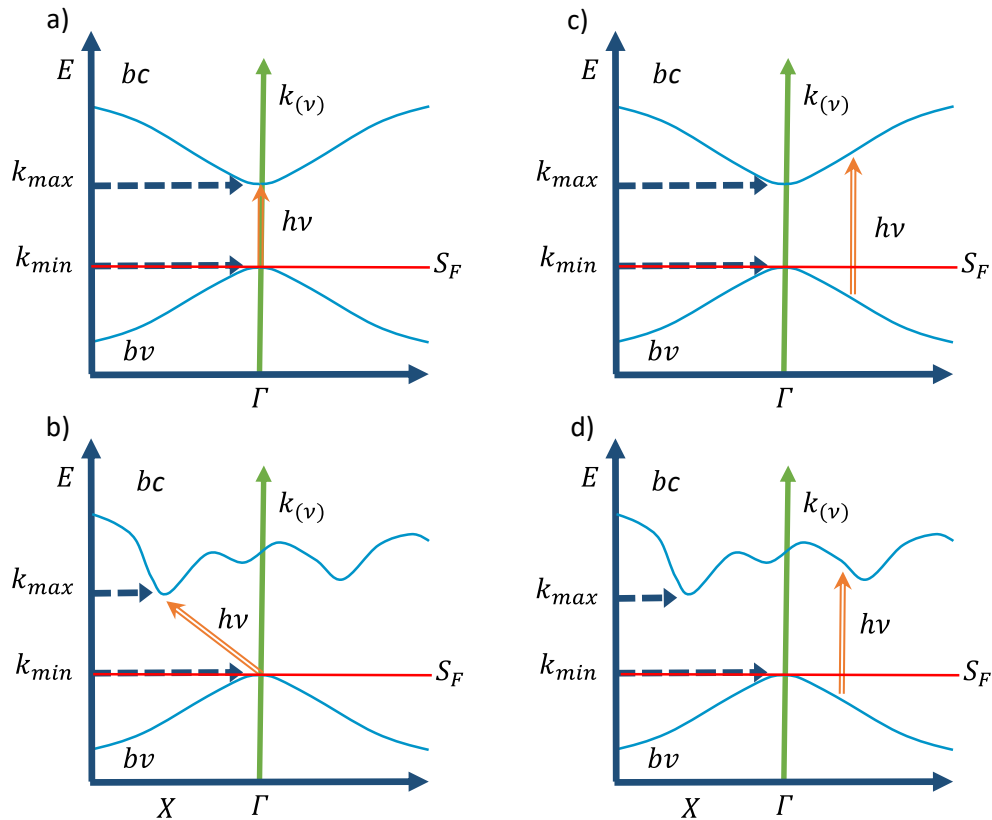


Figura 5. Transiciones electrónicas entre bandas: a) Directas permitidas; b) indirectas permitidas; c) directas prohibidas; d) Indirectas prohibidas.

1.6. Teoría de Kubelka-Munk y el método de análisis de Tauc.

Para un análisis de resultados experimentales, en la teoría de Kubelka-Munk¹¹ se considera que la respuesta al camino óptico recorrido por la radiación electromagnética incidente en los semiconductores, deben de asumirse las siguientes condiciones:¹¹⁻¹³

- Se deben de incluir los fenómenos de absorción y dispersión.

- La muestra a analizar debe de ser una superficie de espesor considerablemente pequeño, pero ópticamente gruesa para minimizar la transmitancia difusa.
- Las partículas del semiconductor:
 - Se encuentran aleatoriamente distribuidas
 - Absorben y dispersan uniformemente un haz difuso y homogéneo a lo largo de la muestra
 - Las partículas poseen dimensiones laterales infinitas, que evitan provocar reflexiones internas, haciendo del coeficiente de dispersión y absorción, constantes independientes a las dimensiones del material.

Tomando en cuenta las suposiciones anteriores, el coeficiente de absorción α y de dispersión s , son mayores que cero. Tratándose de un material lo suficientemente grueso, como para reflejar la misma cantidad de luz que un fondo con reflectancia conocida ($R_\infty = 1$ o $R_\infty = 0$), que corresponde a una capa de muestra tan gruesa, que cubre en su totalidad el fondo y se considera opaca.¹² En estos casos se emplea la función de Kubelka – Munk (F_{KM}):

$$F_{KM} = F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{s}$$

Donde $F(R_\infty)$ es una función dependiente de la reflectancia de una capa infinitamente gruesa (R_∞).

El método de Tauc, parte de que la excitación óptica en la generación del par $h^+ - e^-$ guarda dependencia lineal con el coeficiente de absorción del material, evidenciándose en el incremento de la absorción en una cierta longitud de onda en el espectro directo de absorción.¹⁴ Para cumplir lo anterior, es necesario determinar el límite de absorción energético, el cual está definido como la energía mínima necesaria de un fotón para excitar un electrón del estado ocupado más alto de la BV al estado desocupado más bajo de la BC.¹²

En los semiconductores, la dependencia energética del coeficiente α en la región cercana al límite de absorción, está dada por la energía mínima necesaria del fotón $h\nu$ para superar la energía de la brecha óptica E_g . Es decir:

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^n$$

Donde el coeficiente A^* , al ser débilmente dependiente de λ para transiciones directas e indirectas, se considera como una constante de proporcionalidad. El índice n contempla el tipo de transición implicada en la absorción del fotón:

$$\begin{aligned} n = \frac{1}{2}, & \text{ directas permitidas} & n = 2, & \text{ indirectas permitidas} \\ n = \frac{3}{2}, & \text{ directas prohibidas} & n = 3, & \text{ indirectas prohibidas} \end{aligned}$$

Al hacer un gráfico de $(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}}$ vs. la energía incidente al material, se hace un ajuste lineal donde el valor de la ordenada al origen, cuando $\alpha(h\nu)^{\frac{1}{n}} = 0$.

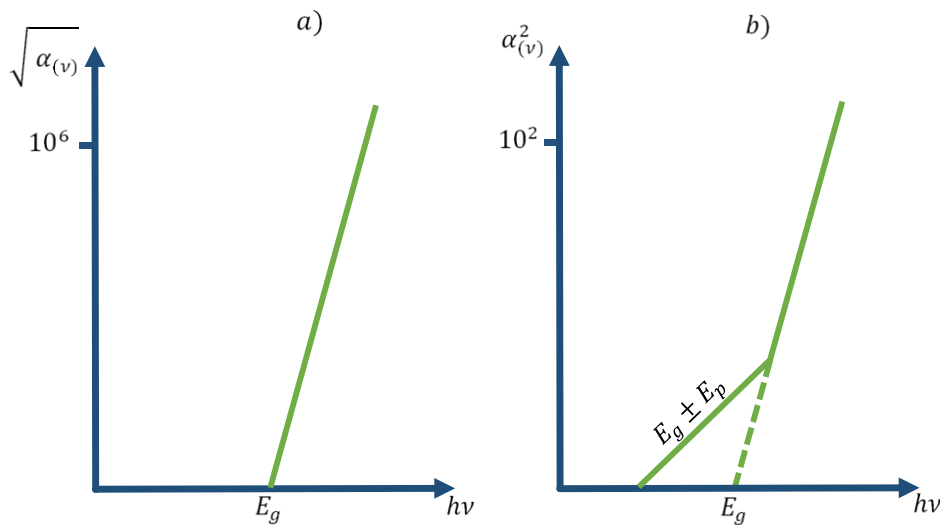


Figura 6. Gráficas de Tauc para transiciones: a) directas permitidas, b) indirectas permitidas

1.7. Fotocatálisis heterogénea

La fotocatálisis heterogénea se puede definir como la aceleración de una fotorreacción en presencia de un catalizador. En contextos históricos su interés de investigación se remonta a las investigaciones de Fujishima y Honda, que en 1972 descubrieron la división fotoquímica del agua en hidrógeno y oxígeno en presencia del semiconductor TiO_2 .¹⁵

Un semiconductor es capaz de actuar como fotocatalizador, aprovechando la radiación electromagnética para descomponer diferentes sustancias orgánicas como tintes, ácidos orgánicos, petróleo crudo, moléculas inorgánicas como NO_x o eliminar metales como el mercurio.¹⁶⁻¹⁸

El proceso se basa en la transferencia de carga a través de una interfaz formada entre un semiconductor iluminado y una disolución (generalmente acuosa). En esta interfaz hay una densidad local de carga eléctrica diferente a la del seno de ambas fases, produciéndose un campo eléctrico que actúa como una fuerza impulsora en la transferencia de carga eléctrica.

Lo anterior, depende del sitio donde se produzca la excitación inicial, la fotocatálisis puede dividirse en dos tipos. Figura 7. El primer tipo es la fotorreacción sensibilizada, en la que la fotoexcitación inicial ocurre sobre la molécula adsorbida en la superficie del catalizador, en una banda rica en electrones (D), transfiriendo un electrón a la BC del semiconductor, el cual posteriormente es aceptado por una banda inferior de la molécula absorbida (A), Figura 7a. En el segundo tipo es la fotorreacción catalizada, en la cual la excitación tiene lugar en el catalizador, de manera que este transfiere un electrón excitado de su BC a la molécula adsorbida, para formar el ciclo catalítico. Figura 7b.¹⁹

Los principales procesos que tienen lugar en las reacciones fotocatalíticas son descritos a continuación:^{20,21}

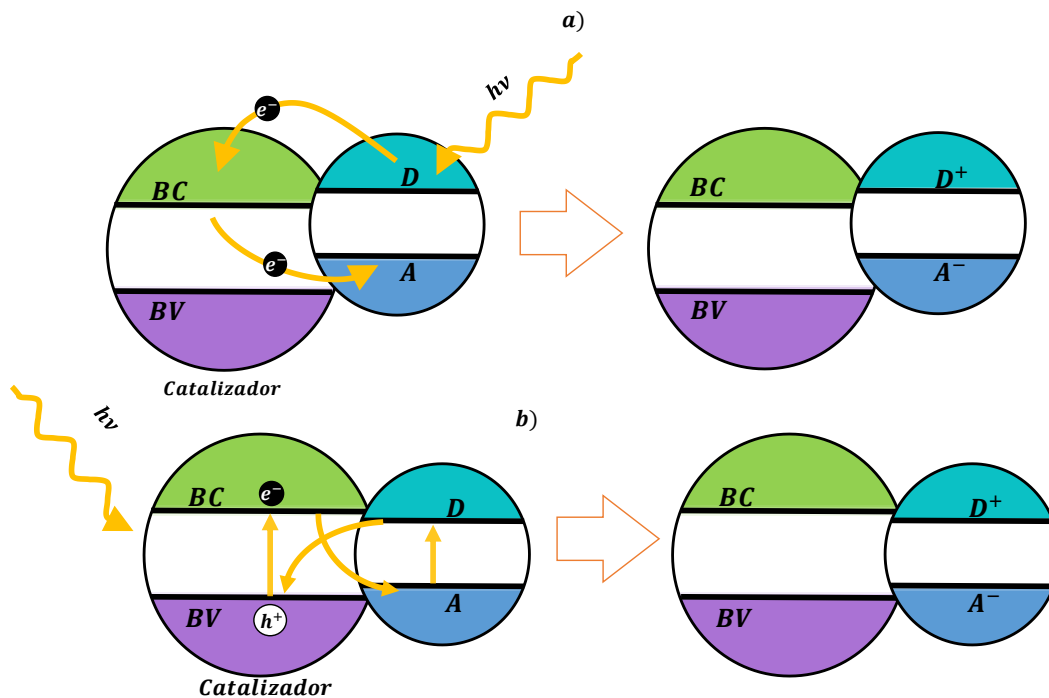


Figura 7. Tipos de fotocatalisis. a) Fotorreacción sensibilizada. b) Fotorreacción catalizada

- Absorción del fotón por parte de los electrones localizados en la BV del semiconductor, generando electrones fotoexcitados y huecos electrónicos al migrar los electrones a la BC. La eficiencia de la formación del par $h^+ - e^-$ depende de la brecha energética que tiene que sobrepasar el electrón de la BV a la BC (brecha óptica); requiriendo mayor energía en la generación del par conforme están mayormente separados los niveles de conducción y de valencia.
- Las reacciones de oxidación y reducción producidas por los electrones y los huecos fotogenerados dan lugar a ciclos catalíticos de los sistemas a estudiar.
- El ciclo fotocatalítico conlleva a reacciones de recombinación de cargas eléctricas tanto en la superficie como en el seno del semiconductor. La oxidación de la molécula adsorbida por el semiconductor aporta los electrones a la BV del semiconductor para ocupar los huecos electrónicos; mientras que la reducción de la molécula inicia al tomar los electrones fotoexcitados de la BC del semiconductor. Figura 8.

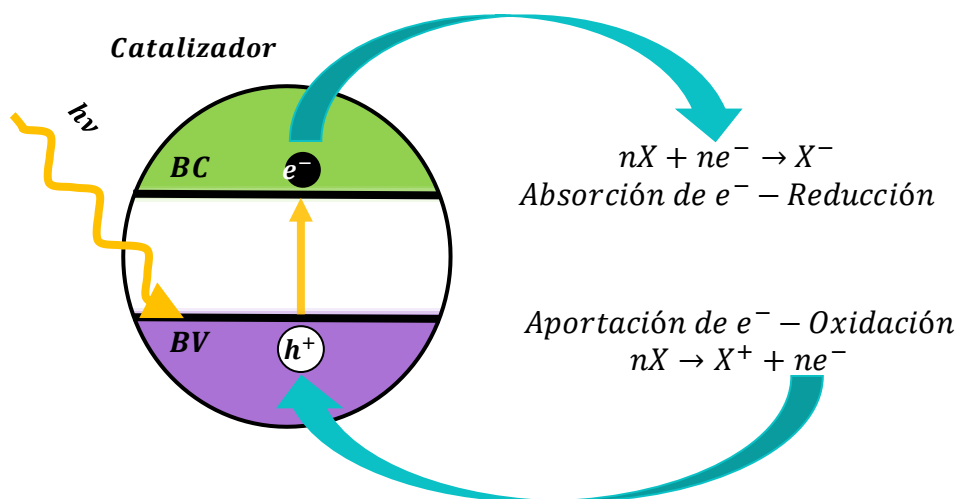


Figura 8. Mecanismo de la fotocatalisis.

1.7.1. Sistemas acoplados

La sensibilización óptica de los semiconductores ha sido conseguida mediante el empleo de colorantes absorbidos. Los colorantes o pigmentos son sustancias químicas, generalmente compuestos orgánicos, en los que intervienen metales que aportan los centros de color a una molécula compleja; en otros casos, la absorción de la luz se debe a los compuestos orgánicos llamados cromóforos. Los cromóforos son secuencias de átomos unidos por dobles enlaces conjugados, ya sean en cadenas o anillos, que absorben radiación en ciertos intervalos de longitud de onda y reflejan o permiten la transmisión del resto, manipulando la actividad del cromóforo alterando el orden de los enlaces. Este tipo de sistemas, la molécula de colorante adherida, absorbe radiación electromagnética visible, excitándose. Se genera un h^+ en el nivel HOMO del pigmento y apareciendo a su vez, un e^- fotoexcitado en su nivel LUMO. En función de la posición del nivel LUMO del pigmento y del borde inferior de la de la BC del semiconductor, el e^- será inyectado a dicha banda. Figura 9.

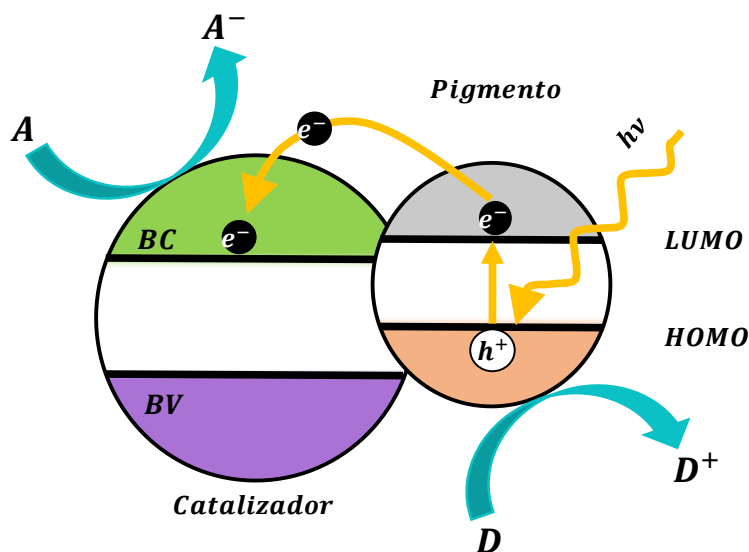


Figura 9. Esquema del proceso de transferencia de carga desde el estado excitado de un pigmento adsorbido superficialmente.

1.8. Semiconductores a base de tántalo

Es bien conocido que los óxidos de metales de transición se aplican ampliamente en electrónica, metalurgia y óptica. En particular, el óxido de tántalo (Ta_2O_5), es un sólido blanco que se utilizó por primera vez como un material anti reflejante en dispositivos ópticos y fotovoltaicos. Teniendo una relevancia importante al conocerse como un material dieléctrico en la industria electrónica; debido a su alta constante dieléctrica se comenzó a emplear como material semiconductor para reacciones fotocatalíticas.²²

El Ta_2O_5 tiene un brecha energética prohibida comprendida en el intervalo 3.8 – 4.1 eV.²³ en la que su BV y su BC encierran los potenciales redox H^+/H_2 y O_2/H_2O ,^{24,25} haciendo que a partir de esta característica, el óxido sea prometedor para la división solar del agua, al fotogenerar electrones con mayor potencial para la generación de hidrógeno,²⁶ que en comparación con otros semiconductores que tienen tamaño similar del band gap, no contienen a los potenciales redox del agua. Figura 10.²⁴

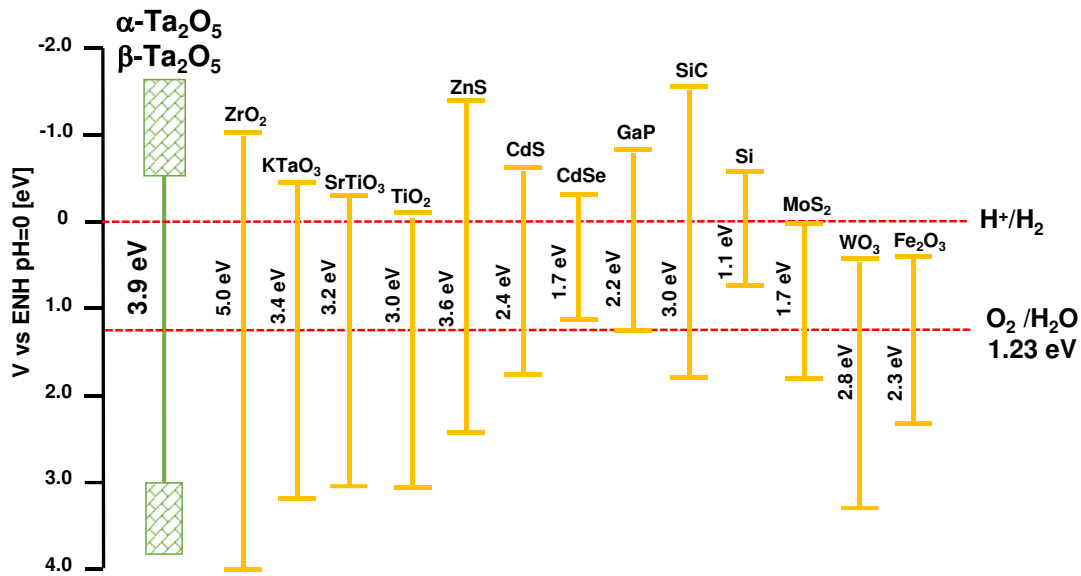


Figura 10. Semiconductores con actividad fotocatalítica respecto a la ruptura hemolítica del agua.⁷⁹

El Ta_2O_5 , es el único óxido termodinámicamente estable formado cuando el tántalo se oxida, presentando diversos óxidos metaestables.²⁷ El Ta_2O_5 existe en dos distintos polimorfos nombrados como $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ y $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$, con una transformación de fase reversible que ocurre alrededor de 1360 °C, siendo la fase β la que se presenta a bajas temperaturas de síntesis, mientras que la fase α se presenta a temperaturas superiores a 1360 °C.^{28,29} Dicho óxido se funde a 1860 °C, sometiéndose a gran cantidad de transiciones de fase al enfriarse desde altas temperaturas, siendo esta la razón por la que no se puede obtener monocristales puros a temperatura ambiente.^{30,31}

Stephenson y Roth³¹ demostraron que los óxidos de alta temperatura, dopados con pequeñas concentraciones de cationes lo suficientemente grandes como para sustituir al tántalo, es posible estabilizar el polimorfo de simetría monoclinica $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ con grupo espacial C2 con $a = 3.56 \text{ \AA}$, $b = 3.81 \text{ \AA}$, $c = 3.8 \text{ \AA}$ y $\beta = 96.11^\circ$.
Figura 11.³²

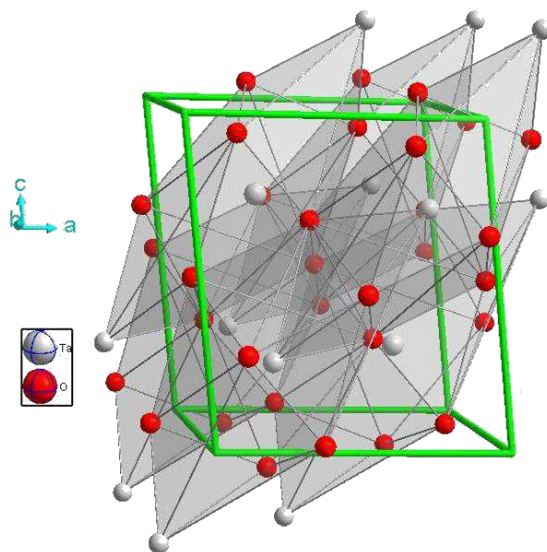


Figura 11. Estructura monoclinica del $\alpha - \text{Ta}_2\text{O}_5$ con parámetros de celda $a = 3.56 \text{ \AA}$, $b = 3.81 \text{ \AA}$, $c = 3.8 \text{ \AA}$ y $\beta = 96.11^\circ$.

La fase de baja temperatura tiene baja conductividad de electrones y es un dieléctrico típico en el que la naturaleza de los estados electrónicos y las interacciones atómicas son responsables de este comportamiento eléctrico, Para mejorar la comprensión de las propiedades electrónicas de este óxido, es importante acotar su fase de estudio entre una gran cantidad de fases que se han reportado.³²⁻³⁹ Varios investigadores han reportado patrones de difracción de rayos X que son muy similares respecto a las señales intensas de la difracción (señales subestructurales), mientras que hay poco o ningún acuerdo en cuanto a las posiciones de las señales débiles de difracción (señales superestructurales).²⁹ Roth y colaboradores³² han demostrado que la posición variable de las señales superestructurales dependen de la naturaleza del tratamiento térmico durante la síntesis.

Algunos modelos sugieren que la estructura se basa en una estructura tipo UO_3 , hexagonal con parámetros reticulares $a = 3.66 \text{ \AA}$ y $c = 3.89 \text{ \AA}$, mientras que otro modelo, drásticamente establece una estructura ortorrómbica con parámetros $a = 6.19 \text{ \AA}$, $b = 40.29 \text{ \AA}$ y $c = 3.89 \text{ \AA}$, es decir, un volumen de 970 \AA^3 conteniendo 12 unidades de fórmula dentro de la celda unitaria. Figura 12.³²

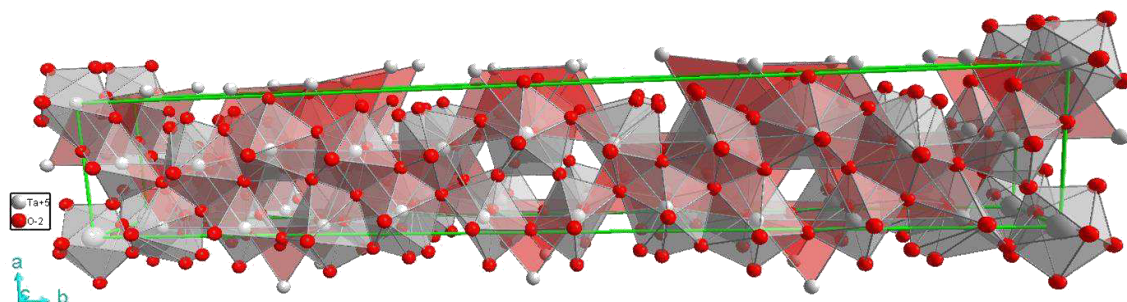


Figura 12. Estructura ortorrómbica del Ta_2O_5 con parámetros $a = 6.19 \text{ \AA}$, $b = 40.29 \text{ \AA}$, $c = 3.89 \text{ \AA}$ y $Z=12$.

Dentro de la gran diversidad de fases reportadas que se han establecido con base en los patrones de difracción de rayos X del Ta_2O_5 de la fase de bajas temperaturas, se presentan varias reflexiones superestructurales que indican que esta fase es ortorrómbica, con parámetros reticulares aproximados $a = 6.22 \text{ \AA}$, $b = 3.68 \text{ \AA}$ y $c = 7.79 \text{ \AA}$, con dos unidades fórmula por celda unitaria. Figura 13.³⁵

En el desarrollo de las rutas de síntesis del Ta_2O_5 , algunas se centran en su aplicación como fotocatalizador, con el fin de conseguir grandes superficies de reacción y alta fotoactividad. El Ta_2O_5 obtenido por un método solvotermal, asistido por una plantilla orgánica con una post-calcinación, lleva a la fase β del óxido, con una morfología mesoporosa, mostrando una gran actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno a partir del agua y aun mejorando esta actividad, cuando se utiliza NiO como co-catalizador.⁴⁰

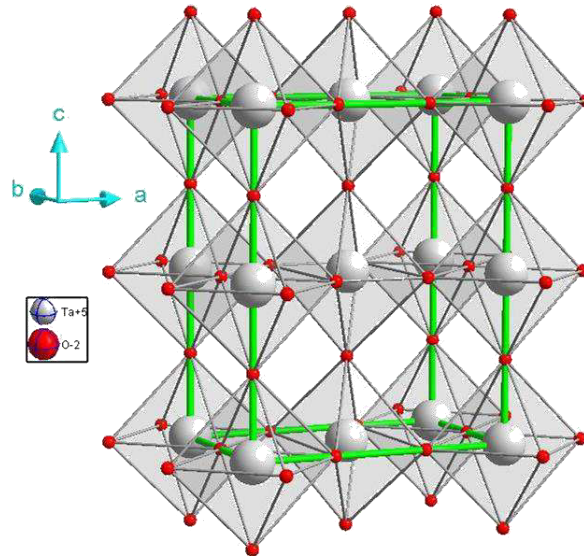


Figura 13. Estructura ortorrómbica del Ta_2O_5 .

1.9. Grafeno

El grafeno es una lámina de grosor monoatómico de carbonos con hibridación sp^2 , ubicados en un enrejado hexagonal, como si trata de un panal de abejas, que al ser el material más delgado y homogéneo conocido hasta el momento, ha tenido un auge en una amplia rama de la investigación en la física y las ciencias de los materiales.⁴¹

Puede ser considerado como un bloque de construcción de los otros materiales de carbono. Si la lámina se enrolla en una sola dimensión forma los nanotubos de carbono, al apilarse en tres dimensiones forma grafito. Al adicionar pentágonos, se envuelve en fullerenos. Ciertamente, el grafeno puede considerarse como la unidad básica de los otros nanomateriales de carbono. Figura 14.⁴²

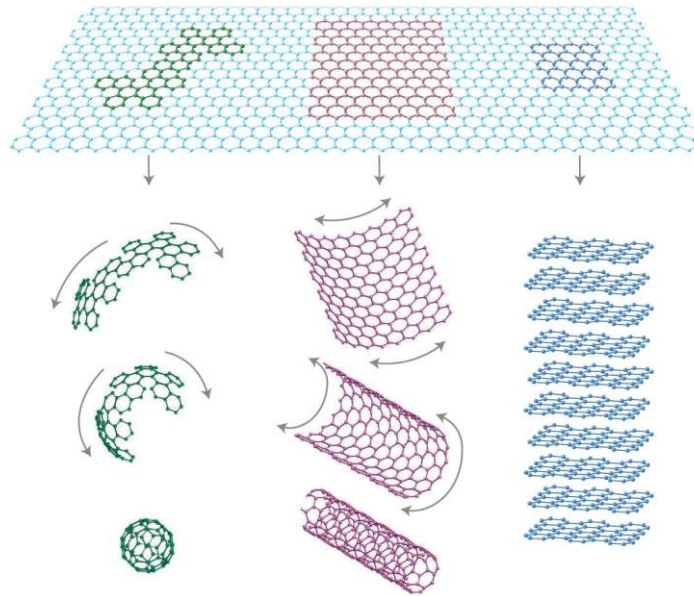


Figura 14. Alótropos de carbono. Grafeno es el bloque de construcción básico de los alótropos de carbono en las demás dimensiones. Puede envolverse en OD, fullerenos (C_{60}); enrollarse en 1D, nanotubos o apilarse en 3D como grafito.⁴²

En 2004, Geim y Novoselov reportaron su investigación experimental sobre la exfoliación, caracterización y propiedades electrónicas de grafeno, partiendo de la escisión de grafito monocristalino con cinta adhesiva,⁴¹ siendo de los primeros métodos de obtención de dicho material poco práctico.

El grafeno ha sido estudiado ampliamente en trabajos teóricos a lo largo de las últimas décadas,⁴³ pero experimentalmente, grafeno junto con otras láminas monoatómicas de dos dimensiones se consideran termodinámicamente inestables.⁴⁴

Desde el punto de vista de propiedades electrónicas, el grafeno es un semiconductor de brecha nula, ya que la BV y la BC se tocan en un solo punto a lo largo de la zona de Brillouin, es decir, el nivel de Fermi se encuentra en un nivel energético que pertenece a ambas bandas y corresponde a los estados de Bloch que se ubican en las esquinas de la zona hexagonal de Brillouin. Esto define al grafeno como un semiconductor carente de brecha, lo que hace posible una variación continua de la densidad de portadores de carga desde los electrones a los huecos electrónicos. Además, la composición de la celda de los estados

electrónicos de Bloch, se interrumpe en la dirección de su propagación, haciendo que los portadores de carga tengan preferencia quiral. Anteriormente este comportamiento sólo se ha asociado con partículas relativistas sin masa de espín $\frac{1}{2}$ (neutrinos) ^{45,46}. Esta característica esencial de un semiconductor sin brecha, ha llevado a observar muchas propiedades electrónicas peculiares, transporte balístico, que lo convierten en una opción prometedora para futuros materiales electrónicos. ^{42,47}

El grafeno tiene una de movilidades de portadores de carga más rápida, $\sim 15\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ a 300 K y $\sim 60\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ a 4 K soportadas en sustratos y $>200\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$ cuando es suspendido a temperatura ambiente. También posee una velocidad efectiva de 10^6 m s^{-1} , similar a la velocidad de la luz. ^{45,48}

Aún más importante, grafeno no solo posee extraordinarias propiedades electrónicas, sino también excelentes propiedades mecánicas, ópticas, térmicas y electroquímicas, siendo superiores a las propiedades de otros alótropos de carbono, como grafito, diamante, fullereno y los nanotubos de carbono. Algunas de estas son enlistadas en la Tabla 1. ^{42,48-53}

Si consideramos una sola lámina de grafeno, ésta tiene un módulo de Young de 1 TPa y una rigidez de 130 GPa, con una transmitancia óptica del $\sim 97.7\%$ (absorbiendo 2.3% de la luz blanca), Una conductividad térmica de $\sim 5000\text{ W/mK}$ y teóricamente, una alta área superficial específica de $2620\text{ m}^2/\text{g}$. Debido a sus grandes propiedades, grafeno puede sustituir a materiales que dan soportes en híbridos o compósitos. ⁴⁸

Desde 2004, la investigación sobre la síntesis de grafeno ha sido de gran interés por parte de académicos. La obtención de una sola lámina o unas cuantas láminas de grafeno puede ser categorizada en los siguientes grupos:

- Exfoliación micromecánica de grafito pirolítico altamente ordenado o cristales de grafito natural con cinta adhesiva.

- Crecimiento epitaxial de grafeno sobre SiC y monocristales metálicos (Ru, Pt) en alta temperatura y ultravacío.
- Deposición química de vapor (CVD) aumentado por temperatura o por plasma de grafeno por la descomposición de hidrocarburos a alta temperatura sobre sustratos metálicos u óxidos metálicos.
- Estrategias de síntesis “bottom-up” de componentes orgánicos con precursores estructuralmente definidos, como policiclos aromáticos que dan como resultado la formación de grafeno con un tamaño de 5-500 nm.
- Descarga de arco directa sobre grafito.⁴⁸

Tabla 1. Propiedades de grafeno y otros alótopos de carbono. ^{42,48-53}

Alótopos de carbono:	Grafito	Diamante	Fullereno (C ₆₀)	Nanotubos de carbono	Grafeno
Tipo de hibridación	<i>sp</i> ²	<i>sp</i> ³	Principalmente <i>sp</i> ²	Principalmente <i>sp</i> ²	<i>sp</i> ²
Dimensión	Tres	Tres	Cero	Una	Dos
Área superficial específica experimental [m ² /g]	~10 – 20	~20 – 160	~80 – 90	~1300	~1500
Densidad [g/cm ³]	2.09-2.23	3.5-3.53	1.72	>1	>1
Propiedades ópticas	Uniaxial	Isotrópico	Respuesta óptica no lineal	Propiedad dependiente de la estructura	97.% de la transmitancia óptica
Conductividad térmica [W/mK]	1500 – 2000 ^A , 5 – 10 ^B	900 – 2320	0.4	3500	4840 – 5300
Dureza	Alta	Ultra-alta	Alta	Alta	Alta
Tenacidad	Flexible, no elástico	--	Elástico	Flexible, elástico	Flexible, elástico
Propiedades electrónicas	Conductor eléctrico	Aislante, semiconductor	Aislante	Semiconductor y metálico	Semimetal, semiconductor de cero bandgap
Conductividad eléctrica [S/cm]	2x10 ^{4 A} , 6 ^B	--	10 ⁻¹⁰	Dependiente de la estructura	2000
	^A Dirección a			^B Dirección c	

La exfoliación química de grafito que se fundamenta en aumentar la distancia interlamina del grafito por la intercalación de componentes químicos obteniendo los bloques básicos construcción de grafeno. Esto involucra la oxidación de grafito, intercalación- exfoliación y/o reducción de los derivados de grafeno.

La exfoliación y reducción del óxido de grafito ha sido ampliamente demostrada como una estrategia de bajo costo en la reducción del óxido de grafeno (GO) a óxido de grafeno reducido (rGO), pero presentando desventajas al formar defectos importantes sobre las láminas al someter las láminas a una dura oxidación fuerte de largo plazo, afectando principalmente las propiedades electrónicas de grafeno.^{41,48}

El grafeno puede dispersarse de manera homogénea en algunos disolventes orgánicos como benceno, tolueno, nitrobenceno, etc., pero los disolventes polares como N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona y o-diclorobenceno pueden exfoliar grafito para formar una dispersión homogénea de grafeno en exfoliación covalente.^{54–57}

Es bien sabido que el rendimiento fotocatalítico de los semiconductores está determinado por su estructura de bandas, desde un punto de vista termodinámico, la actividad fotocatalítica se puede mejorar a través de la introducción de estados o niveles intermedios dentro del band gap del semiconductor, permitiendo extender el intervalo de absorción de la luz, hasta mejorar la absorción de la luz en el intervalo del espectro visible. El grafeno, como uno de los alótropos de carbono puede dopar directamente a los semiconductores, aportando niveles donantes de electrones que permiten reducir el tamaño energético de la brecha de los semiconductores.

Algunos cálculos DFT han demostrado que en el híbrido de TiO_2 – grafeno, se crean nuevas bandas de absorción de luz visible, en la que los electrones de la parte superior de la BV pueden excitarse directamente desde el grafeno (C sp^2) hasta el fondo de la BC del TiO_2 (Ti 3d), promoviendo efectivamente la separación del par $\text{h}^+ - \text{e}^-$ fotoexcitado, mejorando la actividad fotocatalítica.⁵⁸

Mientras tanto, las estrategias de dopaje covalentes entre semiconductores y grafeno se han utilizado para adaptar las propiedades electrónicas del grafeno y la estructura de bandas de los semiconductores. Por una parte, las fuerzas de Van der Waals, los enlaces de hidrógeno, el apilamiento $\pi - \pi$ o el acercamiento entre las láminas de grafeno han demostrado que influyen profundamente en la estructura de

bandas del huésped como mecanismos de fotosensibilización, impulsando la aplicación en fotocatalisis heterogénea de estos compósitos.⁵⁹⁻⁶¹

2. Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización

Para el estudio de las propiedades del sistema desarrollado en este trabajo, se emplearon las técnicas de caracterización: microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de reflectancia difusa (DRIFTS), espectroscopia Raman, análisis térmicos (TGA – DSC) y difracción de rayos X (DRX) con refinamiento por el método de Rietveld y función de distribución de pares (PDF)

En este capítulo se presente una breve descripción de los principios de las técnicas de caracterización estructurales utilizadas en este trabajo. Sin embargo, en los apéndices, se desarrolla una descripción del resto de las técnicas de caracterización utilizadas.

2.1 Difracción de rayos X

La caracterización estructural por difracción de rayos X, es una técnica que determina la estructura cristalina del material así como un análisis cualitativo y cuantitativo de fases e imperfecciones en la estructura.

El principal problema de aplicar esta técnica de caracterización es la identificación de fases existentes en muestras policristalinas, ya que presentan señales de difracción que se superponen al tener la misma distancia interplanar, por consiguiente dificultan la determinación de la estructura cristalina de cada una de ellas. Por lo anterior, se utiliza el método de Rietveld como una herramienta poderosa, que permite con mayor precisión obtener características precisas de las fases cristalinas obtenidas experimentalmente por difracción de rayos-X.

2.1.1. Refinamiento por el método de Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento que tiene la capacidad de determinar con precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción

experimental, mediante el método de mínimos cuadrados busca el ajuste a fases cristalinas previamente identificadas o estimadas en el patrón de difracción.

En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: estructura cristalina, grupo espacial, posición de los átomos en la celda unitaria, etc. Asimismo, se incluyen factores microestructurales, donde también se considera el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica del difractómetro de rayos-X sobre la medición, el cual se ve reflejado en los picos de difracción.⁶²

2.1.2. Función de distribución de pares atómicos (PDF)

El método de función de distribución de pares (PDF, por sus siglas en inglés, Pair Distribution Function) es una técnica complementaria al análisis cristalográfico tradicional, en el que se asume un material con una periodicidad perfecta a lo largo del material, considerando solo las intensidades de las reflexiones de Bragg. PDF no requiere un orden periódico en la muestra, utiliza todo el espectro medido, incluyendo las señales de Bragg y los componentes difusos, extrayendo la función de estructura de dispersión total, $S(Q)$, que contiene las intensidades de dispersión coherentes del material.⁶³

La función de distribución de pares experimental, $G(r)$ se obtiene por transformada de Fourier de $S(Q)$:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ$$

Donde Q es la magnitud del vector de dispersión elástica, referido también como vector de transferencia de momento:

$$|Q| = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

2θ es el ángulo de la dispersión y λ la longitud de onda de la radiación medida. La función $G(r)$ está relacionada con la estructura atómica a través de:

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0]$$

Siendo ρ_0 la densidad atómica numérica y $\rho(r)$ es la densidad del par atómico que da la densidad media ponderada de los átomos vecinos a la distancia radial r de un átomo centrado como origen. Por lo tanto:

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi Nr^2} \sum_{\nu} \sum_{\mu} \frac{b_{\nu} b_{\mu}}{\langle b \rangle^2} \delta(r - r_{\nu\mu})$$

Donde los subíndices ν y μ abarcan los N átomos del material, b_{ν} es el factor de dispersión del átomo ν , $\langle b \rangle$ es el factor de dispersión promedio y $r_{\nu\mu}$ es la distancia entre los átomos ν y μ .⁶⁴

Para un modelo estructural conocido, la PDF puede calcularse usando:

$$G_{\text{calc}}(r) = \frac{1}{Nr} \sum_{\nu} \sum_{\mu} \left[\frac{b_{\nu} b_{\mu}}{\langle b \rangle^2} \delta(r - r_{\nu\mu}) \right] - 4\pi\rho_0.$$

En el caso de los cristales, se puede caracterizar su estructura reticular en términos de los números de coordinación y distancias de enlace. Cada pico en $G(r)$ representa una esfera coordinación, cuya distancia corresponde al desplazamiento de cada pico. Figura 15.⁶⁵ A su vez, se puede determinar un número de coordinación correspondiente por integración de la propia función. Se puede expresar el número de centros de partículas en un volumen pequeño como:

$$\langle \# \text{de partículas en } dV \rangle = \langle n \rangle g(r) 4\pi r^2 dr$$

La cantidad $\langle n \rangle g(r) 4\pi r^2$ a menudo se denomina función de distribución radial y cuando ésta se integra en un intervalo de r correspondiente a un pico específico en $g(r)$ se obtiene el número de coordinación correspondiente a la esfera solida:

$$\langle \# \text{de partículas en la esfera} \rangle = \int_{\text{pico } g(r)} \langle n \rangle g(r) 4\pi r^2 dr$$

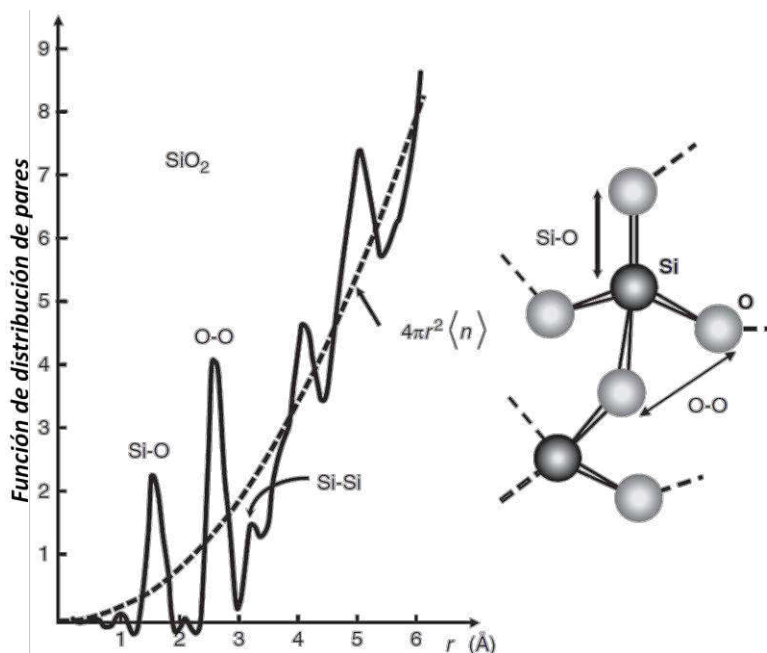


Figura 15. Función de distribución de pares de sílice amorfa obtenida por dispersión de neutrones. El ordenamiento tetraédrico de corto alcance se indica mediante la serie de picos correspondientes a las longitudes de enlace Si – O, O – O y Si – Si.¹¹⁵

Existen varios métodos para extraer la información estructural de archivos PDF experimentales, que van desde el análisis simple de las posiciones de los picos, anchura e intensidades para relacionarlos directamente con la información del enlace,^{66,67} análisis Monte Carlo inverso para estructuras grandes^{68,69} y métodos *ab-initio* emergentes para la solución de estructuras para el refinamiento común por mínimos cuadrados implementado en las plataformas PDFfit y PDFfit2.⁷⁰ Estas plataformas son capaces de adaptar una estructura tridimensional teóricas a un determinado PDF experimental, teniendo en cuenta las diferentes fases estructurales del material. El método tiene un sistema de restricciones que permiten la expresión de variables estructurales como funciones simples de parámetros ajustados, en los que se incluyen las constantes de red, factores de escala de los datos y de las fases, ocupación de sitios atómicos, parámetros de desplazamientos atómicos (ADPs) anisotrópicos y correlaciones vibratorias atómicas. Las posiciones atómicas y los coeficientes térmicos pueden restringirse para seguir los requisitos de simetría general de cualquier grupo espacial.

Una actualización reciente y de gran utilidad es la interfaz gráfica PDFgui, construida a partir de la base motriz PDFfit2, como una biblioteca de programación en lenguaje Python para el refinamiento en el espacio real de estructuras cristalinas basada en el método PDF.⁷¹

En el apéndice A se hace una descripción más detallada de la técnica y un desarrollo mayor de los fundamentos teóricos PDF.

3. Desarrollo experimental

3.1. Hipótesis

Considerando que la actividad fotocatalítica de las nanopartículas del Ta_2O_5 depende en buena medida del valor de la brecha energética (o bandgap), reportada en la región UV del espectro electromagnético, el acoplamiento con grafeno introduciría estados energéticos promovidos por los orbitales sp^2 , así, lograría fotosensibilizar al óxido de tántalo, al estrechar el bandgap al intervalo visible del espectro electromagnético, por lo que se abriría un panorama ante reacciones redox cuya actividad catalítica ocurra en este intervalo. Al lograr un acercamiento físico o químico de las partículas de Ta_2O_5 con cúmulos de grafeno, la verificación del acople se puede medir mediante estudios espectroscópicos del sistema, así determinar alguna relación entre la fotosensibilización y diferentes proporciones de Ta_2O_5 –grafeno. En términos de la estructura de bandas de los semiconductores dopados, en el acoplamiento del sistema grafeno–óxido de tántalo, ocurriría una transferencia de carga con origen en los estados electrónicos de grafeno, que sería capaz de introducir nuevos estados en la brecha de Ta_2O_5 , abatiendo el valor de la brecha óptica de este óxido.

3.2. Objetivos

3.2.1. Objetivo principal

Fotosensibilizar el óxido de tántalo al acoplarlo con grafeno en diferentes proporciones, para lograr la modulación de su brecha óptica. Estudiar el comportamiento óptico del sistema acoplado y definir su fase estructural.

3.2.2. Objetivos particulares

- Sintetizar eficientemente Ta_2O_5 bajo una ruta solvotermal para la obtención de un tamaño pequeño de partícula. Describir la caracterización estructural del Ta_2O_5 por difracción de rayos X para definir, con base en refinamientos estructurales, la fase cristalina que resulta de la ruta de síntesis que se ha empleado.
- Caracterizar el área superficial por isothermas BET del semiconductor para una estimación del tipo de material poroso resultante de la ruta de síntesis.
- Desarrollar una ruta de síntesis de grafeno en la que se preserven las propiedades ópticas del material.
- Realizar el acoplamiento Ta_2O_5 -grafeno, variando el grado de interacción química-física entre los componentes.
- Caracterizar por espectroscopia de absorción UV-Visible, espectroscopia de reflectancia difusa y espectroscopia Raman el sistema acoplado, para definir la modificación estructural resultante.

3.3. Síntesis de los componentes del sistema

3.3.1. Óxido de tántalo (Ta_2O_5)

Con la finalidad de obtener un tamaño de partícula pequeño, el óxido de tántalo se sintetizó mediante una ruta solvotermal en un reactor de digestión ácida.

Se disolvió cloruro de tántalo (Sigma-Aldrich 99.99%) en etanol (Baker-Analyzed Absoluto) 0.1 g/mL, de la cual se tomó una alícuota de 10 mL para trasvasar a una bureta y verter por goteo con un flujo controlado en 10 minutos a una disolución de octadecilamina (RNH_2 , Sigma-Aldrich 99.99%) dispersada por ultrasonido en una relación molar 1:4 – Ta: RNH_2 . Posteriormente, se trasvasó a la chaqueta de teflón del autoclave para llevarlo a añejamiento por 7 días a 200 °C en un horno para reacciones solvotermales. Al finalizar el añejamiento, el gel obtenido fue centrifugado a 10 Krpm y se sometió a un tratamiento térmico, llevándolo a sequedad, 120 °C por una hora; pirolisis, 450 °C por dos horas; calcinación, 650 °C por doce horas.

3.3.2. Grafeno por o-diclorobenceno (G-odb)

Se partió polvo de grafito (PG, Sigma-Aldrich, <20 μm , $\geq 99.99\%$) para exfoliar grafeno covalentemente por una dispersión en o-diclorobenceno (odb, Sigma-Aldrich, $\geq 99.9\%$) de 3.33 mg/mL en baño ultrasónico por 4 horas, obteniendo una suspensión homogénea. Posteriormente, para coleccionar el G-odb, se evaporó el disolvente a 180 °C hasta sequedad, por dos horas. Finalmente, se coleccionó el polvo obtenido de acuerdo a la técnica reportada.⁷²

3.3.3. Óxido de grafeno (GO)

Se sigue la ruta de síntesis modificada propuesta por Hummers-Offeman:⁷³

- a) Se disuelven 1 g de nitrato de sodio (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) y 2 g de polvo de grafito en 46 mL de una solución concentrada de ácido sulfúrico (Baker-Analyzed) en agitación por 20 minutos.

- b) Al enfriar la solución en un baño de hielo a 5 °C, se agregaron 6 g de permanganato de potasio (Sigma-aldrich, ≥99%) con agitación por 15 minutos, cuidando la temperatura en 35 °C.
- c) Se diluyó la concentración del ácido agregando agua a 60 °C hasta alcanzar un volumen de 280 mL y se neutraliza el excedente de KMnO_4 con 10 mL de agua oxigenada (Sigma-Aldrich, 30%w).
- d) Se lavó la muestra obtenida con ácido clorhídrico (Baker-Analyzed, 10%) durante el filtrado.
- e) La exfoliación de las láminas de GO se realizó con una dispersión de 0.5 mg/mL de agua en baño ultrasónico por 4 horas.
- f) Finalmente se obtuvo un polvo al centrifugar la dispersión a 10 Krpm por 15 minutos, decantar y secar a vacío.

3.4. Técnicas de acoplamiento

Con el fin de poder determinar el grado de sensibilización para los componentes del sistema, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - \text{G}$ se realizaron cuatro técnicas de acoplamiento, variando el grado de interacción química-física.

3.4.1. Óxido de tantalio con grafeno en polvo en un solo paso ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-G-1p}$)

En esta técnica se incorporó polvo de G – odb in situ en la síntesis del óxido de tantalio. Se agregó la cantidad estequiométrica a 10% en peso de G-odb/ Ta_2O_5 una vez que terminó el goteo del TaCl_5 sobre la dispersión de octadecilamina, dejándolo dispersar por ultrasonido 45 minutos. Posteriormente, se continuó con el tratamiento térmico señalado en la ruta de síntesis del Ta_2O_5 .

3.4.2. Óxido de tantalio con óxido de grafeno reducido ($\text{Ta}_2\text{O}_5\text{-%rGO}$)

Sobre dispersiones de Ta_2O_5 en EtOH, se agregó GO en 2.5%, 10% y 20% en peso GO/ Ta_2O_5 para ser dispersadas en ultrasonido por 45 minutos.

A cada dispersión se le adicionaron 50 mg de ácido ascórbico (Sigma-Aldrich, ≥99%) por cada mg de GO y se dejó en agitación constante por 12 horas a 68 °C, esto para reducir el GO.⁷⁴

Al sólido que se colectó, se le lavó con EtOH y agua desionizada para dejarlo secar finalmente en vacío a temperatura ambiente.

3.4.3. Óxido de tántalo con grafeno por ortodichlorobenceno (Ta_2O_5 - %G)

Tras una dispersión de 250 mg de Ta_2O_5 en 30 mL EtOH por 30 min, se adicionaron las cantidades estequiométricas de G – odb en función del porcentaje en peso de G – odb/ Ta_2O_5 deseado: 2.5%, 5%, 8%, 10%, 11.5%, 15% y 20%, los cuales, se agitaron en ultrasonido por 30 min.

Al finalizar incorporación ultrasónica, las muestras se centrifugaron a 13 KRpm por 25 min, decantando la mayor cantidad de disolvente posible (EtOH-trazas de odb) para finalmente dejarlas dentro de un desecador a vacío por 48 horas.

3.4.4. Óxido de tántalo con grafeno en mezcla física (Ta_2O_5 - #mf G)

En esta técnica de acople, se pesaron las cantidades estequiométricas de 2.5%, 10% y 20% en peso G – odb/ Ta_2O_5 para incorporar ambos polvos con un ligera molienda en mortero de ágata.

3.5. Nomenclatura utilizada para los sistemas de este trabajo.

La Tabla 2 muestra el compendio de la nomenclatura utilizada en el procesamiento de cada una de las muestras, así como en el tratamiento los resultados.

Tabla 2. Nomenclatura del proyecto

Muestra	Nomenclatura
Óxido de tántalo	Ta ₂ O ₅
Óxido de tántalo comercial	Ta ₂ O ₅ – S. Aldrich
Grafeno de ortodichlorobenceno	G – odb
Polvo de grafito	PG
Óxido de grafeno	GO
Óxido de grafeno reducido	rGO
<u>Acople por un solo paso con G-odb:</u>	
10% G – odb/Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ – G – 1p
<u>Acople por mezcla física de G-odb - Ta₂O₅ [% en peso]:</u>	
2.5% G – odb/Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ – 2.5%G mf
10% G – odb/Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ – 10%G mf
20% G – odb/Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ – 20%G mf
<u>Acople con rGO [% en peso]</u>	
2.5% rGO/Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ – 2.5% rGO
10% rGO/Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ – 10% rGO
20% rGO/Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ – 20% rGO
<u>Acople por dispersión con G-odb [% en peso]</u>	
2.5% G – odb/Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ – 2.5%G
5% G – odb/Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ – 5%G
8% G – odb/Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ – 8%G
10% G – odb/Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ – 10%G
11.5% G – odb/Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ – 11.5%G
15% G – odb/Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ – 15%G
20% G – odb/Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅ – 20%G

3.6. Metodología de caracterización

Para comprobar la presencia de los componentes en el sistema acoplado, se tomó como parámetros de referencia las características estructurales y espectroscópicas de Ta_2O_5 y G – odb.

3.6.1. Área superficial

El estudio de área superficial se realizó a las muestras: Ta_2O_5 , en un equipo NOVA 2200e-QuantaChrome Instruments, del departamento de Química Inorgánica, con nitrógeno como adsorbato a una presión de 10 a 15 psi en celdas de vidrio.

El tratamiento de los datos obtenidos, se realizó con el software del equipo, QuantaChrome Instruments.⁷⁵

3.6.2. Difracción de rayos X

La caracterización estructural se realizó a partir de la difracción de rayos X de polvos, interpretando los patrones de difracción por medio del refinamiento Rietveld para obtener el patrón de fondo de cada difractograma y utilizarlo en el refinamiento por PDF.

Se obtuvieron los patrones de difracción de los componentes principales del sistema: Ta_2O_5 y G – odb, así como de los acoples: $Ta_2O_5 - 2.5\%G$, $Ta_2O_5 - 8\%G$, $Ta_2O_5 - 10\%G$, $Ta_2O_5 - 11.5\%G$ y $Ta_2O_5 - 20\%G$. Se utilizó un difractómetro Bruker D8, con lámpara de Mo $k\alpha_1 = 0.7093 \text{ \AA}$ y $k\alpha_2 = 0.7136 \text{ \AA}$; el equipo está acoplado con un detector LynxEye. Se determinaron los patrones de difracción en un intervalo de 2θ de 5° a 130° a temperatura ambiente, en la modalidad de “step” y con una duración total de barrido de 6 horas.

3.6.2.1. Refinamiento por el método de Rietveld

Los patrones de difracción fueron refinados por el método de Rietveld con la ayuda del código computacional GSAS-II,⁷⁶ siguiendo la misma estrategia de refinamiento y orden para todas las muestras:

- 1) Fondo (polinomio inicial de 9 términos tipo Chebyshev)

- 2) Constantes de celda
- 3) Orientaciones preferenciales e intensidades absolutas
- 4) Posiciones atómicas
- 5) Coeficientes térmicos
- 6) Parámetros de la muestra (referentes al desplazamiento respecto al goniómetro)
- 7) Parámetros del perfil de reflexión
- 8) Fondo final (polinomio de Chebyshev en 36 términos)

Cada condición se refinó hasta la convergencia buscando que al final del refinamiento la convergencia se diera en todas las variables del refinamiento, simultáneamente, y bajo este criterio se extrajo el fondo de cada patrón de difracción para posteriormente utilizarlo en el refinamiento PDF.

3.6.2.2. Refinamiento por PDF

Una vez colectado el patrón de fondo de cada difractograma, mediante el código computacional xPDF-Suite,⁶³ se obtuvo la función $S(Q)$ y $G(r)$ con el fondo refinado por la metodología de Rietveld y el patrón original.

Por este refinamiento, como estrategia solo se buscó la convergencia del cálculo en cada fase por separado. Se considerando los siguientes parámetros:

- 1) Factores de escala
- 2) Constantes de celda
- 3) Ocupaciones atómicas
- 4) Parámetros de desplazamientos atómicos
- 5) Valores de amortiguación: tamaño de partícula, comportamiento de bajas temperaturas, ampliación de picos.

Las condiciones de refinamiento se fueron combinando, considerando la coherencia de los parámetros a refinar.

3.6.3. Cálculo de estructura de bandas

Se determinó la estructura de bandas del Ta_2O_5 en el laboratorio de Estado Sólido del Departamento de Física de la Facultad de Ciencias, UNAM. Mediante la paquetería WIEN2K,⁷⁷ siendo una de las herramientas de física computacional más precisas para el cálculo de propiedades electrónicas de materiales cristalinos. Este método está basado en la Teoría del funcional de la Densidad (DFT), y utiliza el método de ondas planas aumentadas linealizadas (LAPW, por sus siglas en inglés) más orbitales locales (LO).

Para la estimación de la estructura de bandas, se utilizó el potencial de Becke-Johnson modificado.⁷⁸ Este, siendo un potencial de intercambio semilocal, recupera la aproximación de la densidad local, para considerar una densidad de electrones constante, imitando el comportamiento de los potenciales de los orbitales dependientes a la estructura cristalina. La razón de instrumentar este recurso está asociado al hecho de que el valor de la brecha energética de los semiconductores es generalmente subvaluada en la metodología tradicional de los funcionales convencionales, en cambio el potencial de Becke-Johnson modificado, ha mostrado producir valores más cercanos a los observados experimentalmente. Esta metodología es menos demandante computacionalmente y reproduce mejor los valores de la brecha energética.

3.6.4. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Se tomaron micrografías de las muestras Ta_2O_5 y $Ta_2O_5 - 10\%G$ en el Laboratorio Central de Microscopia (LCM) del Instituto de Física, UNAM. Utilizando el Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F Schottky Field Emission Scanning Electron Microscope, marca JEOL. Utilizando como aumento máximo 120,000x y un voltaje máximo de 20 KeV.

Se realizó también el estudio EDS para tener un estimado de la composición química de las partículas acopladas y de las partículas de los componentes del acople.

3.6.5. Espectroscopia UV-Visible

Para determinar la brecha energética óptica, se utilizó un espectrofotómetro VARIAN-Cary-5E UV-Vis, en un intervalo de colección de 1200-250 nm y con el fin de tener buena estadística en el tratamiento de datos se utilizó a una velocidad de 2 nm/min y con intervalo de datos de 0.020 nm. Se determinaron los espectros de absorbancia para todas las muestras, a su vez, mediante el software del equipo se determinó la función de KM ($F(R_{\infty})$) para su tratamiento de datos mediante las gráficas de Tauc.

Cada muestra fue montada en polvo entre dos ventanas de cuarzo de 4.7 cm por lado sobre un blanco del equipo de BaSO_4 , cubriendo un área de 4 cm^2 con un grosor aproximado de 2 mm.

3.6.6. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se realizó en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE) en el Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología ICAT, (antes CCADET) de la UNAM, con el microscopio confocal Raman WiTec AlphaSNOM, con una fuente de 532 nm a $\sim 118 \mu\text{W}$. Se colocaron pequeñas cantidades de muestra ($< 50 \text{ mg}$) en un portamuestras de vidrio de las muestras Ta_2O_5 y G – odb, así como de los acoples: $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 2.5\%G$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 10\%G$, y $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 20\%G$.

3.6.7. Análisis Térmicos

Se determinaron los estudios termogravimétricos simultaneo al estudio de barrido calorimétrico diferencial de las muestras G – odb, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 20\%G$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 20\%G \text{ mf}$, en un equipo de análisis térmico simultáneo TA-Instruments STD Q600, en el Departamento de Polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM; con razón de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de temperatura ambiente a 1020 $^{\circ}\text{C}$. Se utilizaron como portamuestras crisoles de alúmina y procurando analizar con exactitud la misma cantidad de muestra, $\sim 4.9 \text{ mg}$.

4. Discusión de resultados

En este apartado, se presentan los resultados obtenidos al sintetizar el sistema acoplado, así como su caracterización, determinando la influencia que cada componente otorga a las propiedades del otro dentro del sistema acoplado. También en este apartado, se exponen sólo resultados más importantes del desarrollo experimental de este trabajo, en los anexos correspondientes se presentan resultados complementarios al trabajo experimental desarrollado.

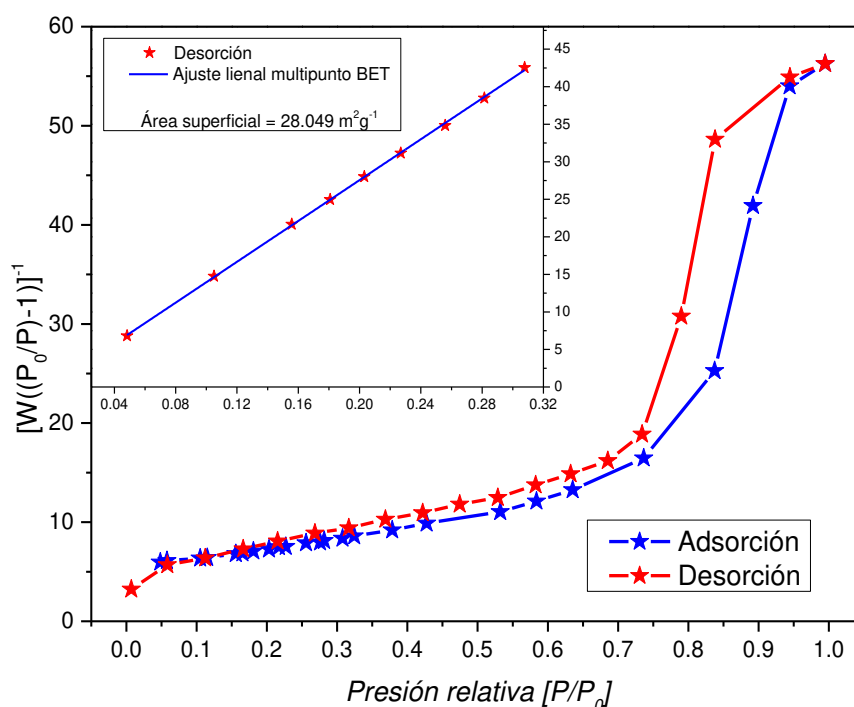
Con la finalidad de realizar de manera eficiente y optimizar los tiempos medición durante los estudios de caracterización, para la mayoría de los estudios realizados al sistema, se decidió caracterizar las muestras representativas al acople, como lo son los componentes individuales (Ta_2O_5 y G – odb) y tres composiciones clave al acople (2.5%, 10% y 20% G – odb/ Ta_2O_5).

4.1. Síntesis de Ta_2O_5 y área superficial

Con la intención de sensibilizar el valor de la brecha óptica del Ta_2O_5 por la “la presencia” de grafeno, se buscó la obtención de un tamaño de partícula pequeño de este óxido para aumentar el área de contacto entre los componentes. Se siguió una ruta de síntesis ya antes trabajada por el grupo de investigación,^{79,80} en la que la eficiencia y el rendimiento del proceso se veía afectada por la heterogeneidad de la mezcla TaCl_5 con la disolución de la octadecilamina y por el proceso de secado del gel colectado al finalizar del añejamiento.

La homogeneidad se mejoró al realizar la incorporación del TaCl_5 por goteo controlado en la octadecilamina mientras era dispersada por ultrasonido, con esto el rendimiento mejoró notablemente al centrifugar el gel antes de someterlo al tratamiento térmico, en el que se perdía parte del producto al escaparse junto con la materia orgánica durante la calcinación.

El primer estudio al que fue sometido el Ta_2O_5 , fue la determinación del área superficial por isothermas de adsorción y desorción tipo BET. Gráfica 1. Al considerar el área superficial como una relación cualitativa e inversa al tamaño de partícula, la rugosidad exterior e interior del material influyen en la capacidad para absorber y retener la luz incidente a un semiconductor, por un lado; por otro, se tiene contemplado que los resultados de este estudio puedan ser utilizados en experimentos de catálisis, en los que el valor del área superficial específica toma mayor relevancia.



Gráfica 1. Isotherma de adsorción-desorción de Ta_2O_5 y análisis multipunto BET para obtener el área superficial.

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC,⁸¹ el Ta_2O_5 presentó una isoterma tipo V, característica para materiales porosos. Se presenta un ciclo de histéresis, que refleja interacciones débiles entre las partículas de Ta_2O_5 y nitrógeno adsorbido. Por lo cual, un aglomerado irregular de partículas provocaría un desfase curvado en la desorción de nitrógeno con respecto a la adsorción. Una distribución heterogénea de tamaños y de distintas geometrías, conlleva a un sólido mesoporoso

intergranular, con capilares y o cavidades intergranulares que hacen las veces de un poro, sin la calificación directa de que se trata de un material estrictamente poroso, lo que dificultaría el vaciado (adsorción negativa) del gas adsorbido.³

Los resultados numéricos para el área superficial específica, revelan un valor en el modelo de BET,⁸² de 28.049 m²/g.

4.2. Síntesis de grafeno

La síntesis del óxido de grafeno, para su posterior utilización en el acople, se realizó de acuerdo a trabajos desarrollados previamente en el laboratorio.⁷⁹ Los experimentos realizados en esta síntesis muestran un polvo negro con ligero brillo metálico, poco denso y de difícil incorporación.

Se propuso la síntesis de grafeno por exfoliación de grafito con ortodichlorobenceno de acuerdo a lo reportado.⁷² Al ser una técnica de exfoliación covalente, es menos agresiva que la mayoría de las exfoliaciones químicas, ya que no perjudica las propiedades optoelectrónicas y estructurales del material.^{55,56}

La técnica se vale de la penetración de las moléculas del disolvente (o-dichlorobenceno, odb) asistido por frecuencias ultrasónicas. El aumento de la distancia interlaminar de grafeno en grafito es función del tiempo de sonicación, ya que la formación sonopolimérica del disolvente entre las láminas de grafito da como resultado, en un tiempo óptimo, la exfoliación de grafeno con pequeñas cantidades de grupos aromáticos adsorbidos en la superficie por apilamiento $\pi - \pi$, que no lograron ser removidos durante el tratamiento térmico para la evaporación del resto del disolvente.

El resultado final de esta exfoliación, fue un polvo negro mate, de aspecto muy ligero y disperso, pero de fácil integración.

4.3. Acoplamiento

Con los componentes del sistema $Ta_2O_5 - G$ sintetizados, se desarrollaron diferentes técnicas de acople para conseguir la fotosensibilización del Ta_2O_5 , teniendo como referencia el grado de intercalación físico y químico entre los componentes.

4.3.1. Acople Ta_2O_5 con grafeno en polvo en un solo paso $Ta_2O_5 - G - 1p$

El acople con grafeno en polvo en un solo paso, se consideró como el acople con mayor interacción físico-química, al ser sometido a las condiciones solvotermales de la síntesis del Ta_2O_5 , ya que la presión y temperatura interna del sistema, promueven la reactividad de los componentes.

Al final del añejamiento y la posterior centrifugación, se colectó un gel homogéneo, ligeramente gris y un sobrenadante de color pardo-amarillento, que al someterlo a una segunda centrifugación, no mostró diferencia en los productos de este proceso. Tras el tratamiento térmico, el producto final fue un polvo blanco, de aspecto muy poco denso en comparación con Ta_2O_5 . Esto es atribuido a la calcinación del grafeno durante el tratamiento térmico de pirolisis y calcinación indicados en la síntesis del Ta_2O_5 , lo que a su vez daría como resultado partículas de menor tamaño, confinadas durante la calcinación de un template más dentro del material.

Esta técnica de acople sólo fue caracterizado por espectroscopia UV-Vis y fue descartado como un acople funcional al proyecto. Se discutirá este punto más adelante.

4.3.2. Acoples Ta_2O_5 con óxido de grafeno reducido ($Ta_2O_5 - \# \% rGO$)

Esta técnica se consideró como interacción mayoritariamente química, donde sólo la interacción física se lleva a cabo durante la dispersión ultrasónica de los componentes. Durante la reducción del GO con ácido ascórbico, se esperaba un acercamiento químico entre las dos especies; al reducirse GO, este perdería grupos oxigenados de la superficie y sería estabilizado con oxígenos de la superficie de las

partículas de Ta_2O_5 . Los polvos colectados tras la reducción, tienen aspecto homogéneo de color gris, sin el brillo que presentaba el GO. Ante un microscopio óptico, las partículas de rGO son fácilmente apreciada, como partículas aisladas sobre las partículas de Ta_2O_5 . Lo anterior podría interpretarse como indicativo de la no consecución de un sistema acoplado; posiblemente asociado a la baja reactividad de un GO reducido por un procedimiento que se ha tipificado como “no agresiva”.

4.3.3. Acoples Ta_2O_5 con grafeno por ortodichlorobenceno Ta_2O_5 – #% G)

En esta técnica, los polvos colectados al final del proceso de secado al vacío, presentaron aspecto muy homogéneo y de color gris, proporcional a la concentración de grafeno en el acople. Al observarlos en microscopio óptico, se pueden apreciar las partículas de los dos componentes, pero con una interfase no bien definida, como en el acople anterior.

Las primeras concentraciones de acople realizadas fueron 2.5%, 5% y 10%, las que al presentar actividad relevante a los estudios de espectroscopia UV-Vis y reflectancia difusa, se decidió abarcar un intervalo mayor de concentración, abarcando la concentración de 10% (8%, 11.5%, 15% y 20%) que ya resultaba de interés para los fines del proyecto.

La técnica, en primer instancia, se trata de un acercamiento mayoritariamente físico, ya que la dispersión ultrasónica y centrifugación llevan a un buen grado de intercalación de los componentes del acople, tal vez al grado necesario de dar como resultado un acercamiento químico, esto se discutirá más adelante con las técnicas de caracterización ya mencionadas.

4.3.4. Acoples Ta_2O_5 con grafeno en mezcla física (Ta_2O_5 – #%mf G)

En esta técnica, se buscaba que el acercamiento fuera únicamente físico, con una ligera incorporación mecánica, cuya finalidad es tener un sistema en la que estuvieran presentes los dos componentes, pero sin ningún acercamiento más allá del superficial conseguido por el mortero, durante la molienda mecánica.

La finalidad de realizar este procedimiento de acople fue contar con un sistema en el que se tuviera la mínima estimulación que produjera interacción entre las fases del proceso. De esta manera se contaría con el sistema de referencia, por un lado el sistema implicado en la mezcla física de las fases, y por otro, aquel en el que se estimula la más íntima aproximación entre fases, de la forma en que se consiguiera un compósito. En comparación con el acople con rGO, el acople por mezcla física presentó similares características superficiales del polvo, partículas aisladas e independientes superficialmente, pero éste resultó de amplio interés en los análisis térmicos, que se discutirán más adelante.

4.4. Caracterización estructural

Para comprender el tipo de absorción de luz se lleva a cabo en el sistema, resulta de gran importancia conocer su estructura cristalina, esto se realizó mediante la difracción de rayos X de polvos, bajo las condiciones ya establecidas anteriormente. Se desarrolló la caracterización estructural de los componentes individuales para posteriormente caracterizar el sistema acoplado, tomando como referencia las fases obtenidas de dichos componentes.

4.4.1. Óxido de tántalo (Ta_2O_5)

Al ser el componente mayoritario en peso dentro del sistema acoplado, sería la fase cristalina mayoritaria. El sistema Ta_2O_5 por sí solo, presenta gran complejidad de fases cristalinas, donde se identifican diferentes tipos de celdas cristalinas, lo que dificulta la selección de la fase adecuada como referencia para su caracterización. En la Tabla 3 se enlista algunas estructuras cristalinas reportadas para el Ta_2O_5 .⁸³

Mediante la base de datos ICDD,⁸³ se optó por la fase reportada por Aleshina y Loginova en 2000,⁸⁴ al presentar reflexiones que se asemejan a las experimentales.

Tabla 3. Algunas celdas reportadas para Ta₂O₅. Fases cristalinas extraídas de la base de datos ICDD.⁸³

Código	Celda	Grupo espacial	Parámetros						Volumen [Å ³]	Z	Estructura tipo
			a[Å]	b [Å]	c [Å]	A [°]	B [°]	Y [°]			
9112	Ortorrómbico	P2mm (25)	6.198	40.29	3.888	90	90	90	970.9	11	
		Pmm2	3.888	40.29	6.198						
24881	Monoclínico	I (121)	3.81	3.81	35.757	90	90	90	519.15	6	
		C(121)	35.9664	3.81	3.81	90	96.081	90	522.09		
43498	Ortorrómbico	C2mm (38)	6.2	3.65	3.89	90	90	90	88.27	1	
		Mm2A	3.89	3.66	6.2						
66366	Ortorrómbico	Pmm2 (25)	43.997	3.894	6.209	90	90	90	1063.7	12	
			3.894	43.997	6.209				5		
95462	Ortorrómbico	Pccm (49)	6.217	3.677	7.794	90	90	90	178.17	2	
			3.677	6.217	7.794						
10846 3	Ortorrómbico	Cmmm (65)	6.189	3.667	3.892	90	90	90	88.33	1	Perovskita
			3.667	6.189	3.892						
15768 3	Tetragonal	I41/amdS	3.86	3.86	36.18	90	90	90	539.07	6	
23638 6	Ortorrómbico	Pccm (49)	6.189	3.662	7.784	90	90	90	176.41	2	Perovskita
			3.662	6.189							
25005 2	Ortorrómbico	I bam (72)	10.454	7.348	6.958	90	90	90	534.52	6	
			7.348	10.454							
28039 6	Monoclínico	C 1 2/c 1 (15)	12.785	4.8537	5.528	90	104.26	90	332.45	4	Rutilo
28039 7	Monoclínico	C 121 (5)	5.225	4.6991	5.853	90	108.2	90	136.53	2	
19031 7	Ortorrómbico	P1 (1)	7.13	6.03	3.82	90	90	90	164.24	2	

Se encuentra remarcada la fase utilizada en el primer refinamiento.

Esta fase cristalina posee un sistema cristalino ortorrómbico, con grupo espacial Pccm (49); con parámetros de celda: a=6.217 Å, b=3.677 Å y c=7.794 Å, y con dos unidades de fórmula por celda. Los parámetros atómicos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Datos cristalográficos de la fase de Ta₂O₅ reportada.⁸⁴

Especie química	Wyckoff	Simetría del sitio	x/a	y/b	z/c	U[Å ²]
Ta⁵⁺1	2a	..2/m	0	0	0	0.0225
Ta⁵⁺2	2b	..2/m	0.5	0.5	0	0.0100
O²⁻1	2c	..2/m	0	0.5	0	0.0055
O²⁻2	4q	..m	0.319	-0.002	0	0.0049
O²⁻3	2e	222	0	0	0.25	0.0061
O²⁻4	2h	222	0.5	0.5	0.25	0.0062

Se realizó el análisis del patrón de difracción de rayos X, considerando sólo la fase reportada como referencia, mediante la metodología de refinamiento estructural de Rietveld.

La estrategia de refinamiento propuesta para este análisis, fue enfocada a obtener resultados aceptables en los parámetros de bondad del ajuste, considerando de con especial cuidado el parámetro de bondad que hace referencia al ajuste para el fondo del patrón de difracción. El fondo, como se mencionó en el apartado de función de distribución de pares, contiene información útil para la estimación de distribuciones locales a partir de las dispersiones de los rayos X. Por lo que estos datos propuestos por el ajuste, son necesarios en la técnica de PDF para todos los resultados obtenidos.

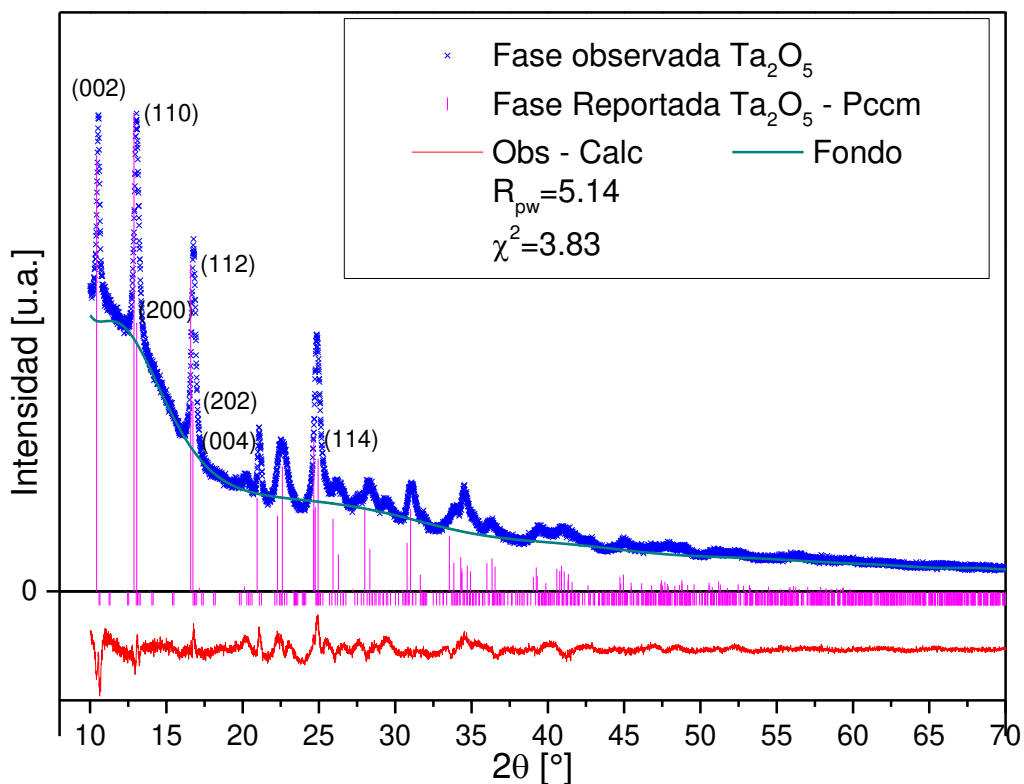
El ajuste para este refinamiento de Ta_2O_5 , resultó con buenos parámetros de bondad de ajuste en el refinamiento, en la cual la estructura cristalina fue muy ligeramente modificada en lo referente a los parámetros reticulares. Se llegó a la convergencia, teniendo dificultad en los parámetros térmicos, que resultaban con valores sin un sentido físico aceptables. Los resultados de este refinamiento se muestran en la Gráfica 2.

Como propósito alterno a la caracterización estructural por el método de Rietveld, se deseaba obtener una celda cristalina que permitiera la estimación de la estructura de bandas mediante cálculos DFT.

La fase obtenida fue propuesta para su evaluación, mediante un procedimiento de relajación estructural, utilizando la paquetería WIEN2k, que al ser un cálculo costoso (computacionalmente), fue necesario minimizar la energía propia de la estructura.

La posición atómica de uno de los oxígenos se encontraba ligeramente fuera una posición de mayor simetría a la celda. Al recorrerlo una fracción de 3/100 del parámetro b, la celda se simetrizó, cambiando el grupo espacial a Pmmm (47). El cambio a un sistema de mayor simetría dentro de la celda, condujo a que la celda se cortara por la mitad del parámetro c, y la celda unitaria se desplazara un medio

del parámetro b, dando otro motivo de origen a la celda respecto al enrejado atómico. En consecuencia, el número de unidades fórmula por celda disminuyera a uno.



Gráfica 2. Refinamiento Rietveld para Ta_2O_5 . Se muestran los parámetros de bondad al ajuste.

La estructura ahora simetrizada muestra una fase no reportada para el Ta_2O_5 , con parámetros reticulares de: $a=3.6542 \text{ \AA}$, $b=3.8926 \text{ \AA}$ y $c=6.02079 \text{ \AA}$. Los sitios atómicos son descritos en la Tabla 5.

Tabla 5. Datos cristalográficos de la fase simetrizada de Ta₂O₅.

Especie química	Wyckoff	Simetría del sitio	x/a	y/b	z/c	U[Å ²]
Ta ⁵⁺ 1	1d	mmm	0.5	0	0.5	0.0351
Ta ⁵⁺ 2	1a	mmm	0	0	0	0.0127
O ²⁻ 1	1c	mmm	0	0	0.5	0.0127
O ²⁻ 2	2s	mm2	0.5	0	0.819	0.0127
O ²⁻ 3	2s	mm2	0.5	0	0.181	0.0127
O ²⁻ 4	1h	mmm	0.5	0.5	0.5	0.0127
O ²⁻ 5	1e	mmm	0	0.5	0	0.0127

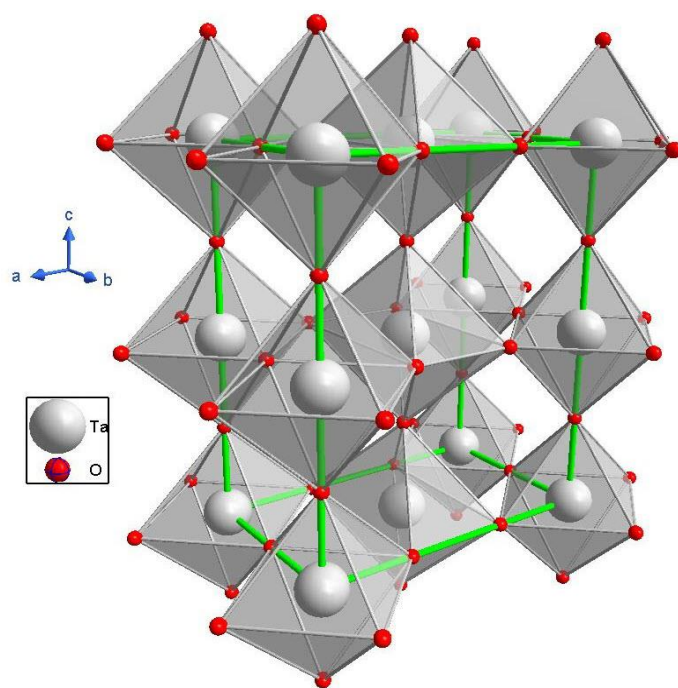


Figura 16. Estructura de Ta₂O₅ obtenida del refinamiento Rietveld, con parámetros reticulares: a=6.217 Å, b=3.677 Å y c=7.794 Å, y grupo espacial Pccm.

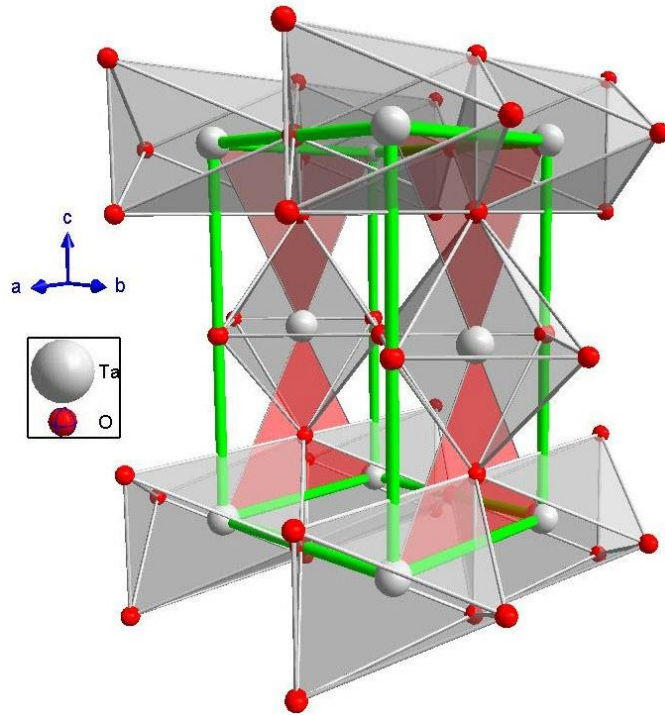
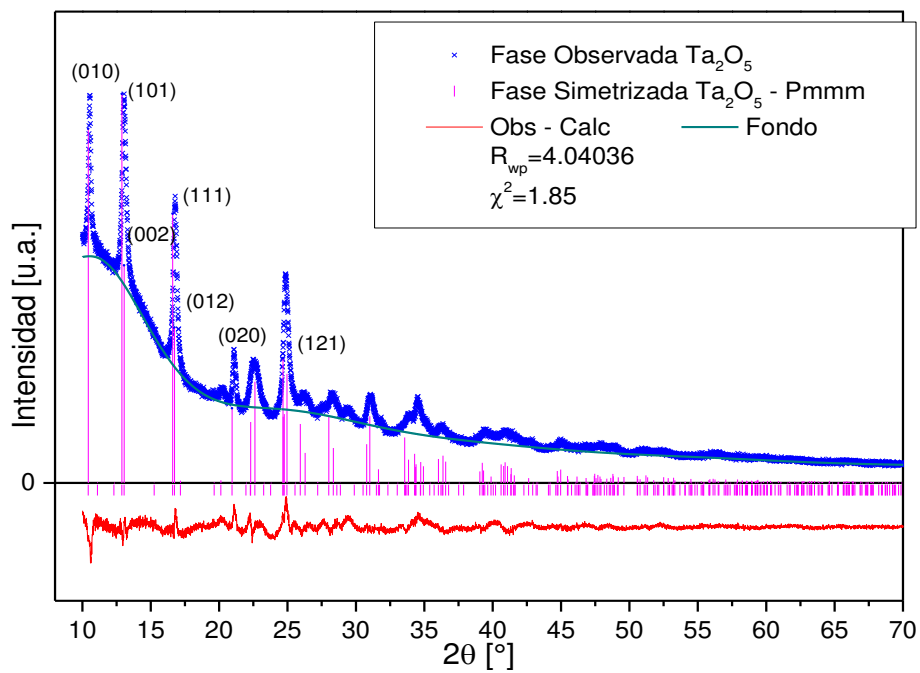


Figura 17. Estructura de Ta_2O_5 simetrizada por DFT con el potencia Becke-Johnson modificado. Los parámetros reticulares son: $a=3.6542 \text{ \AA}$, $b=3.8926 \text{ \AA}$ y $c=6.02079 \text{ \AA}$. Grupo espacial Pmmm.



Gráfica 3. Refinamiento Rietveld para Ta_2O_5 , tomando como referencia la fase simetrizada mediante la paquetería WIEN2k. Se muestran los parámetros de bondad al ajuste.

En las Figura 16 y 17, se muestra la modificación en la celda unitaria. Con ayuda de los poliedros formados por los oxígenos en los vértices y el tántalo dentro de estos, se puede ver la modificación de la celda unitaria original; ésta se corre media celda en el eje *a*, se gira en el mismo eje y se reduce a la mitad en el nuevo eje *b*.

Con la estructura simetrizada, se realizó un nuevo refinamiento Rietveld, considerando la misma estrategia propuesta para el refinamiento.

Al analizar los resultados del nuevo ajuste, se observa que el refinamiento produce mejores valores en los parámetros de bondad del ajuste y con base en este criterio, se adoptará esta celda y su simetría para los siguientes análisis. .

Como se puede observar en la Gráfica 3, las intensidades y posición de las reflexiones, ajustan de mejor manera al patrón experimental de rayos X.

4.4.2. Grafeno por ortodichlorobenceno (G – odb)

La caracterización estructural del grafeno por difracción de rayos X, resulta difícil. Grafeno, como tal, es una lámina con un grosor que resultaría de un arreglo monoatómico de átomos de carbono en hibridación sp^2 . Su celda unitaria estaría formada de una celda hexagonal, con solo dos átomos de carbono en las posiciones $C1(1/3, 2/3, 1/2)$ y $C2(2/3, 1/3, 1/2)$. Con el parámetro de celda $a = 2.46 \text{ \AA}$ definido por la distancia C–C, sp^2 . Sin embargo, con el propósito de conferir una característica estructural de bulto al grafeno, se tendría que definir el valor del parámetro *c*: para esto se considera la estructura de grafito como referencia, ya que el apilamiento entre las láminas de grafito es $\sim 3.34 \text{ \AA}$, por lo que la valor del parámetro *c* para la celda de grafeno se encuentra en $3.34 - 3.61 \text{ \AA}$. Figura 18. Grafeno presenta la misma reflexión que grafito (002), con ancho bien definido y en la que posición de ésta, depende del valor de *c*. El que esta señal presente grosor, indicaría la deformidad de la lámina, por lo que su ensanchamiento podría ser indicativo de cambio de hibridación de carbonos de sp^2 a sp^3 o formación de

defectos intersticiales durante procesos de oxidativos al formar enlaces con oxígeno.

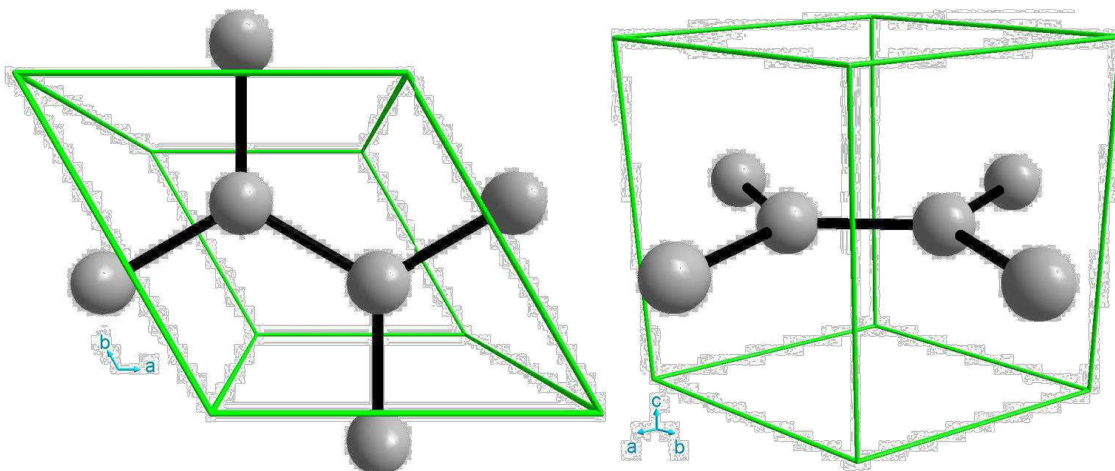


Figura 18. Celda unitaria propuesta para grafeno de grupo espacial P6mm.

A menudo⁸⁵⁻⁸⁹ se utilizan fases reportadas de grafito al momento de cotejar el patrón de difracción, en las que varía el tipo de apilamiento laminar y la distancia interlaminar, reflejada como el valor del parámetro c en la fase cristalina. Dentro de los tipos de apilamiento suele referirse a tres tipos: el apilamiento tipo AA, donde los átomos de otras láminas se superponen cristalinamente; el apilamiento típico de grafito, que tiene una secuencia laminar ABA y el apilamiento turboestrática, que se suele referir a este apilamiento cuando se caracteriza óxido de grafeno.⁹⁰

La finalidad de la caracterización estructural de G – odb, fue tener una referencia durante la comparación de los patrones obtenidos de los acoplamientos.

En el patrón experimental de difracción, sobresale una señal angosta y de gran intensidad alrededor de 12.1° en 2θ , la cual es referente a la reflexión (002) que indica el apilamiento de las redes sp^2 cristalinas.⁸⁵

Durante el refinamiento de Rietveld de G-odb, se probaron cinco fases para el ajuste; tres de acuerdo con la estructura que se muestra en Figura 18, proponiendo

como valores para el parámetro $c = 3.34, 3.5$ y 3.6 \AA ; las otras dos fases de acuerdo con una fase ortorrómbica de grafito, con apilamiento laminar tipo ABA con tres láminas de grafeno alternadas dentro de la celda unitaria y parámetros de celda $c = 6.69$ y 6.71 \AA .⁹¹

La estrategia para este refinamiento Rietveld, se centró en obtener un buen resultado para el ajuste del fondo y la mejor simulación de la señal sobresaliente en el patrón de difracción. Respecto a los parámetros de bondad del ajuste, los mejores resultados indican la presencia de una fase ortorrómbica con el parámetro $c = 6.71 \text{ \AA}$.

Gráfica 4.

Por medio de este refinamiento se afirma que la reflexión (002) al encontrarse en la posición 12.119° en 2θ , de acuerdo a la ley de Bragg, resulta una distancia interplanar de 3.36 \AA , poco mayor a la reportada para la distancia interlaminar de grafito.

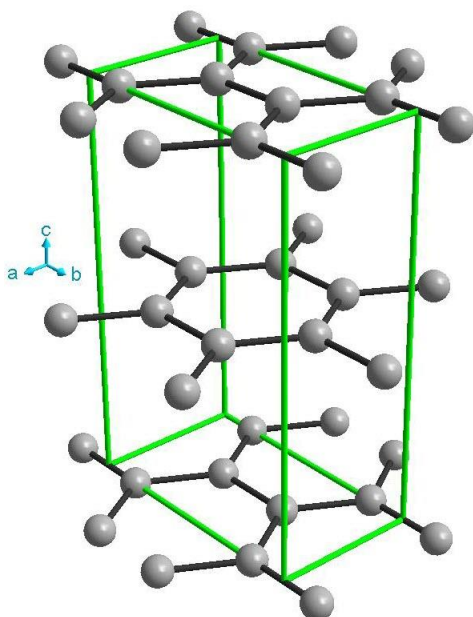
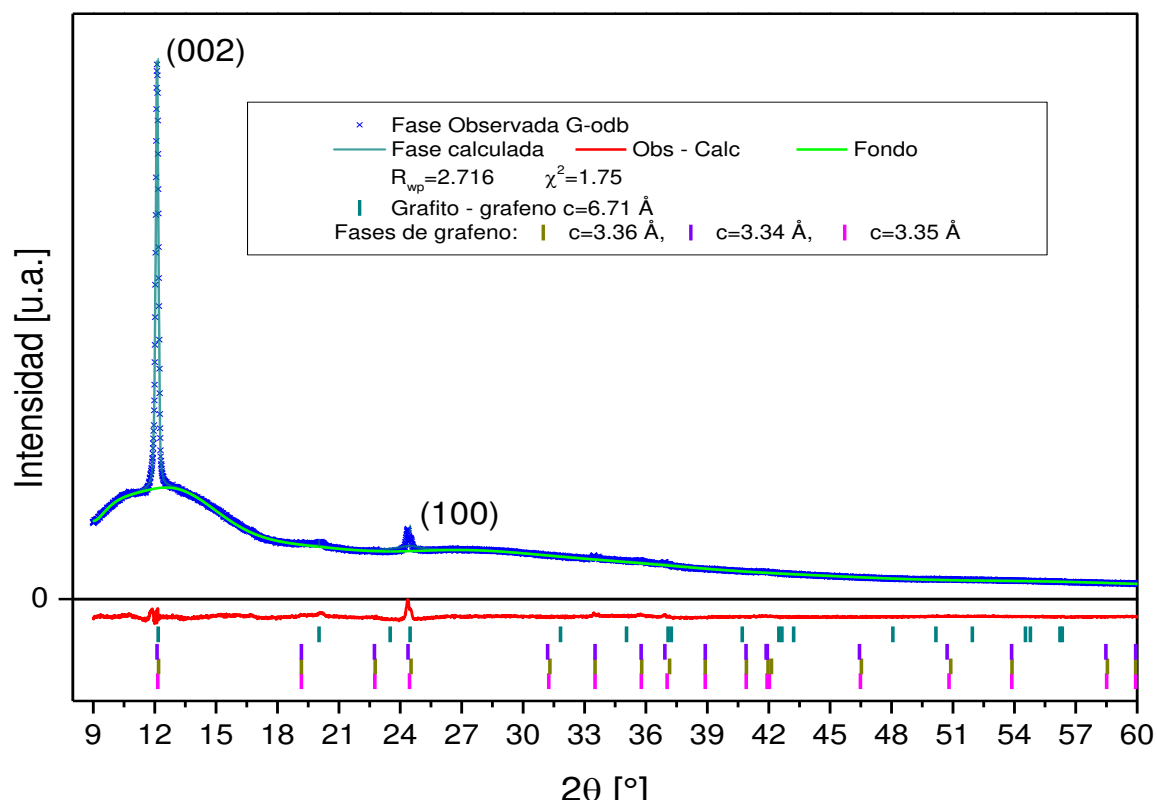


Figura 19. Celda unitaria de grafito con apilamiento ABA reportada por Lukesch J. S.⁹¹

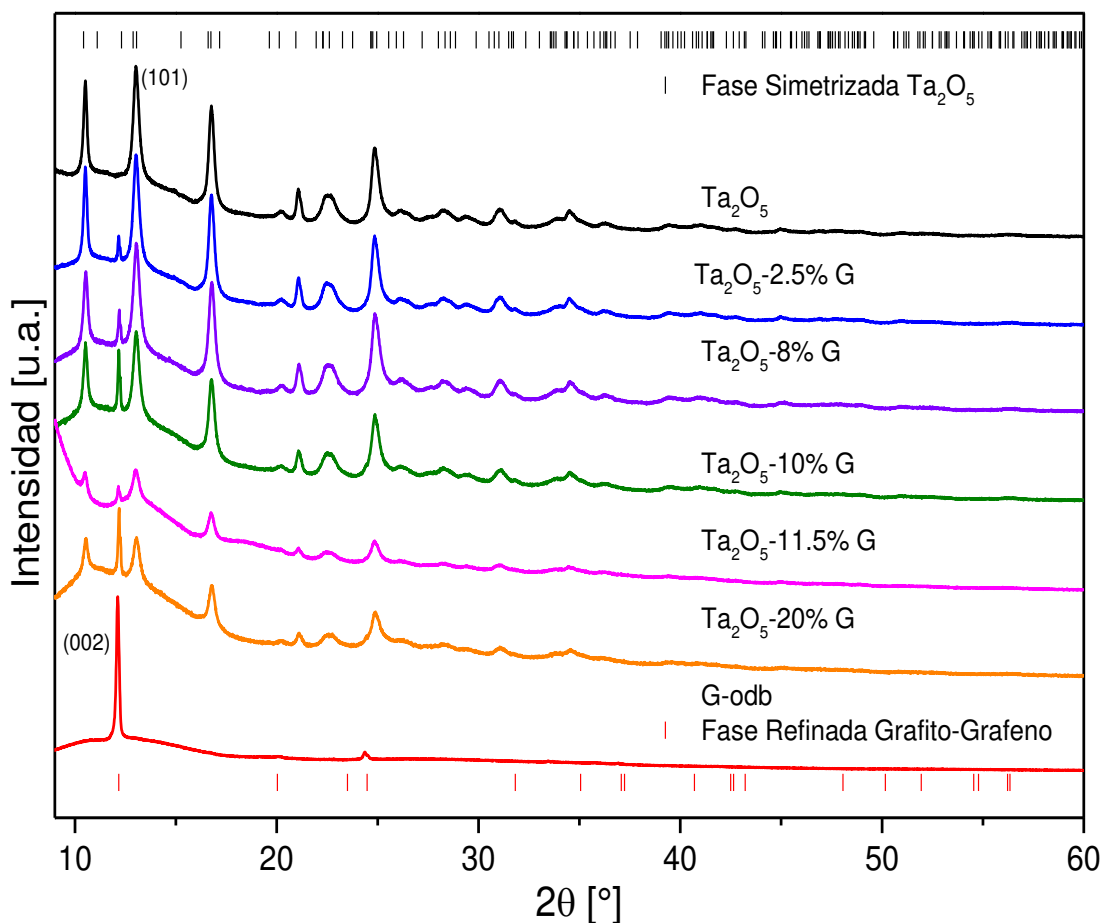


Gráfica 4. Refinamiento Rietveld para G-odb, tomando como referencia la fase modificada de en el parámetro $c = 6.71 \text{ \AA}$.

Acoples con grafeno ($\text{Ta}_2\text{O}_5 - \#\%G$)

Bajo las mismas condiciones ya indicadas, se obtuvieron los patrones de difracción para las muestras: $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 2.5\%G$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 8\%G$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 10\%G$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 11.5\%G$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 20\%G$.

Al analizar visualmente los patrones de los porcentajes de acople 2.5%, 8% y 10%, se notan las señales características de Ta_2O_5 bien definidas. Sin embargo, la señal de la reflexión (002) de G – odb, se manifiesta con mayor intensidad conforme el porcentaje de acople aumenta. Para los porcentajes de acople 11.5% y 20%, aunado a lo anterior, el fondo de los patrones aumenta desde los grados iniciales de difracción hasta la señal que se encuentra a $\sim 25^\circ$.



Gráfica 5. Patrones de difracción de rayos X de los acoples, componentes individuales y las posiciones de las señales características de las fases referentes. El patrón del acople al 11.5% Se muestra a una escala del 150%.

El análisis del comportamiento anterior en muestras sucesivas en composición, indicaría una mezcla de fases. En la Gráfica 5, se exponen los patrones de difracción de los acoples, junto con los patrones de los componentes del sistema. En el patrón de difracción al 10%, se aprecia que la intensidad de la señal (101) del Ta_2O_5 y (002) de G – odb, son muy cercanas; mientras que en el patrón del acople a 11.5%, las señales de las fases individuales no siguen la tendencia de las composiciones anteriores, con mayor anchura y baja intensidad, respecto al fondo del patrón. A juzgar por el patrón de la siguiente composición, en los porcentajes de acople cercanos a 11.5% se alcanza una saturación de la mezcla de fases (estructuralmente hablando), donde la inserción de éstas, conlleva al

comportamiento de un amorfo. En el patrón del acople a 20%, la presencia de las señales favorecen a la fase G – odb y las señales correspondientes al Ta₂O₅ son distinguibles pero con menor intensidad relativa.

El refinamiento Rietveld para los acoples, resultó complicado. La mezcla de fases impidió un refinamiento en el que se consideraran las dos fases presentes (Ta₂O₅ y G – odb), divergiendo para todos los acoples cuando se iniciaba con ambas fases al momento de refinar las celdas cristalinas. Ante esta situación, la estrategia fue conseguir el mejor ajuste para la fase mayoritaria (Ta₂O₅, tratándose del porcentaje de composición) y excluir el intervalo donde se hace presente la reflexión (002) de G – odb, dicho intervalo no abarcó más allá de 0.4°. Posteriormente se agregó la fase del otro componente sin tener éxito en la convergencia del cálculo.

Al mantener sólo la fase de Ta₂O₅, se llegó a la convergencia, considerando los parámetros ya antes mencionados. De igual manera se buscó que el ajuste fuera el correcto para el fondo de cada patrón de difracción, considerando ampliamente el factor de escala para la fase del óxido.

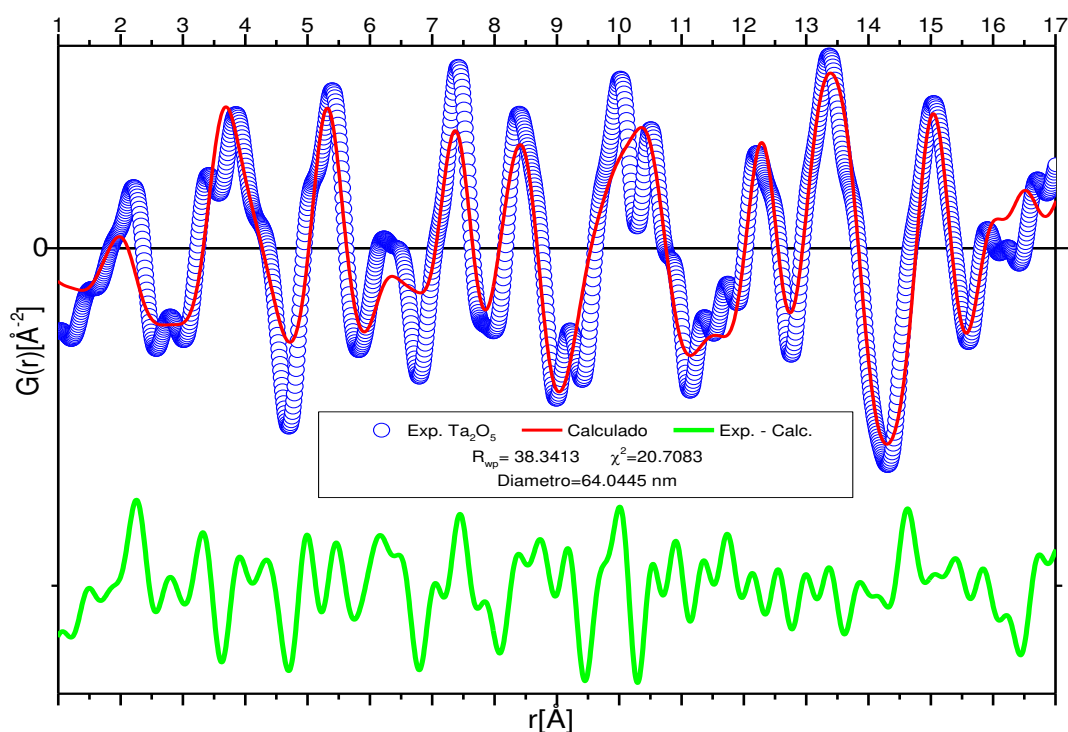
4.4.3. Análisis PDF

Se empleó la función de distribución de pares G(r) como una perspectiva más al análisis estructural del sistema. Si bien no se trata de un sistema amorfo, con desorden estructural o partículas tan pequeñas (< 10 nm), en las que sea altamente necesario considerar la dispersión inelástica coherente para definir su estructura partiendo de su vecindad local. Esta técnica se propuso considerando que la ruta de síntesis del sistema podría resultar con partículas pequeñas y/o muy porosas, por lo que se buscó averiguar si el análisis podría rendir mejores descripciones estructurales del sistema, más allá de lo que fue el análisis de Rietveld.

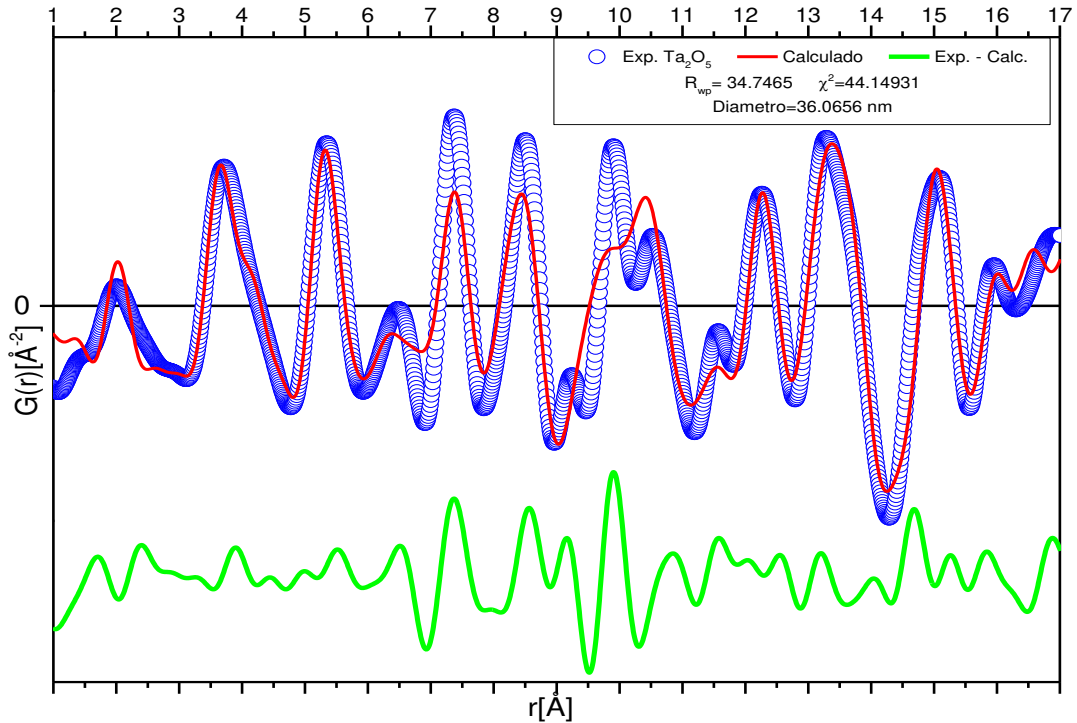
A pesar de que el uso de esta técnica está limitada a las condiciones específicas en las que se determinaron los patrones de difracción, los parámetros explorados resultaron consistentes con los obtenidos por el refinamiento Rietveld, pero con valores de bondad al ajuste más elevados.

Se utilizó la paquetería PDFsuite para extraer la función de estructura normalizada $S(Q)$ a partir de los datos de difracción de rayos-X y el fondo de la difracción importado del refinamiento Rietveld de todas las muestras refinadas. Dentro de la misma paquetería, se obtuvieron las funciones $G(r)$, por medio de la transformada de Fourier de la función $S(Q)$ empleando $Q_{\max} = 17 \text{ \AA}^{-1}$ en todos los patrones y $Q_{\max} = 30 \text{ \AA}^{-1}$ en el patrón de difracción $G - \text{odb}$, solamente para estimar el comportamiento de este material.

Se obtuvo el análisis PDF de Ta_2O_5 las dos ocasiones que este patrón de difracción se refinó. Las gráficas $G(r)$ con los valores de bondad al ajuste y el tamaño de partícula determinado por la función radial se presentan en las Gráficas 6 y 7.



Gráfica 6. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra Ta_2O_5 , tomando como referencia al ajuste la fase reportada con grupo espacial Pccm.

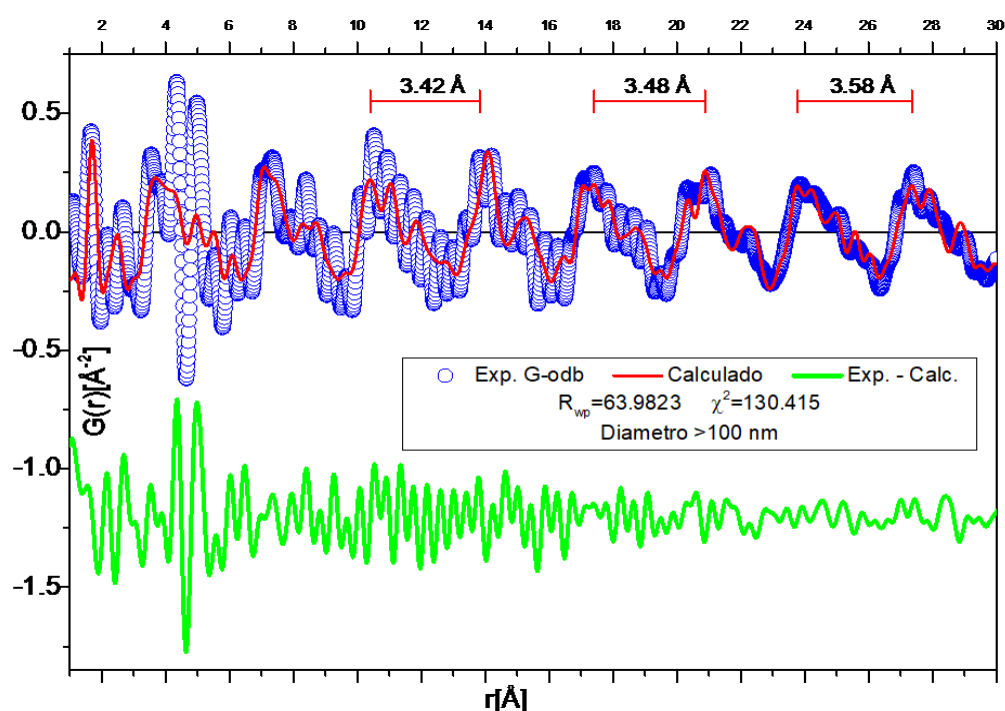


Gráfica 7. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra Ta_2O_5 , tomando como referencia al ajuste la fase simetrizada con grupo espacial Pmmm.

Dada la diferencia en el parámetro de bondad del ajuste al comparar las fases utilizadas como referencia en los análisis, y recordando que la primera fase de referencia utilizada fue la reportada, de mayor tamaño y con grupo espacial Pccm, mientras que la segunda referencia fue la fase simetrizada, de menor tamaño y con grupo espacial Pmmm. Se constata que la fase que mejor ajusta al patrón experimental es la fase simetrizada Ta_2O_5 . Como se puede ver en la Gráfica 7, la forma de los primeros máximos y mínimos de la función $G(r)$ experimental, perfilan mejor a la función propuesta que la función determinada con la fase reportada. Gráfica 6. Dados estos resultados, la estimación del tamaño de partícula mediante el análisis PDF es más confiable la determinada por la fase simetrizada, resultando con un tamaño de partícula de 36.06 nm, mientras que el tamaño de partícula para la fase reportada es de 64.04 nm.

En la Gráfica 8, se aprecia la función $G(r)$ para la muestra G – odb. La función experimental no se ajusta a los primeros máximos calculados, reflejando diversas

probabilidades de vecindades, pero la función aparenta ser más acertada para valores más grandes de r . Los valores que separan los máximos de la función en este intervalo oscilan en 3.42 – 3.58 Å, lo que podría asociarse con la distancia interlaminar, y comportarse de manera escalonada al censar las vecindades de las láminas adyacentes. Los parámetros que se lograron ajustar fueron; parámetros reticulares, amortiguamiento térmico, posiciones y ocupaciones atómicas. Al buscar el ajuste para el tamaño de partícula, se obtenían valores muy altos (>1000 Å), incongruentes con la sensibilidad de la técnica.

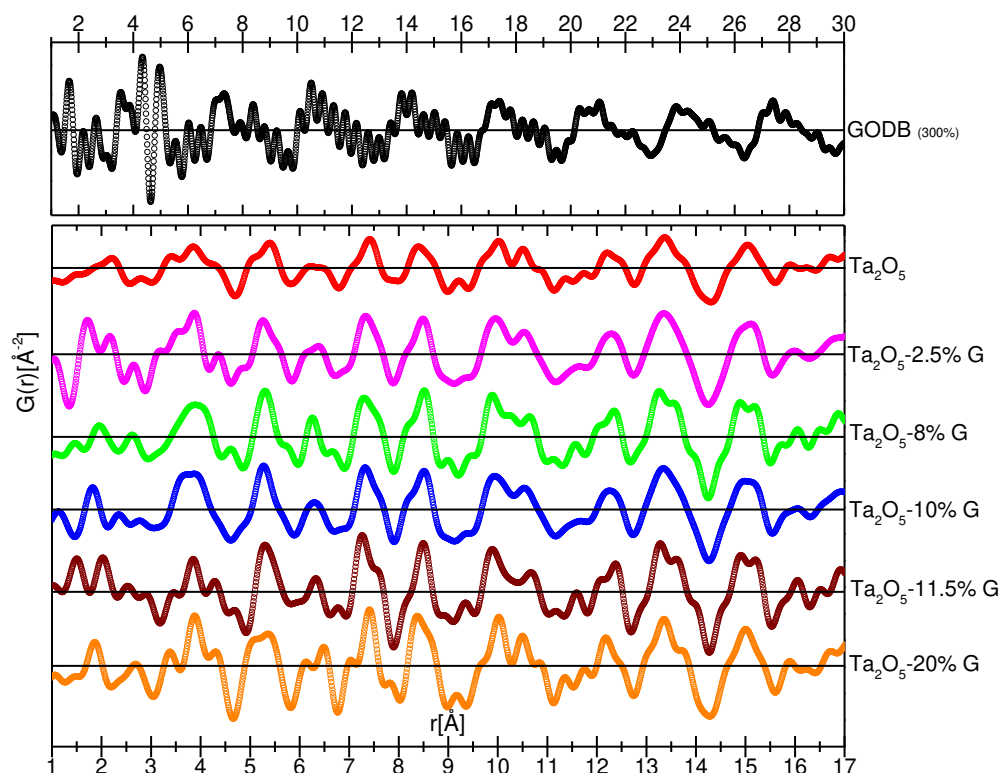


Gráfica 8. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra G – odb.

Al tener parámetros de bondad de los ajustes elevados para los criterios típicos de ajuste, se puede atribuir a que las condiciones técnicas, no son las adecuadas para el análisis a este material.

Al analizar las funciones $G(r)$ de las muestras acopladas, el ajuste resultó complicado. Gráfica 9. Visualmente se puede apreciar que las funciones $G(r)$ de

cada muestra se comportan sin tendencia alguna en función del porcentaje de acople, a pesar del buen refinamiento de Rietveld del que se partió para obtener cada fondo del patrón de difracción. A valores de $r > 7.5 \text{ \AA}$, las funciones se comportan de manera muy semejante a la función del Ta_2O_5 , como si la función dependiera en esos valores sólo de esta fase.



Gráfica 9. Funciones $G(r)$ y resultados de los análisis PDF de las muestras acopladas, junto con las funciones de Ta_2O_5 y G-odb.

El cálculo se inició proponiendo la fase experimentalmente mayoritaria hasta la convergencia a los parámetros reticulares, amortiguamiento térmico, posiciones atómicas y ocupaciones. Posteriormente, se agregó al ajuste la fase de G – odb, estimando el factor de estructura de la fase en función del factor de la fase mayoritaria. Sólo se lograron refinar las posiciones atómicas y los parámetros de amortiguamiento térmicos de esta fase, simultáneamente con los parámetros ya mencionados de la fase mayoritaria. El tamaño de partícula sólo se estimó para la

fase mayoritaria, dando como resultado valores sin tendencia alguna al tener como referencia los parámetros de bondad, que, sin ser ideales, se mantenían dentro de cierto intervalo de valores aceptables.

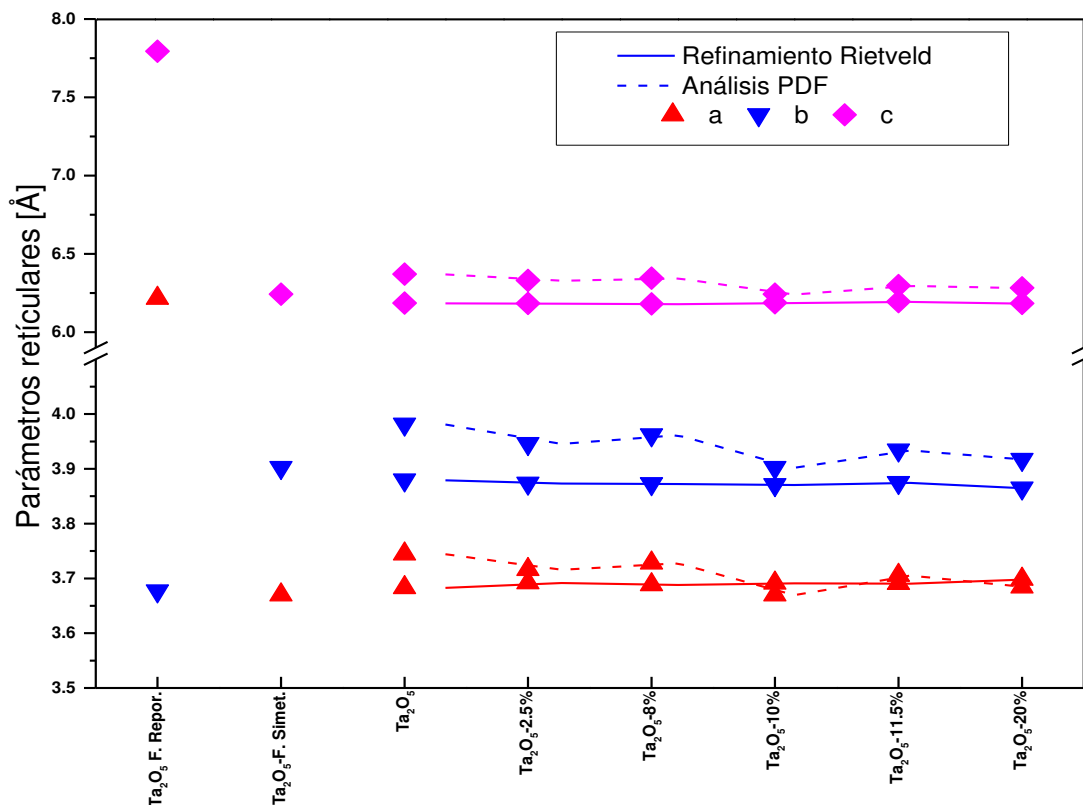
4.4.4. Análisis estructural

Comparando los ajustes estructurales realizados al sistema $Ta_2O_5 - G$, considerando las muestras acopladas y las fases individuales de los componentes, se puede afirmar que se tiene una mezcla de dos fases cristalinas, donde la fase mayoritaria es de tamaños manométricos (<100 nm). La mezcla de fases se puede detectar en el patrón de difracción, ya que la señal característica de la fase $G - odb$, es apreciable en los patrones de los acoples, como función del porcentaje de acople. Cabe mencionar, el hecho de que, por refinamiento de Rietveld sobre los patrones de los acoples, sólo fue posible refinar con la fase de Ta_2O_5 , mientras que por PDF fue posible agregar la fase de $G - odb$ al análisis. PDF al ser una técnica en la que su sensibilidad se compone de más factores como la dispersión elástica coherente e incoherente e inelástica coherente, se reflejó en la diferencia de las funciones $G(r)$ de los acoples, en comparación de la ligera diferencia que se aprecia en los patrones de difracción.

Si bien PDF no logra definir de manera contundente el análisis estructural para este trabajo, sí logra ser una herramienta muy útil, que llega a la congruencia en los valores de los parámetros ajustados con los refinados por Rietveld.

En la Tabla 6, se enlistan algunos de los resultados obtenidos en todo el análisis estructural, así como Gráfica 10, que muestran la congruencia de los parámetros reticulares de la celda cristalina de Ta_2O_5 como fase aislada y como fase dentro del sistema acoplado.

En el anexo correspondiente, se muestran los patrones de difracción obtenidos para este trabajo, así como las funciones $G(r)$ de cada muestra.



Gráfica 10. Comparación de los parámetros reticulares obtenidos por el refinamiento Rietveld y el análisis PDF.

4.5. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se obtuvieron micrografías electrónicas de barrido para comprobar la morfología del Ta₂O₅ y de la muestra acoplada Ta₂O₅ – 10% G.

Al tener una estimación del tamaño de las partículas de las que está compuesto el Ta₂O₅, se podría corroborar el resultado obtenido en el análisis de estructura local (PDF), esclareciendo la morfología de estas y cómo encajarían en las partículas de G – odb.

Tabla 6. Resultados de la caracterización cristalográfica por refinamiento Rietveld y análisis PDF.

Referencias											
Parámetros reticulares [Å]											
Grupo espacial		a	b	c	Posiciones de interés						
$G - odb$	Fmmm (69)	2.456	4.254	6.7							
Ta_2O_5	Pccm (49)	6.217	3.677	7.794	$O_2x= 0.319$	$O_2y= -0.002$					
	Pmmm (47)	3.6699	3.9024	6.242	$O_2z= 0.819$	$O_3z= 0.819$					

Experimentales												
	Metodología de ajuste	Parámetros de bondad		Parámetros refinados	Diámetro de partícula (Ta_2O_5)	Fracción Masa		Parámetros reticulares [Å]				
		RWP	χ^2			Ta_2O_5	$G - odb$	a	b	c	Posiciones de interés	
$G - odb$	Rietveld	2.716	1.75	55			1	2.355376	2.355376	6.712564		
	PDF	63.9823	130.415	26	>100 ($G - odb$)		1	2.46101	2.46101	6.71623	Posiciones de interés	
Ta_2O_5 -Referencia	Rietveld	6.93	10.09	41		1		6.242	3.6699	7.8048	Posición en Z	
	PDF	38.3413	20.7083	48	64.0445	1		6.18804	3.67889	7.76157	O_2	O_3
Ta_2O_5 -Simetrizada	Rietveld	4.036	1.85	51		1		3.7447	3.98157	6.3703	0.81948	0.18052
	PDF	38.3413	20.7083	43	36.0656	1		3.68344	3.87951	6.18537	0.818825	0.182809
Ta_2O_5 -2.5% G	Rietveld	4.275	2.02	52		1		3.71645	3.9462	6.3302	--	--
	PDF	42.579	57.3414	47	26.8783	0.76337	0.23663	3.69212	3.87377	6.1832	0.824573	0.175427
Ta_2O_5 -8% G	Rietveld	4.267	1.85	52		1		3.72828	3.96212	6.34496	0.81129	0.18871
	PDF	41.1462	59.2421	66	27.9133	0.685844	0.314156	3.68871	3.87284	6.18036	0.823841	0.176149
Ta_2O_5 -10% G	Rietveld	4.425	2.08	44		1		3.6699	3.9024	6.242	--	--
	PDF	36.2635	39.4655	66	60.111	0.558072	0.441928	3.69167	3.87096	6.18775	--	--
Ta_2O_5 -11.5% G	Rietveld	2.12	1.44	55		1		3.7057	3.93415	6.2976	0.83605	0.17057
	PDF	54.7106	107.475	90	40.4814	0.906294	0.0937063	3.69109	3.87493	6.19525	--	--
Ta_2O_5 -20% G	Rietveld	2.29	1.15	51		1		3.68443	3.91699	6.28282	--	--
	PDF	50.886	94.1554	90	>100	0.438708	0.561292	3.6986	3.865	6.18304	0.79912	0.20088

La figura 20, que muestra la micrografía de Ta_2O_5 , se puede apreciar que la distribución de tamaño de la muestra es bastante heterogénea, pero no mayor a 100 nm. Sin hacer un estudio cuantitativo al tamaño de partícula, visualmente se puede determinar que, en promedio, las partículas son de 40-50 nm, de forma esféricas y que se aglomeran dejando poros entre ellas. Esto se había determinado mediante el resultado de la isoterma BET realizada a esta muestra, definiéndolo como un material mesoporoso intergranular con un área superficial considerable (cuando se compara con el procedimiento habitual de ruta de sólidos)

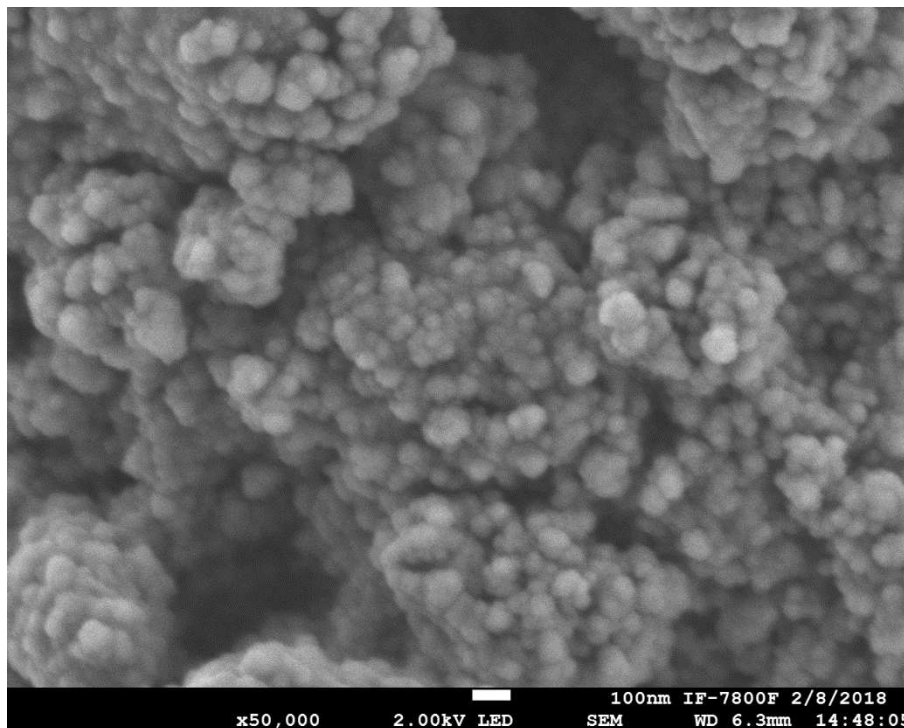
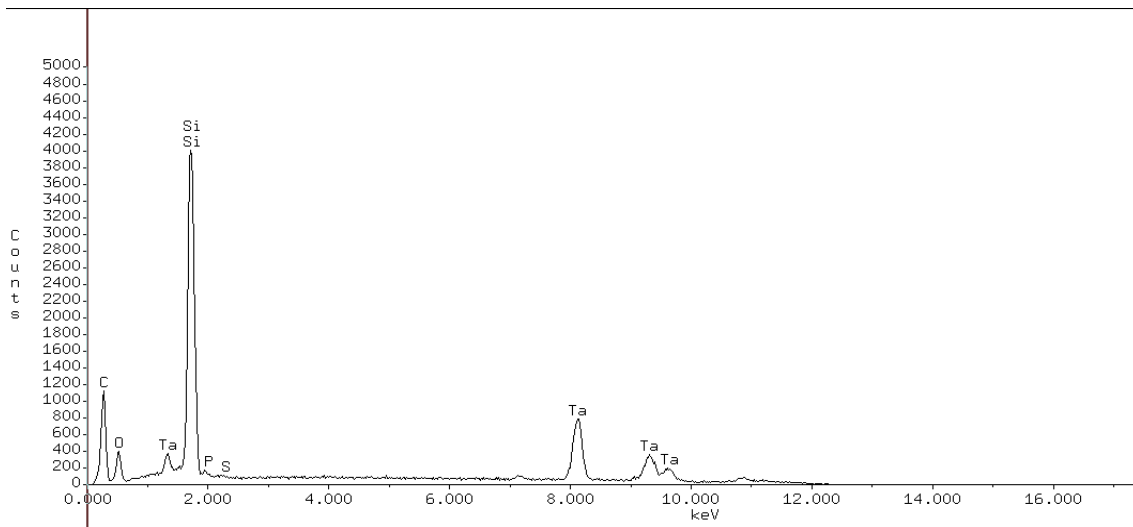


Figura 20. Micrografía de Ta_2O_5 .

Se intentó realizar el estudio de espectrometría electrónica (EDS, por sus siglas en inglés, Energy Dispersion Spectrometry X-ray), pero las señales características k del tántalo se acercan en el desplazamiento en energía a la señal k del silicio, como se ve en la Gráfica 11. Espectro EDS de |

El estudio morfológico de la muestra acoplada al 10% (Ta_2O_5 – 10% G), se realizó a dos zonas de gran interés al trabajo. Figura 21. La zona marcada como el “Spectrum 1” se muestra con mayor resolución en la Figura 21.



Gráfica 11. Espectro EDS de Ta_2O_5 . La segunda señal de tántalo que se indica en el espectro, está mal asignada, ya que la señal k de Ta y Si, se encuentran muy cercanas en desplazamiento de energía.

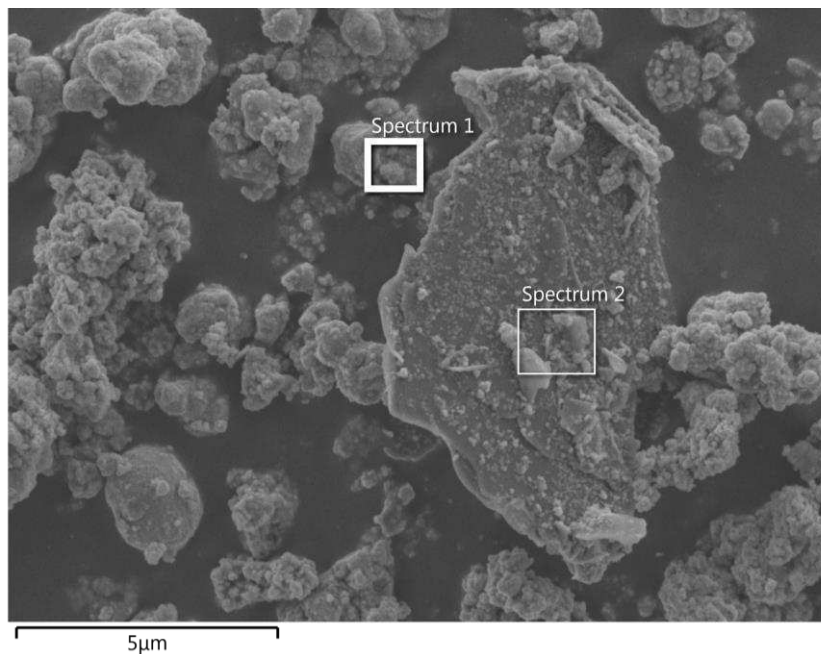


Figura 21. Micrografía del acople Ta_2O_5 – 10% G

Con la Figura 22, se puede observar la eficiencia del acople, ya que las partículas de Ta_2O_5 con mayor contraste en la imagen, rodean la superficie de una partícula

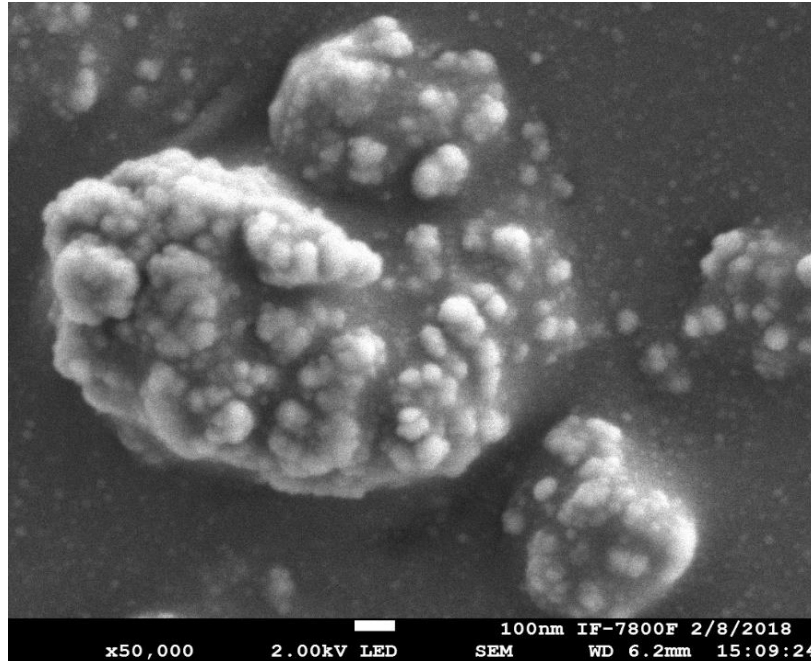


Figura 22. Micrografía del acople Ta₂O₅ – 10% G con mayor resolución.

de G – odb, aglomerándose en gran parte de la superficie expuesta de ésta. A la derecha, en la parte inferior, se aprecia una partícula de menor tamaño y de poco contraste, cubierta de igual forma por partículas más pequeñas, pero con contraste más tenue en comparación con la partícula del lado izquierdo. Tabla 7. Figura 23. Gráfica 12. Espectro EDS de Ta₂O₅ – 10% G.

Tabla 7. Resultados EDS de la muestra Ta₂O₅ – 10% G.

Elemento	Tipo de línea	Concentración aparente	Valor <i>k</i>	% Peso	% Peso σ	% Atómico
C	Serie <i>k</i>	1.67	0.01672	34.59	0.34	70.28
O	Serie <i>k</i>	1.59	0.00535	15.04	0.25	22.93
Ta	Serie <i>m</i>	5.76	0.05762	50.37	0.34	6.79
Total:				100.00		100.00

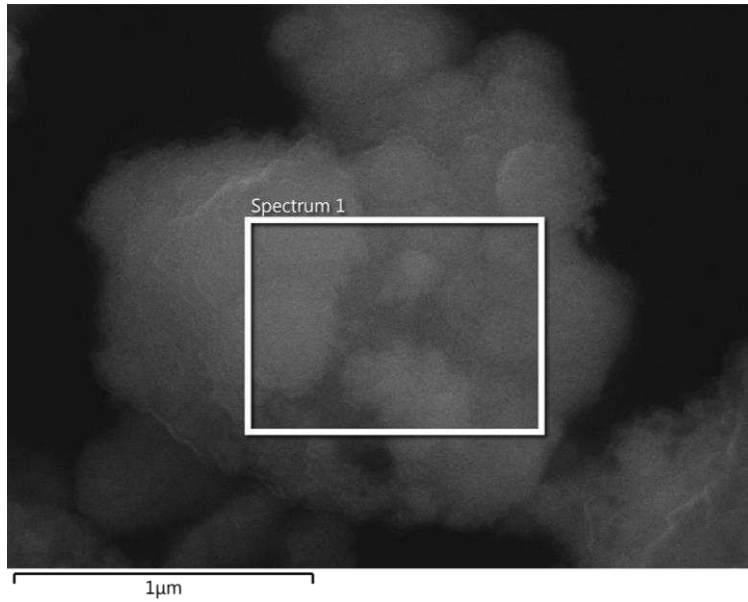
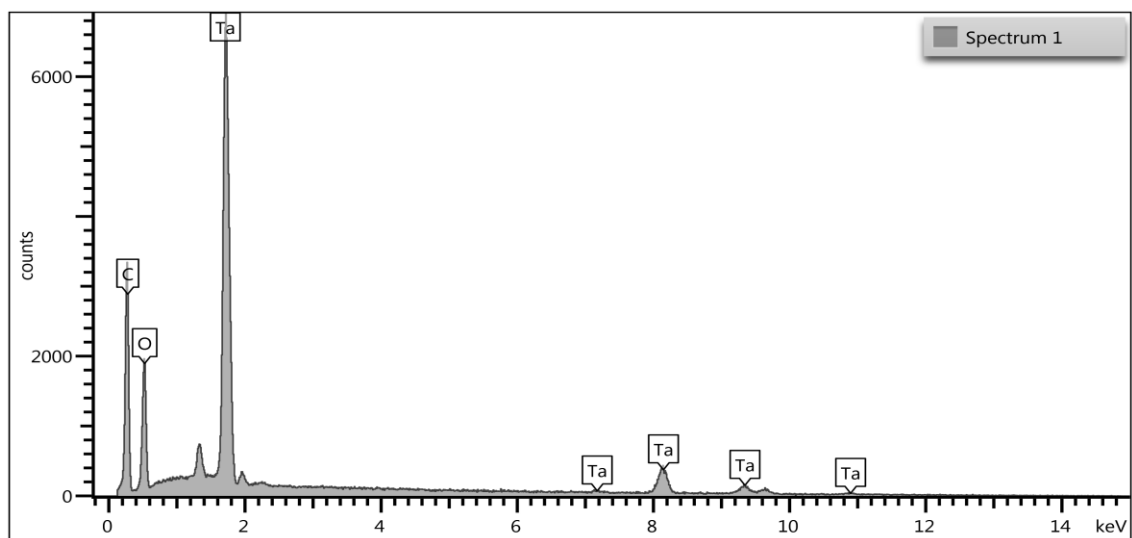
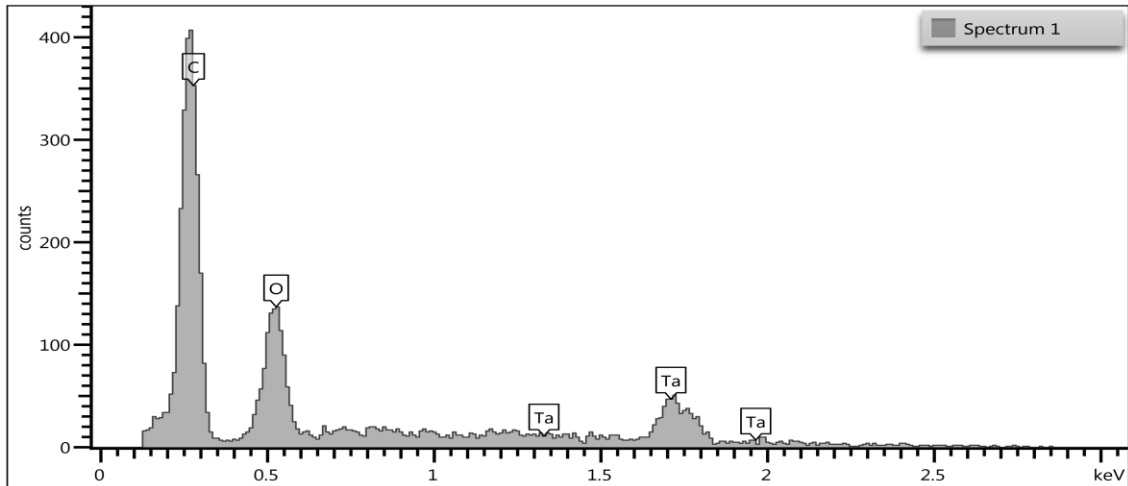


Figura 23. Micrografía tomada en el análisis EDS de Ta₂O₅ – 10% G.



Gráfica 12. Espectro EDS de Ta₂O₅ – 10% G.



Gráfica 13. Espectro EDS de “spectrum 2”, La mayor composición aparente es G-odb.

La zona señalada como “Spectrum 2” en la Figura 21, sin tomar una micrografía de mayor resolución de esa zona y sólo contando con el análisis EDS. En la Figura 21 se puede apreciar que la zona está enfocada al centro de una partícula micrométrica decorada con partículas mucho más pequeñas. El análisis EDS muestra que la composición mayoritaria en esta zona es de carbono y con menor composición tántalo y oxígeno. El G – odb, se exfolia con gran distribución de tamaño de partícula, donde es posible, que no se logre acoplar eficientemente las partículas más pequeñas de Ta_2O_5 , ofreciendo un menor contacto entre toda la fase.

En el anexo correspondiente se presentan más micrografías de estas muestras.

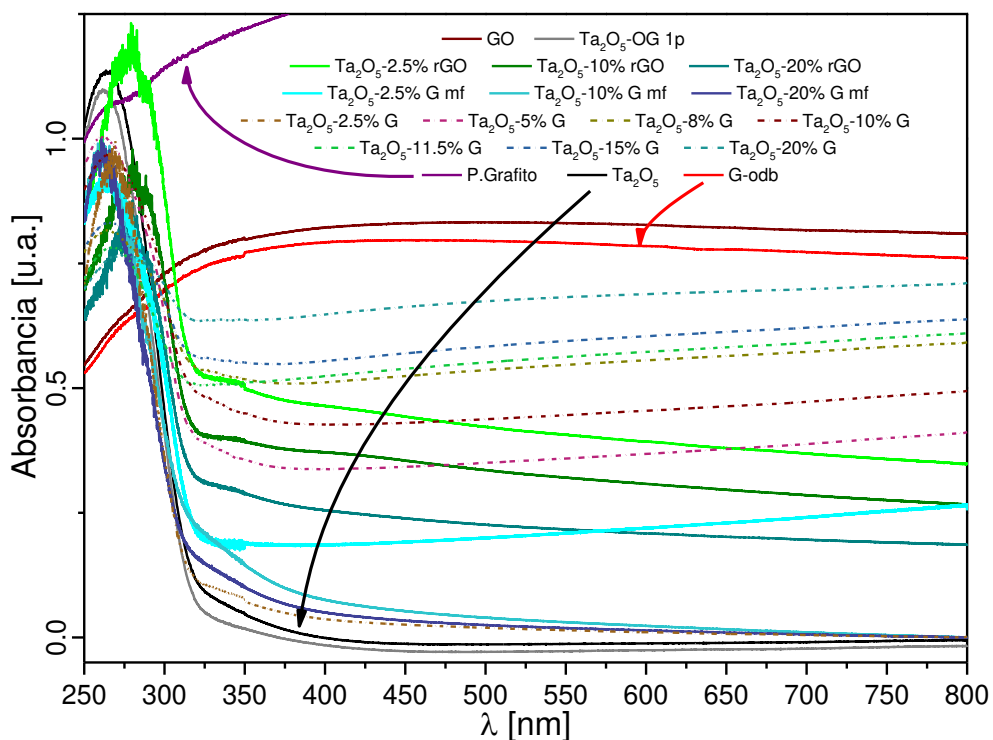
4.6. Caracterización espectroscópica

4.6.1. Espectroscopia de reflectancia difusa

Los espectros de reflectancia difusa se determinaron como se indicó en el apartado del desarrollo experimental. Cabe mencionar que la determinación experimental de la brecha óptica a partir de la absorción de radiación electromagnética incidente a un material, se vale de una recta de regresión, haciendo de esta técnica dependiente de la estadística durante la recolección de los datos. La metodología

técnica del equipo se propuso de acuerdo con lo anterior, el menor tiempo de integración y la menor velocidad de barrido de longitud de onda posible.

Durante los estudios de espectroscopia de reflectancia difusa, la lectura que se realizó fue sobre la medición de la absorbancia; posteriormente el software del equipo proporcionó la función $F(R)$, ver la Gráfica 14.



Gráfica 14. Espectros de absorbancia para todas las muestras del proyecto.

Tanto el espectro de Ta_2O_5 , como el espectro de cada acople, presentan un máximo de absorción entre 250 nm y 300 nm. Se observa, además, que los espectros con las líneas punteadas, correspondientes a la series de acoples con G – odb (2.5%, 5%, 8%, 10%, 11.5%, 15% y 20%), no siguen la tendencia marcada por el resto de los espectros, presentando mayor absorbancia y un aumento gradual conforme se incrementa el porcentaje de G – odb en el acople, más aún, mantienen el máximo de absorbancia en el intervalo ya mencionado.

Por medio de un análisis visual, se puede obtener cualitativamente el indicio de la modificación de la brecha óptica que sufre el Ta_2O_5 al agregarle $G - \text{odb}$. Al observar los espectros de absorbancia, la alteración de la pendiente que perfila al máximo de absorción o al cambio en la posición de éste. Tomando una muestra como referencia, daría indicios del comportamiento del coeficiente de absorción α . La muestra de referencia para este trabajo es Ta_2O_5 , siendo el objetivo fundamental de este trabajo, la modificación de su brecha óptica a menor energía, modulado por el acercamiento con un agente sensibilizador ($G - \text{odb}$), que permita la fotogeneración de e^- excitados con absorción de menor energía que la necesaria de para fotoexcitar los propios del semiconductor en la generación del par $h^+ - e^-$.

Experimentalmente, la determinación de la brecha óptica de los semiconductores mediante experimentos espectroscópicos y el análisis de Kubelka – Munk con el análisis de las gráficas de Tauc, requiere el conocimiento del tipo de transición electrónica que presentaría el semiconductor, directa o indirecta. Para conocer qué tipo de transición electrónica sufre el Ta_2O_5 , es necesario conocer su estructura de bandas. Mediante el potencial Becke-Jhonson modificado, aplicado a la estructura simetrizada, se obtuvo una gráfica de bandas como representación de la variación de energía en función del vector de onda k a lo largo de trayectorias espaciales dentro de la primera zona de Brillouin. Figura 24. Debido a la gran cantidad de orbitales que se traslapan, estas bandas son prácticamente continuas y existe una banda por cada orbital, donde el ancho de la banda está determinado por la magnitud del traslape de orbitales que se producen en una dirección determinada y la ausencia de bandas en una región energética indica la inexistencia de estados permitidos de los orbitales traslapados. Esta región de estados prohibidos (bandgap) para el Ta_2O_5 de grupo espacial Pmmm, tiene una separación interbandas de 3.66 eV, considerando el máximo energético de la BV y el mínimo energético de la BC. Al no coincidir estos estados en el mismo valor del vector k , resulta una transición indirecta entre la BV y BC.

Ciertamente, es difícil determinar con exactitud, si las transiciones son permitidas o prohibidas. Al considerar lo propuesto por Velasco,⁹ la estructura de bandas del

Ta₂O₅, tiene bandas dependientes de las interacciones de orbitales s, p y d, por lo que este semiconductor presentaría una transición electrónica indirecta prohibida. Para fines de no profundizar en el término, para este trabajo se desarrollaron los dos transiciones, indirectas permitas e indirectas prohibidas.

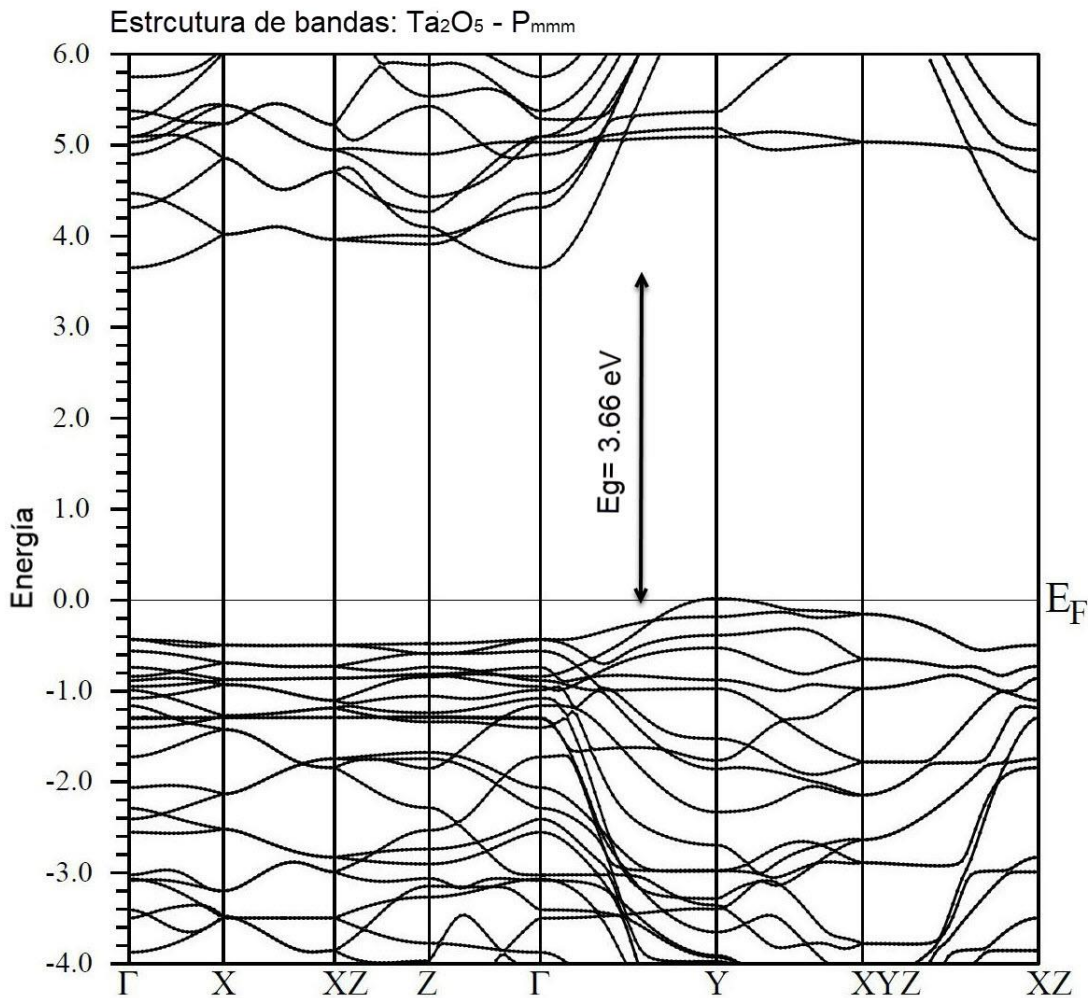


Figura 24. Estructura de bandas para Ta₂O₅ con grupo espacial Pmmm.

Mediante el análisis de las gráficas de Tauc, al realizar la regresión lineal en la que involucra la energía incidente mínima sobre el material, para que un electrón de la BV fotoexcitado pase a la BC ($h\nu$), el tipo de transición electrónica que presenta dicho semiconductor (n) y el coeficiente de absorción del material dependiente de la longitud de onda incidente ($\alpha(\nu) = F(R_{\infty})$, función de KM), se consideró el mejor

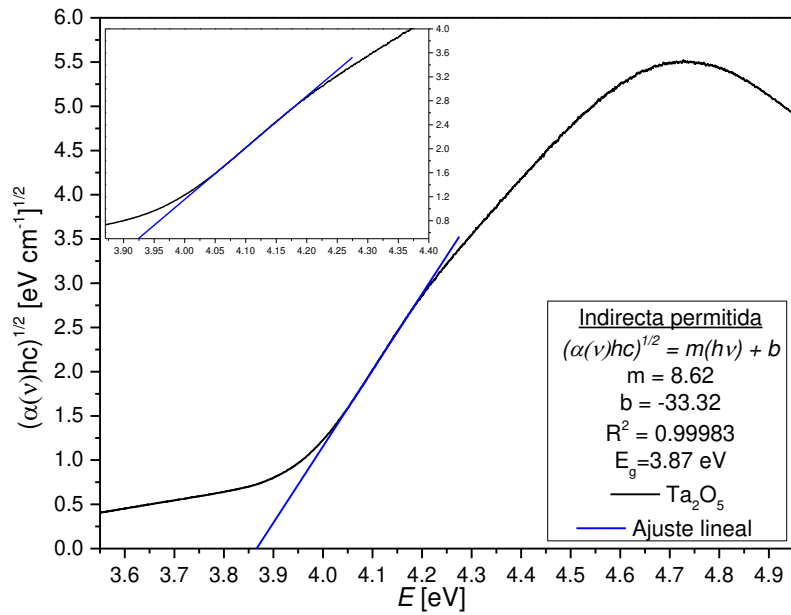
ajuste lineal (R^2) con la mayor cantidad de datos posibles para la estimación del valor de brecha óptico.

El Ta_2O_5 presenta un ancho de brecha de 3.87 eV y 3.75 eV para transición indirecta permitida e indirecta prohibida respectivamente. Gráfica 15 y 16. Estos valores se encuentran dentro del intervalo reportado para el Ta_2O_5 . A su vez, son ligeramente mayores que el valor calculado computacionalmente para la fase Pmmm.

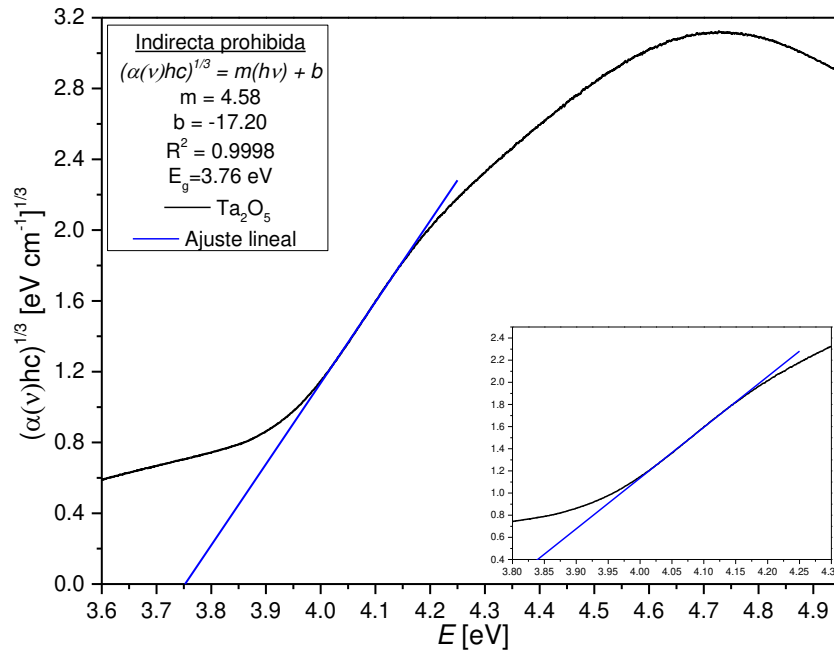
Para tener más puntos de comparación para este semiconductor respecto a su brecha prohibida, se caracterizó de igual forma una muestra de Ta_2O_5 comercial (Sigma-Aldrich, 99.99%, $<20 \mu m$), obteniendo un valor de brecha de 3.89 eV para transición indirecta permitida y 3.81142 eV para transición indirecta prohibida. Valores que concuerdan con intervalo valores reportados para este óxido en la literatura.²³

En comparación con el Ta_2O_5 sintetizado, estos valores son mayores a causa de la ruta de síntesis propuesta para el trabajo. El Ta_2O_5 en la mayoría de los casos, es sintetizado por métodos convencionales, mientras que para este trabajo fue sintetizado por una ruta solvotermal, por los estudios de caracterización estructural Rietveld, PDF, microscopia electrónica SEM e isothermas BET, el tamaño de partícula en este sistema es menor al tamaño de partícula que se obtiene por métodos convencionales, lo que otorga diferente comportamiento óptico con respecto al que se tiene en un sistema que se encuentra en partículas de mayor ordenamiento cristalino (bulto) o partículas de dimensiones más confinadas, acortando el orden cristalino a escalas manométricas.

De acuerdo con la teoría,⁴⁴ no se puede determinar de manera la brecha energética de grafeno, ya que la presencia de los puntos de Dirac sobre los motivos de la celda Wigner-Seitz y las bandas constituidas por los orbitales HOMO–LUMO de los carbonos sp^2 que conforman grafeno, la brecha sería referente a la diferencia energética entre dichos orbitales.



Gráfica 15. Gráfica de Tauc para Ta_2O_5 con transición indirecta permitida.

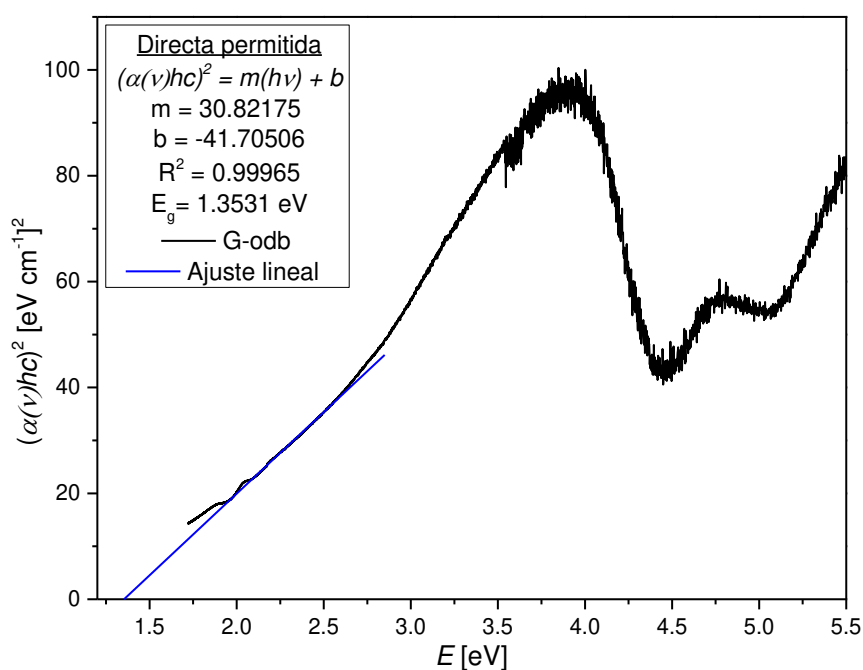


Gráfica 16. Gráfica de Tauc para Ta_2O_5 con transición indirecta prohibida.

En este trabajo, al considerar la celda propuesta con el mejor ajuste en el refinamiento estructural de G – odb, deriva de una estructura tipo grafito ABA. Se

estimó la brecha óptica de éste como grafito, con transición directa permitida, al estar influenciada sólo por orbitales s y p . El resultado obtenido, de acuerdo al espectro de absorbancia, la teoría de Kubelka-Munk y el análisis de la gráfica de Tauc, es de 1.35 eV. Gráfica 17.

La determinación del valor de brecha de G – odb, permitió saber hasta qué valor se podría abatir la brecha óptica del Ta_2O_5 al fotosensibilizarlo, siendo el valor límite el de la brecha óptica de G – odb.

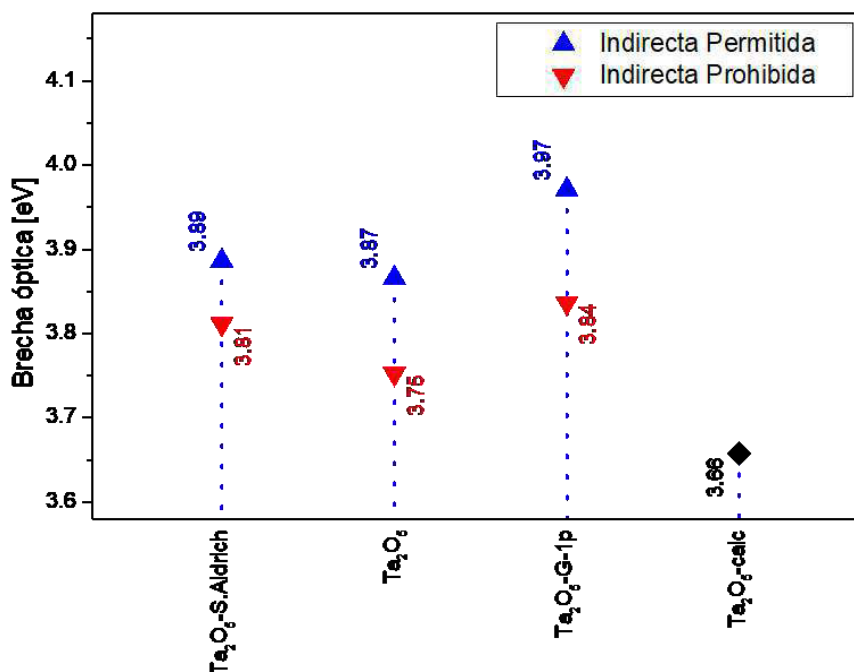


Gráfica 17. Grafica de Tauc para la muestra G-odb, con transición directa permitida

Durante la misma sesión de este análisis, se trató de determinar la brecha energética a las muestras GO, PG y rGO siguiendo la propuesta anterior, pero el cálculo dio como resultado valores sin sentido físico al ser negativos.

La modulación del ancho de banda prohibida de este semiconductor por el acoplamiento con un agente sensibilizador (G – odb) se enfocó en el grado de contacto de los componentes.

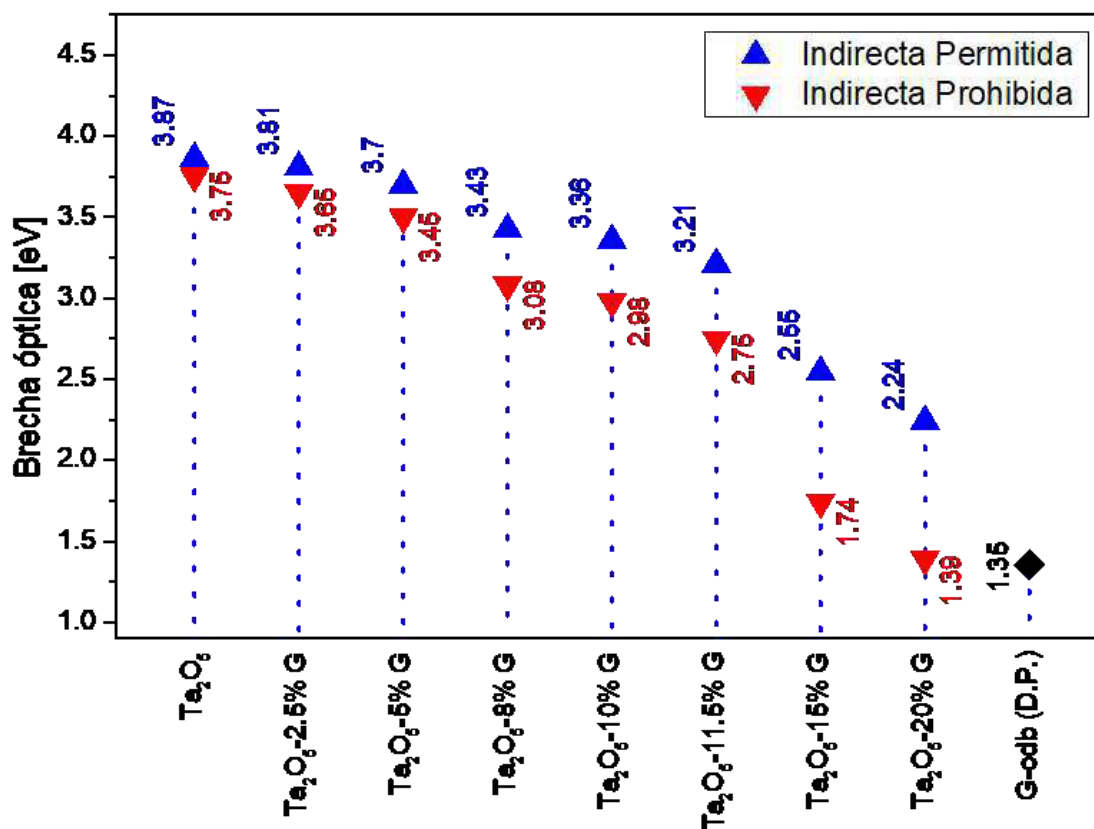
Como un acercamiento máximo, se planteó la muestra $Ta_2O_5 - G - 1p$, para la cual solo se sintetizó en 10% G/Ta_2O_5 , siendo el porcentaje que presentó mayor actividad en trabajos previos.⁷⁹ La estimación del valor de la brecha de esta muestra resultó con valores mayores a los del Ta_2O_5 comercial y el sintetizado. Dichos valores se muestran en la Gráfica 18. Es de suponer que al incorporar el $G - odb$ a la síntesis del Ta_2O_5 , éste desempeña el papel de un templete más al óxido, donde las partículas del óxido tras el proceso de pirólisis y calcinación, $G - odb$ se descompone, quedando separadas a mayor distancia las partículas del óxido, mostrando un comportamiento óptico determinado por un menor tamaño de partícula o menor orden cristalino.⁹² Sin realizar estudios cuantitativos del tamaño de partícula o caracterización estructural, el aspecto físico de esta muestra, aparenta ser un polvo escasamente denso, y al no presentar estrechamiento en el ancho de banda o alguna actividad relevante a los fines de este proyecto, se



Gráfica 18. Brecha óptica experimental determinado mediante las gráficas de $Tauc$ para transiciones indirectas permitidas e indirectas prohibidas de las muestras: Ta_2O_5 -S.Aldrich, Ta_2O_5 -, Ta_2O_5 -G-1p junto con el valor de la brecha determinado mediante cálculos computacionales Ta_2O_5 -calc.

descartó como un sistema eficiente al acople, limitando su caracterización en el presente estudio.

En el acoplamiento de Ta_2O_5 con G – odb por dispersión ultrasónica, se logró la modificación de la brecha óptica de Ta_2O_5 , estrechando más esta brecha conforme se adicionó el agente sensibilizador. En la Gráfica 19 se puede apreciar el mismo comportamiento en la estimación de la brecha óptica para ambos tipos de transiciones (indirectas permitidas e indirectas prohibidas). A mayor porcentaje de G – odb, se abate el valor de la brecha de Ta_2O_5 , siendo más apreciables esta disminución en transiciones indirectas prohibidas.



Gráfica 19. Brecha óptica experimental determinado mediante las gráficas de Tauc para transiciones indirectas permitidas e indirectas prohibidas de las muestras Ta_2O_5 , series de acople por ultrasonido, y G-odb en transición directa permitida.

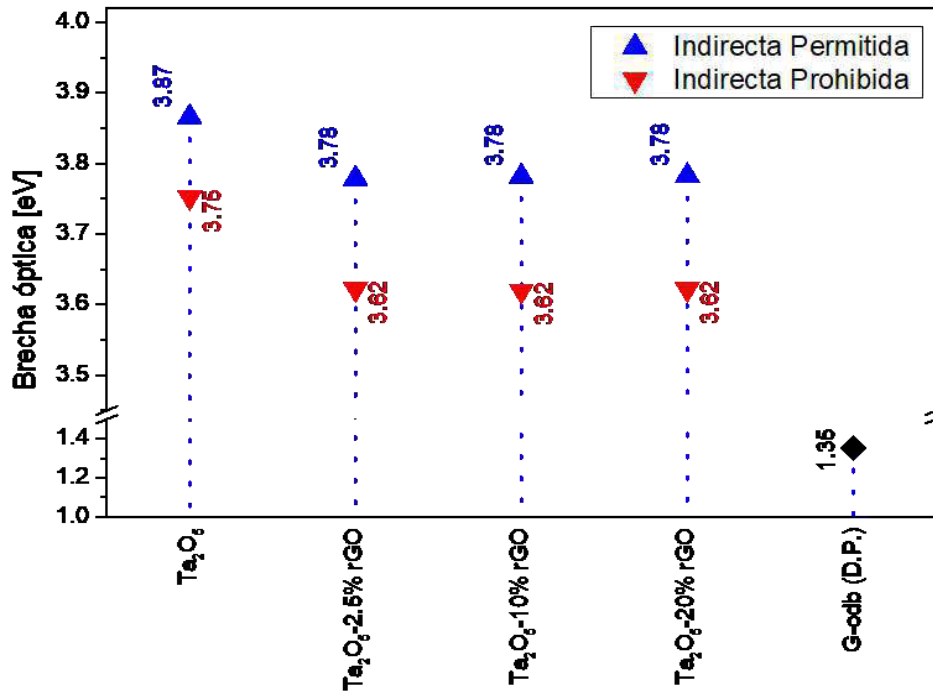
Al tener el mayor porcentaje de acople en la muestra $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 20\% \text{G}$, el valor de la brecha se acerca al valor del $\text{G} - \text{odb}$. Esto podría indicar que el acople se satura respecto a la superficie de contacto entre las partículas de los componentes. Visualmente, esta acople mantiene la mayor tonalidad de grises de la serie, aún más, persiste el color blanco de las partículas de Ta_2O_5 . Por esto se podría suponer, al aumentar los porcentajes de acople en la serie, que no se podrían obtener valores de brecha por debajo del valor de $\text{G} - \text{odb}$. El caso contrario, se puede apreciar en la muestra de menor porcentaje de acople ($\text{Ta}_2\text{O}_5 - 2.5\% \text{G}$), el valor de la brecha óptica no es abatido significativamente, y éste se va estrechando gradualmente hasta el porcentaje de acople 11.5%, donde el valor del ancho de banda prohibida es cercano a 3.2 eV y 2.7 eV, para transiciones indirectas permitidas e indirectas prohibidas, respectivamente. Después de este porcentaje, las siguientes muestras rompen esta tendencia “lineal” y el valor es abatido drásticamente en ~ 0.7 eV y ~ 1 eV.

Para comprobar que la presencia de $\text{G} - \text{odb}$ acoplado por dispersión ultrasónica al Ta_2O_5 es efectiva en la modulación de la brecha óptica, se propusieron otras dos técnicas de acercamiento con diferente grado de estímulo.

La primera, al ser de las técnicas más utilizadas (de acuerdo a la literatura)^{48,93-99} en el empleo de grafeno a sistemas conjugados, como óxido de grafeno (GO) y su posterior reducción a óxido de grafeno reducido (rGO). Se propuso buscar un acercamiento con estos componentes con la finalidad de aprovechar las ventajas conocidas.

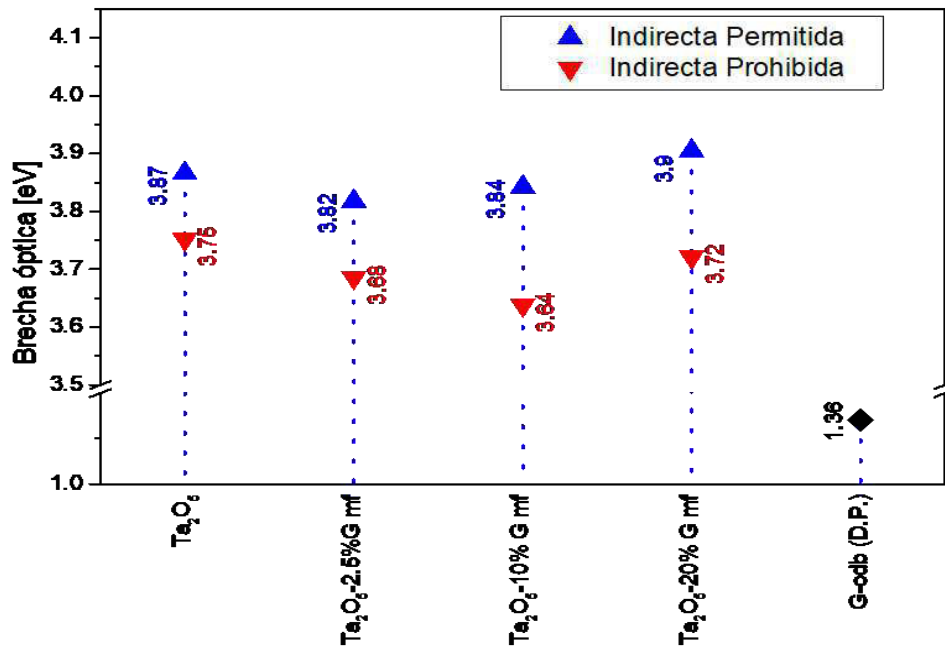
Se dispersó Ta_2O_5 y GO, con la posterior reducción de GO con un agente reductor más amigable que los convencionales utilizados en este tratamiento y que no persistiera dentro del polvo después de ser secado, afectando a los fines de este acoplamiento. El estudio espectroscópico para la determinación de la modulación de la brecha óptica con rGO, arrojó resultados sin implicación relevante en el valor de la brecha del Ta_2O_5 . Este disminuye ~ 0.11 eV para ambas transiciones, siendo insignificante la modificación conforme aumenta el porcentaje de grafeno, Esto

implica que se pudo haber llevado acabo la reducción del óxido de grafeno dentro del sistema apartado del Ta_2O_5 , sin formar algún acercamiento que llevara al sistema acoplado. Gráfica 20.



Gráfica 20. Brecha óptica experimental determinado mediante las gráficas de $Tauc$ para transiciones indirectas permitidas e indirectas prohibidas de las muestras: Ta_2O_5 , serie de acople con rGO y G-odb en transición directa permitida.

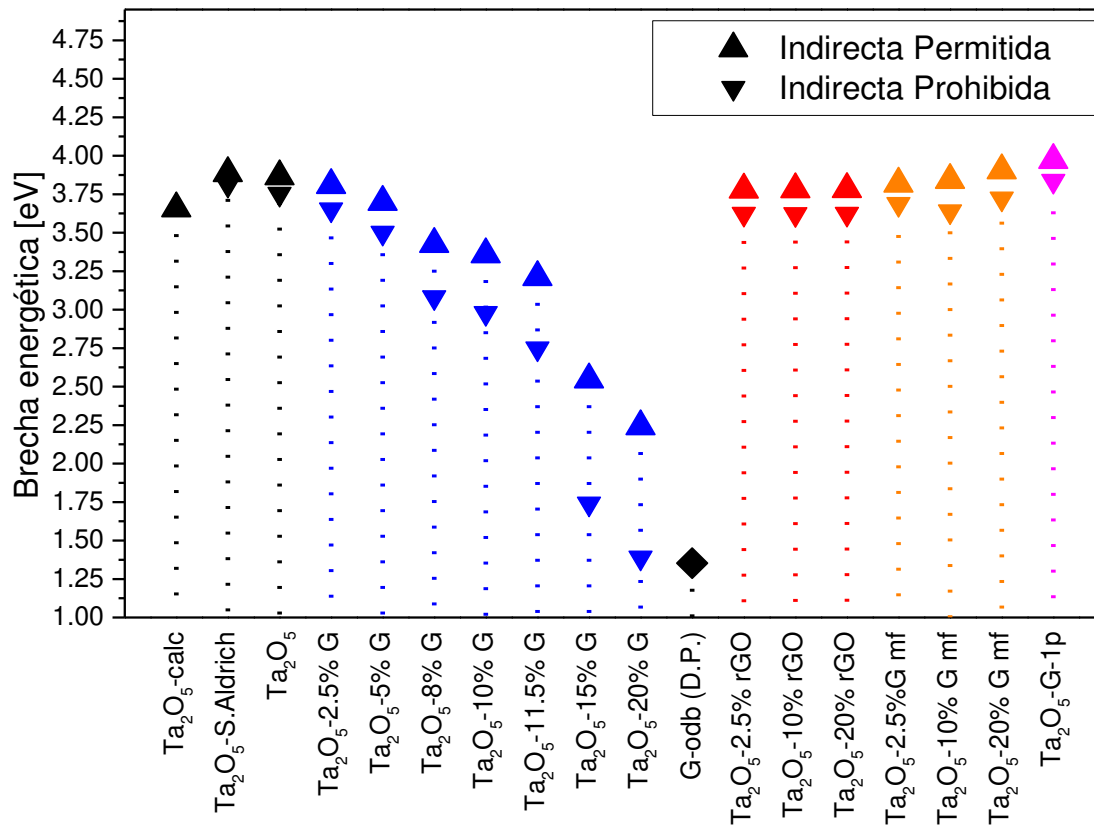
La discusión anterior se puede sustentar con la segunda técnica propuesta para el acople. La mezcla física fue propuesta para observar la presencia que tenían los componentes al no sufrir estímulo químico y sólo una ligera incorporación física en el acercamiento. La afectación a la brecha óptica del Ta_2O_5 es irrelevante conforme se adicione G – odb a la mezcla física. Gráfica 21.



Gráfica 21. Brecha óptica experimental determinado mediante las gráficas de Tauc para transiciones indirectas permitidas e indirectas prohibidas de las muestras: Ta₂O₅, serie de acople en mezcla física y G-odb en transición directa permitida.

Tanto el acople con rGO, como la mezcla física, muestran que no se logra formar un acercamiento de tal magnitud que afecte el comportamiento óptico del Ta₂O₅, por lo que se tiene mezcla de fases que no son afines a los objetivos de trabajo.

En la Tabla 8 se exponen los valores de la regresión lineal necesarios para la determinación de la brecha óptica del acople de Ta₂O₅ con G – odb para este trabajo, los cuales se presentan gráficamente en la Gráfica 22. Es evidente que el acople por dispersión con grafeno exfoliado covalentemente es efectivo en la modulación del valor de brecha óptica de Ta₂O₅, mientras que las otras técnicas de acople propuestas no causan afectación alguna al comportamiento de la brecha del semiconductor.



Gráfica 22. Conjunto de valores de brecha óptica desarrollo de este trabajo.

En el anexo correspondiente a este apartado, se muestran las gráficas de Tauc utilizadas en la determinación de la brecha óptica en cada muestra.

Tabla 8. Tabla de los valores obtenidos de la regresión lineal necesarios para la determinación de la brecha energética (bandgap E_g) para las muestras de este trabajo.

Ta ₂ O ₅ -calc.	3.65753 eV									
	# datos	R ²	m	b	E _g [eV]	# datos	R ²	m	b	E _g [eV]
G-odb (indirecta permitida)	931	0.99865	30.82	-41.71	1.35					
	Indirectas Permitidas					Indirectas Prohibidas				
Ta ₂ O ₅	851	0.99983	8.62	-33.32	3.87	540	0.9998	4.58	-17.20	3.75
Ta ₂ O ₅ -S.Aldrich	618	0.9995	8.95	-34.77	3.89	896	0.99944	5.36	-20.43	3.81
	Acople con la dispersión de G-odb [% en peso]									
Ta ₂ O ₅ -2.5%G	555	0.9996	8.07	-30.72	3.81	602	0.99937	3.92	-14.31	3.65
Ta ₂ O ₅ -5%G	753	0.99927	5.82	-21.52	3.70	569	0.99935	2.92	-10.23	3.50
Ta ₂ O ₅ -8%G	853	0.99896	3.53	-12.09	3.43	861	0.99885	1.74	-5.37	3.08
Ta ₂ O ₅ -10%G	289	0.99771	2.82	-9.47	3.36	359	0.9989	1.46	-4.33	2.98
Ta ₂ O ₅ -11.5%G	805	0.99791	2.79	-8.95	3.21	853	0.99682	1.35	-3.71	2.75
Ta ₂ O ₅ -15%G	559	0.9889	1.48	-3.77	2.55	740	0.99187	0.74	-1.28	1.74
Ta ₂ O ₅ -20%G	690	0.99389	1.27	-2.84	2.24	661	0.99541	0.65	-0.91	1.39
	Acople por mezcla física de G-odb - Ta₂O₅:									
Ta ₂ O ₅ -2.5%G mf	872	0.99899	5.92	-22.60	3.82	948	0.9983	3.39	-12.49	3.69
Ta ₂ O ₅ -10%G mf	756	0.99184	5.01	-19.23	3.84	1661	0.99423	2.59	-9.43	3.64
Ta ₂ O ₅ -20%G mf	1772	0.9945	5.20	-20.29	3.90	2019	0.99684	2.74	-10.21	3.72
	Acople con rGO [% en peso]									
Ta ₂ O ₅ -2.5% rGO	538	0.99556	9.88	-37.33	3.78	511	0.99606	4.51	-16.34	3.62
Ta ₂ O ₅ -10% rGO	450	0.99349	7.52	-28.44	3.78	548	0.99671	3.72	-13.47	3.62
Ta ₂ O ₅ -20% rGO	711	0.99689	5.92	-22.39	3.78	697	0.99686	3.18	-11.51	3.62
	Acople por un solo paso con G-odb:									
Ta ₂ O ₅ -G-1p	1167	0.9992	8.36	-33.20	3.97	1023	0.99967	4.24	-16.26	3.84

4.6.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una herramienta muy útil para la caracterizar materiales de carbono, así como su evolución cuando es tratado en diferentes sistemas. Para este trabajo, resulta una técnica contundente para describir el comportamiento de G – odb en el sistema acoplado, ya que el Ta₂O₅ no presenta

señales Raman características o tan bien definidas como las señales que presentan los materiales a base de carbono.

Difícilmente se encuentran espectros Raman reportados de materiales que contienen Ta_2O_5 . Como espectro de referencia, y solo para corroborar que no tiene señales que puedan interferir a los espectros de G – odb, se ha utilizado un espectro Raman reportado de Ta_2O_5 comercial (Sigma-Aldrich, 99.99 %, <20 μm) tomado de la página comercial. Figura 25.¹⁰⁰ El espectro presenta una línea base a lo largo del intervalo de frecuencia utilizada, mostrando señales de muy baja intensidad y anchas por debajo de 1000 cm^{-1} .

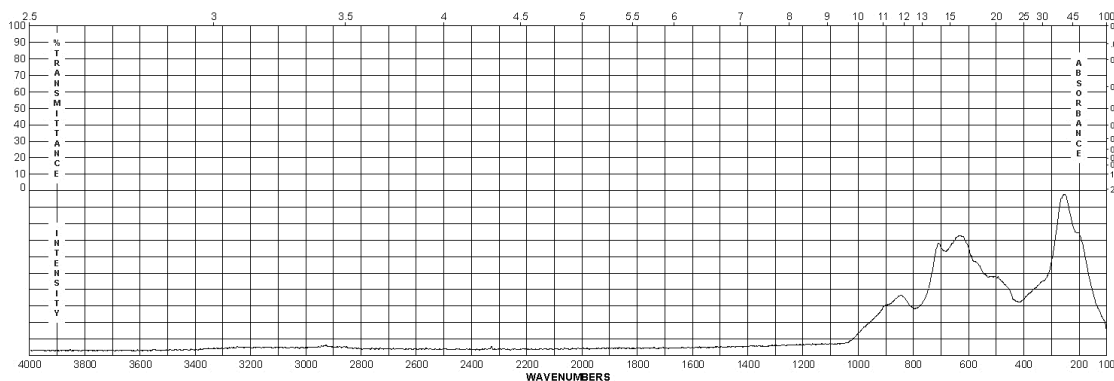
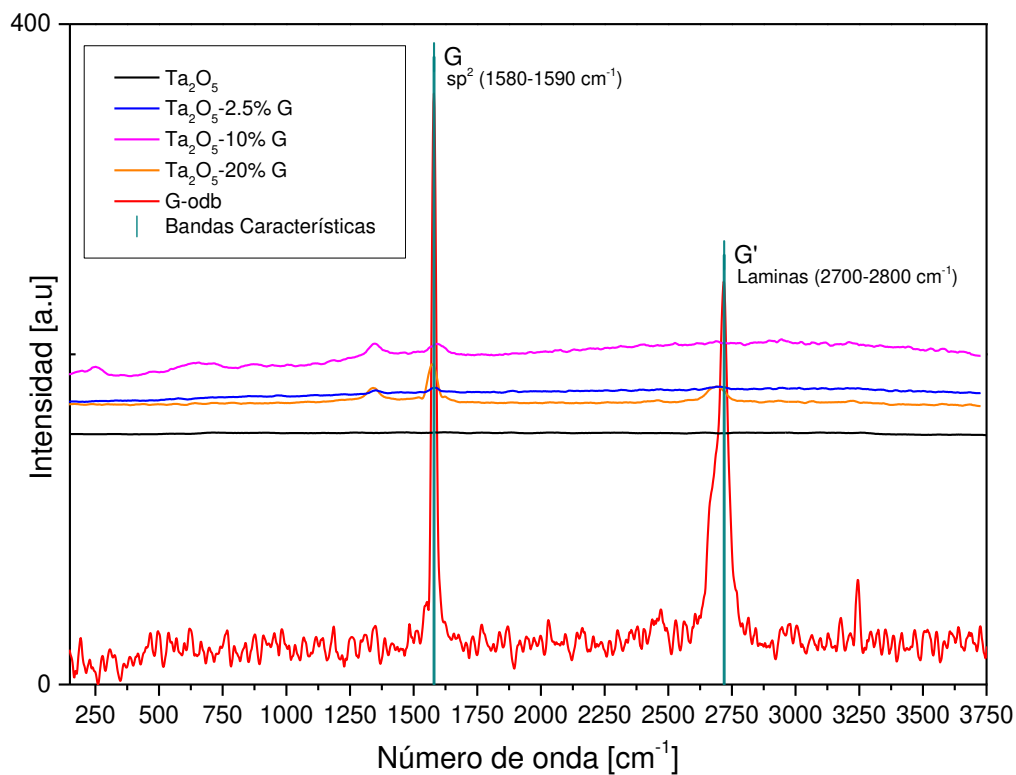


Figura 25. Espectro Raman de referencia de Ta_2O_5 (Sigma-Aldrich).

A diferencia de Ta_2O_5 , G – odb, ésta será la caracterización inmediata, por las señales características de los materiales a base de carbono. Las señales Raman con mayor intensidad en los espectros Raman son denominadas como banda G en $1580 - 1585\text{ cm}^{-1}$, banda D en 1350 cm^{-1} , la banda D' aproximadamente en 1620 cm^{-1} y la banda G' en 2700 cm^{-1} . Si el material de carbono presenta banda G, se puede concluir que ésta forma redes con carbonos con hibridación sp^2 . En contraste, materiales de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 dan espectros con una señal intensa en $1330 - 1335\text{ cm}^{-1}$. Las bandas D y D' son señales que no están presentes en materiales de grafito altamente cristalinos, ya que son consecuencia de defectos en la configuración de la hibridación de los carbonos. La banda G' es una señal que está presente en todos los materiales derivados de la red de grafito

y corresponde al armónico de la banda G presente para materiales sin ningún tipo de desorden, siendo reflejo del apilamiento de las láminas de grafeno. La combinación de la banda G y D, dan señales poco intensas alrededor de 2940 cm^{-1} cuando es inducido por estructuras desordenadas.^{101,102}

En la Gráfica 23. Espectros Raman originales de las muestras G-odb, Ta_2O_5 , $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 2.5\% \text{ G}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 10\% \text{ G}$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 20\% \text{ G}$. se muestran los espectros originales colectados de las muestras: Ta_2O_5 , G – odb, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 2.5\% \text{ G}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 10\% \text{ G}$, y $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 20\% \text{ G}$. Cabe mencionar que primero se determinaron los espectros de los componentes individuales del acople, para después comparar la evolución de las señales que se pudieran presentar en el estudio de los acoples.



Gráfica 23. Espectros Raman originales de las muestras G-odb, Ta_2O_5 , $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 2.5\% \text{ G}$, $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 10\% \text{ G}$ y $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 20\% \text{ G}$.

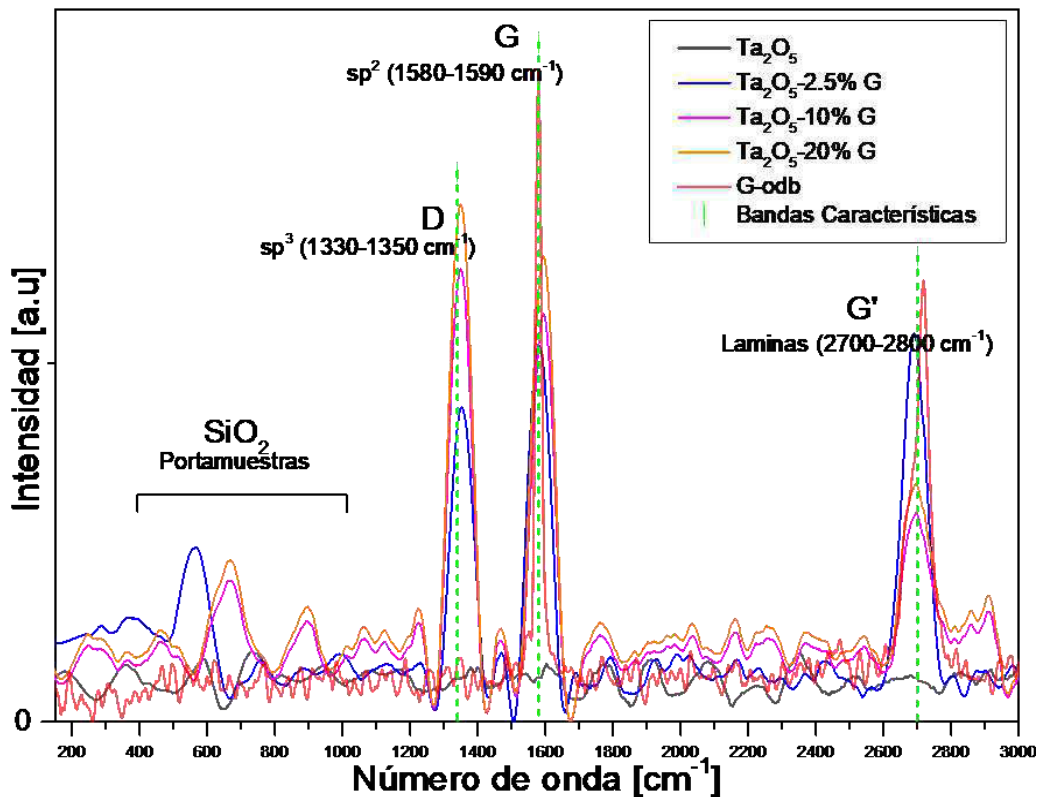
El espectro experimental de Ta_2O_5 no muestra señal alguna que pueda interferir con los espectros de los acoples, comportándose como una línea base de muy baja intensidad, en comparación con los otros espectros y las señales identificadas en el patrón de referencia, no alcanzan a ser apreciables en este espectro.

El espectro de G – odb muestra las banda G y G' de gran intensidad, indicando que se trata de un material gráfitico, con importante contenido laminar de carbonos con hibridación sp^2 . Mediante la paquetería en línea "InstaNano.com"¹⁰³ se intentó estimar el número de láminas apiladas, resultando un cálculo erróneo, ya que los métodos que utiliza el programa considera relaciones de las intensidades que conlleva cocientes indeterminados. Uno de los métodos de cálculo depende de la intensidad de la banda D. El espectro al no presentar la señal correspondiente a la banda D, indica que la exfoliación covalente propuesta para la síntesis de este componente resulta sin la oxidación de los carbonos dentro del G – odb.

La determinación experimental de los espectros de los acoples fue difícil de llevar acabo. Durante las pruebas de determinación de las condiciones técnicas óptimas, los espectros eran inconsistentes. Al mapear la muestra, en algunas zonas presentaban espectros idénticos a los de G – odb, en otras, desplazadas fracciones micrométricas de la inicial, los espectros se mostraban como una línea base, tal como el espectro de Ta_2O_5 .

Con el fin de conocer la afectación a las características de los espectros individuales por el acercamiento de los componentes en los acoples, se buscó obtener espectros específicamente enfocados a las interfases de las partículas que se apreciaban. En el anexo correspondiente se muestran las micrografías donde se muestra las zonas donde se enfocó laser del equipo Raman.

Los espectros fueron tratados con el programa Origin 9®, normalizando todos los espectros, para posteriormente hacer un ajuste a línea base con un polinomio de sexto grado. En la Gráfica 24 se muestran los espectros de los acoples, el espectro Ta_2O_5 y el espectro de G – odb ajustado a la gráfica, se señalan también las bandas características de los compuestos gráfiticos ya antes mencionadas.



Gráfica 24. Espectros Raman de los acoples, ajustados con línea base. Los espectros de Ta_2O_5 y el espectro de G-odb, se muestran a escala diferentes para facilitar la comparación.

Los espectros de los acoples, presentan un comportamiento similar entre ellos. Exponen un comportamiento gráfico que disminuye ante la presencia de la banda la banda D. Visualmente se puede decir que la presencia de la banda D es proporcional al porcentaje de acople, lo cual no necesariamente es cierto, ya que el muestreo del acople se enfocó en interfaces de partículas visibles del orden de $1 \mu m$ y durante la dispersión de los componentes, sólo se aumentó la cantidad de una de las fases, dejando la proporción del otro componente constante (Ta_2O_5).

La banda D está relacionada con la existencia de carbonos con hibridación diferente a sp^2 . Al tener un ligero corrimiento a mayor frecuencia ($\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$) que la reportada para el caso del diamante (sp^3 , 1332 cm^{-1}),¹⁰⁴ se indicaría el acercamiento con especies aniónicas no enlazadas, pero con la suficiente densidad electrónica para perturbar la red gráfica de G – odb.

Lo anterior indica que los acoples son compósitos, en los que están presentes las fases de los componentes individuales en determinadas regiones de la muestra, donde mantienen sus modos vibracionales (en el caso de G – odb), pero existe una interfase en que se aprecia una propiedad diferente a las de los componentes, sugiriendo un acercamiento químico entre las fases.

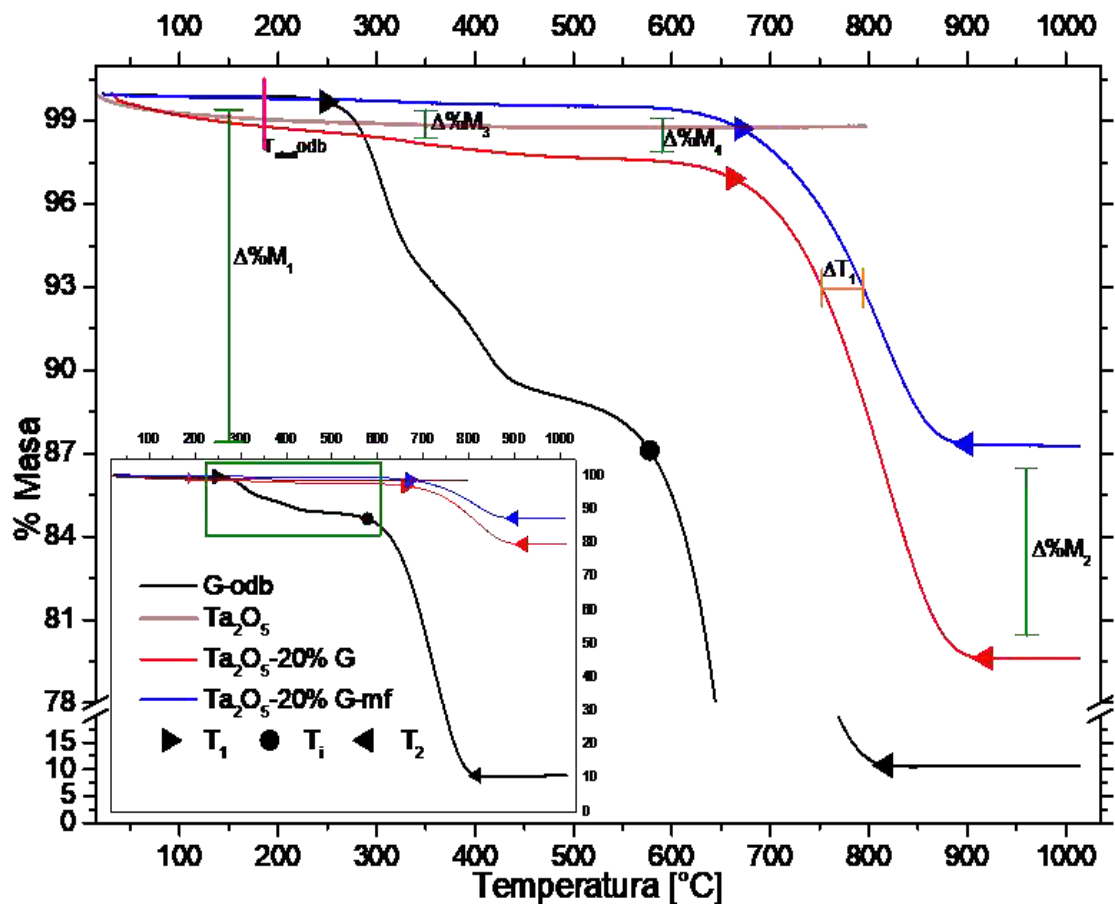
4.7. Análisis térmicos

Otra forma en la que se buscó corroborar la existencia del acople en el sistema G – odb/Ta₂O₅, fue mediante los análisis térmicos a las muestras G – odb, Ta₂O₅ – 20% G y Ta₂O₅ – 20% G – mf. Al comparar directamente estas muestras, se puede valorar el acercamiento que tienen las fases cuando son dispersadas y cuando solo sufren un ligero acercamiento físico.

Se analizó simultáneamente la pérdida de masa y el calor que es intercambiado por las muestras durante este proceso cuando siguen una razón de calentamiento constante de 10 °C/min en atmosfera de aire, lo que lleva a un razonamiento de estudios dinámicos y no de condiciones de equilibrio.

Como referencia para este estudio se toma la muestra G – odb, siendo la fase que sufre descomposición en el intervalo de temperaturas analizado y se encuentra en menor proporción de masa, mientras que Ta₂O₅, es un material estable aun a temperaturas por arriba del intervalo de análisis, tomando como referencia el termograma de trabajos previos.⁷⁹

En las Gráfica 25 se muestran los termogramas de pérdida de masa en función de la temperatura para cada muestras, mientras que en la Tabla 9 se enlistan los valores de las diferencias señaladas en cada gráfica (Δ), así como los valores que marcan estabilidad térmica del sistema ($T_1=\blacktriangleright$ y $T_2=\blacktriangleleft$) de la oxidación de G – odb. Para el termograma de G – odb, se considera un punto intermedio de interés ($T_i=\bullet$).



Gráfica 25. Termogramas de las muestras: G-odb, Ta₂O₅, Ta₂O₅ – 20% G y Ta₂O₅ – 20% G mf. El termograma de Ta₂O₅, es tomado de trabajos previos a este trabajo.⁷⁹

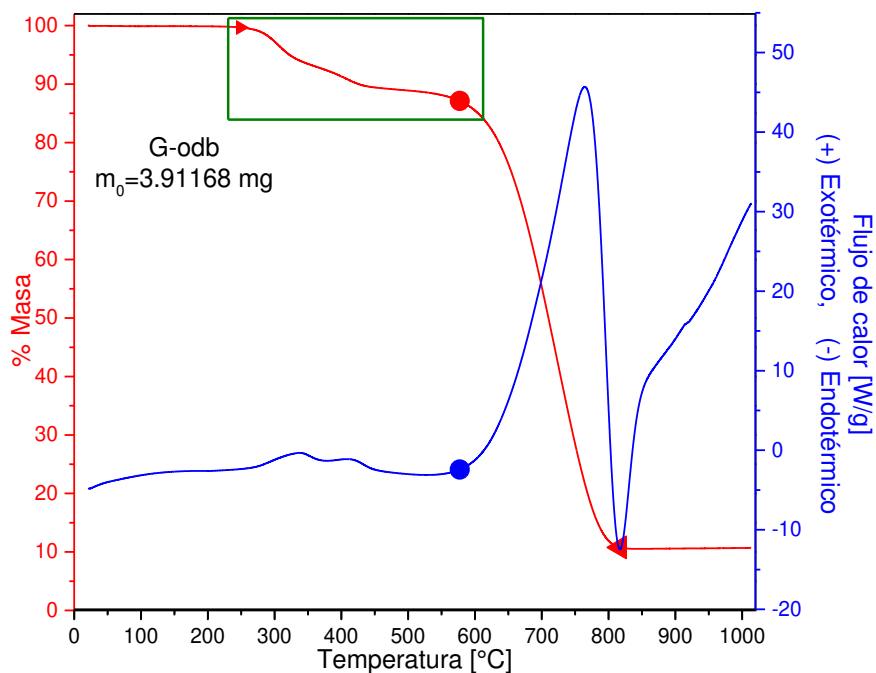
Tabla 9. Valores los puntos indicados en las gráficas 25 - 27.

	G-odb		Ta ₂ O ₅ -20% G		Ta ₂ O ₅ -20% G	
m ₀	3.91168 mg		4.96988 mg		4.90367 mg	
	Temperatura [°C]	%Masa	Temperatura [°C]	%Masa	Temperatura [°C]	%Masa
►T ₁	248.79	99.68	662.14	96.92	670.07	98.72
●T ₂	577.32	87.11				
◄T ₃	817	10.77	918.43	79.61	898.82	87.33

Mínimos y máximos de los estudios calorimétricos				
Ta ₂ O ₅ -20% G		Ta ₂ O ₅ -20% G-mf		
Temperatura [°C]	Flujo de calor [W/g]	Temperatura [°C]	Flujo de calor [W/g]	
A	662.14	-3.41	728.39	-3.6
B	831.49	-1.36	823.44	-2.82
C	876.4	-2.05	861.73	-3.28

Diferencias de %Masa		Diferencia de temperatura	
Δ%M ₁	12.57	ΔT ₁	41.74 °C
Δ%M ₂	7.7	ΔT ₂	66.25 °C
Δ%M ₃	1.54	ΔT ₃	8.04 °C
Δ%M ₄	1.94	ΔT ₄	14.67 °C

El termograma de G – odb muestra tres puntos de interés. Este comportamiento es evidente en la gráfica secundaria de la Gráfica 25 o en la Gráfica 26 del análisis simultáneo.



Gráfica 26. Termograma simultáneo SDT de la muestras G – odb.

Se observa que G – odb ya no contiene disolvente remanente del proceso de exfoliación, ya que no muestra pérdida de masa, aun por encima del punto ebullición del odb ($T_{\text{ebull odb}} = 182.6 \text{ }^\circ\text{C}$). Indicando que el proceso de exfoliación de grafeno a partir de grafito por dispersión en odb, nos permite obtener cúmulos de grafeno con un tamaño de partícula pequeño, sin ser necesariamente grafito, ya que la distancia interplanar resultante de los refinamientos estructurales es sutilmente mayor que la de grafito. De acuerdo con Honda y Jiang,^{105,106} la temperatura del inicio del talle de la descomposición de grafito que es más exotérmica (T_m), está inversamente relacionada con la distancia interplanar $d(002)$; a menor T_m , mayor distancia interplanar $d(002)$. El carbono negro (carbono amorfo residual de procesos

de combustión incompleta de diversos hidrocarburos) presenta alta distancia interplanar pero $T_m = 561$ °C, mientras que grafito espectroscópico (tipo Vulcan) presenta baja distancia interplanar pero $T_m = 698$ °C. Este valor es señalado como T_i dentro del termograma de G – odb, junto con el termograma de flujo de calor. Gráfica 26.

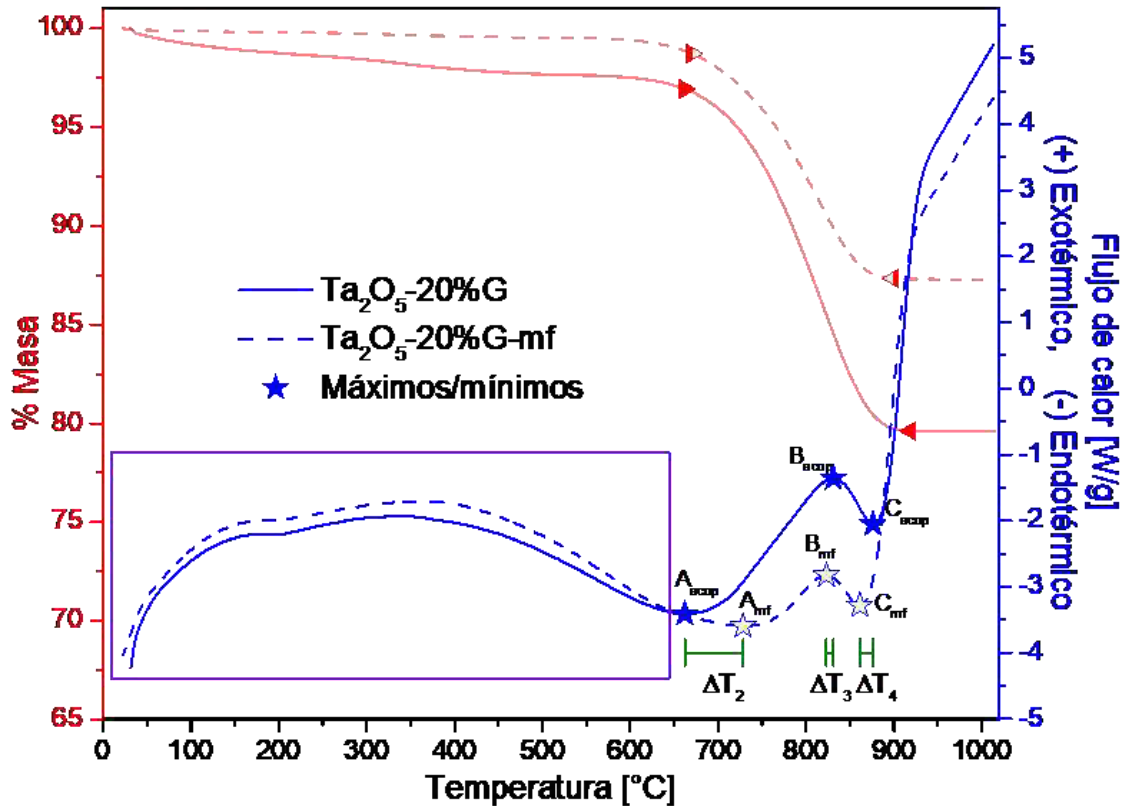
El comportamiento que inicia en el punto T_1 hasta el punto T_i , encerrado por el recuadro verde, nos indica dos procesos posibles.

- La oxidación parcial dentro de la partícula de G – odb, siendo la formación de enlaces con oxígeno a carbonos lábiles ubicados en los bordes de las láminas apiladas, que al encontrarse estas partículas un ambiente rico de oxígeno durante el análisis térmico (atmósfera de aire), son más susceptibles a su desprendimiento.
- Otro proceso estaría relacionado con una distribución heterogénea de tamaños de partícula. Al haber fronteras de grano más cercanas que otras, la estabilidad de estas se vería afectada, reflejándose con diferentes valores de energías superficiales, lo que resulta en una pérdida parcial de masa hasta cierta homogeneidad en la distribución de tamaños y una estabilidad térmica antes de su abrupta oxidación térmica en atmósfera de aire.

Cualquiera de los procesos o el conjunto de estos representarían la pérdida de masa ($\Delta\%M_1 = 12.57$ %) que se lleva a cabo en este segmento del termograma.

Un comportamiento más que presenta esta muestra se marca después de T_i hasta T_2 . Sin un cambio aparente en la pendiente que describe la pérdida de masa durante la oxidación concertada de G – odb, hasta que se obtiene un residuo relacionado con la estabilidad que tiene el carbono amorfo o nitruros de carbono por la presencia de aire, ya que estos se estabilizan a altas temperaturas.¹⁰⁷ Esta fracción residual es imposible caracterizar dada la pequeña cantidad del mismo.

De igual forma, estas fases residuales persisten en los análisis térmicos de las otras dos muestras. Como se aprecia en la gráfica 27, la mezcla física ($Ta_2O_5 - 20\% G - mf$), muestra un residuo mayor que el de la muestra de acople ($Ta_2O_5 - 20\% G$), 87.33 % y 79.61 % respectivamente. Considerando que aproximadamente 80 % de la masa total las muestras es Ta_2O_5 y el resto es $G - odb$, es de esperar que la descomposición térmica de este último sea total en ambos casos, sin embargo, sólo se aprecia ese fenómeno en el acople, por lo que se puede relacionar con la presencia de Ta_2O_5 y la riqueza de contacto que se tienen la fases, demostrado en la descomposición térmica de $G - odb$.



Gráfica 27. Termogramas calorimétricos de las muestras: Ta_2O_5 , $Ta_2O_5 - 20\% G$ y $Ta_2O_5 - 20\% G mf$.

Este efecto se puede discutir analizando los factores que exponen los termogramas de las muestras $Ta_2O_5 - 20\% G - mf$ y $Ta_2O_5 - 20\% G$ en esa gráfica:

- Es evidente que el porcentaje de masa en el que se llega a la estabilidad térmica por arriba de 850 °C no es el mismo ($\Delta\%M_2 = 7.70\%$), así como tampoco lo es el valor de la temperatura en la que cada muestra llega a la estabilidad térmica ($T_{2\text{ Ta}_2\text{O}_5-20\% \text{ G-mf}} \neq T_{2\text{ Ta}_2\text{O}_5-20\% \text{ G}}$). El acople alcanza la estabilidad térmica a mayor temperatura que la mezcla física, teniendo relación con un efecto catalítico en la oxidación total del contenido de G – odb. La mezcla física alcanza su estabilidad aproximadamente 20 °C antes que el acople, sin lograr la descomposición total de G – odb. Relacionando lo anterior con la falta de un contacto más íntimo entre las fases, teniendo presentes las propiedades refractarias del Ta_2O_5 , que a pesar de que son de escalas nanométricas, permite la formación térmica del carbono amorfo, nitruros o carburos de tántalo.^{108,109}
- El mismo efecto catalítico se manifiesta a lo largo de todo el análisis térmico del acople. Al perder masa de manera “inmediata”, hasta valores poco más notables ($\Delta\%M_3, \Delta\%M_4$) y marcando una pequeña diferencia en la temperatura en la que inicia la descomposición de G – odb (T_1), hasta la diferente posición que marca la pendiente en la que se facilita este proceso ΔT_1 .

Hasta el momento, se puede reconocer al acople como una nueva fase, con un comportamiento térmico diferente a cuando se tienen las fases sin ningún acercamiento químico.

En la Gráfica 27 se exponen los estudios DSC simultáneos a los termogramas de pérdida de masa. Se señalan con símbolos de estrellas (★, ☆) los puntos máximos o mínimos del comportamiento calorimétrico, así como las diferencias entre los puntos equiparables de las dos muestras (ΔT_i).

Si bien, tratamos al acople como una nueva fase, la comparación de su comportamiento calorimétrico con la mezcla física nos indica que se trata de un compuesto.

En el recuadro de color violeta se encierra el comportamiento de las dos muestras, este parece ser un comportamiento que evoluciona de manera paralela, ya que la presencia de las dos fases en cada muestra otorga un comportamiento sistemático. Aparentemente el proceso calorimétrico de la mezcla física, se facilita más que el otro al tener un comportamiento más exotérmico, pero éste demanda más calor para iniciar la descomposición del G – odb. En la muestra acoplada, coincide la temperatura que perfila a la descomposición de G – odb, T_1 , con el valor mínimo que se obtiene en el proceso endotérmico antes de esa descomposición, $T_1 = A_{acop} = 662.1 \text{ } ^\circ\text{C}$. La mezcla demanda energía para este proceso, $66 \text{ } ^\circ\text{C}$ (ΔT_2) después de la temperatura que requirió el acople.

El proceso exotérmico que se observa entre los puntos A_i y B_i de cada muestra, exhibe el probable efecto catalítico ya antes mencionado. El proceso exotérmico inicia a menor temperatura en el acople, donde la facilidad de éste se observa en la mayor pendiente y la extensión de la misma, hasta el punto $B_{acop} = 831.49 \text{ } ^\circ\text{C}$, que es muy cercano a este punto de la mezcla física.

El siguiente proceso endotérmico, ($B_i - C_i$), para ambas muestras, se podría relacionar con la formación de los residuos ya antes mencionados, carburos, nitruros y carbón amorfo. Hasta que se consigue la estabilidad térmica referente a la pérdida de masa como un proceso exotérmico, que es comúnmente llamada como recuperación de la línea base del sistema.

Técnicamente, la presencia de las fases exhibe un calor específico de las muestras diferentes. Son las mismas fases y en la misma proporción, haciendo que el grado de acercamiento que tienen entre sí, genere una nueva propiedad, sin ser la de las fases individuales, que es lo que se expone en la mezcla física, mientras que el acople presenta una nueva propiedad como conjunto.

5. Conclusiones

- La obtención de Ta_2O_5 por la ruta solvotermal desarrollada en este trabajo, lleva a una fase cristalina, de la cual no se encuentran reportes previos en la literatura que se ha revisado. La ruta de síntesis propuesta para Ta_2O_5 resulta satisfactoria, en comparación con los trabajos previos realizados al sistema, mejorando la eficiencia y el rendimiento de la síntesis. Tras el proceso computacional (relajación) al que se sometió la estructura cristalina de Ta_2O_5 , la fase resultante posee una estructura ortorrómbica con grupo espacial Pmmm (47) y parámetros de celda: $a = 3.6542 \text{ \AA}$, $b = 3.8926 \text{ \AA}$ y $c = 6.02079 \text{ \AA}$; ésta, resulta con buen ajuste al patrón experimental de rayos X, cuando se comparan a través de los refinamientos de Rietveld (GSAS-II) y mediante refinamiento de función radial de pares (PDF).
- Los procedimientos de síntesis para conseguir las fases de óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y grafeno exfoliado covalentemente, brindaron los productos con los que se intentaron los acoples con Ta_2O_5 . De los acoples conseguidos, vía el mezclado físico, el acoplamiento *in situ* (en el horno solvotermal) y la ruta de acoplamiento mediante estimulación ultrasónica, los análisis espectroscópicos y la caracterización estructural mediante análisis de Rietveld y PDF, mostraron que aquel que mejor cumplió con los propósitos del presente trabajo, resultó ser el de estimulación ultrasónica.
- El sistema acoplado es un compósito, en el que se mantienen las fases individuales de los componentes del sistema, pero la presencia de ambas otorga nuevas propiedades al conjunto. Se logra la fotosensibilización del semiconductor al conseguirse un ‘acercamiento íntimo’ entre las fases, tanto, que resulta en nuevos modos vibracionales inexistentes en las fases individuales. Se piensa en un acercamiento íntimo al observar el modo vibracional relacionado con la presencia de carbonos con hibridación sp^3 , el cual no es apreciable en el grafeno exfoliado covalentemente; por el análisis térmico, este acercamiento muestra un comportamiento diferente al que se

tiene cuando las fases se encuentran simplemente mezcladas mecánicamente.

- Morfológicamente, se tiene una distribución heterogénea de partículas, tanto en las fases individuales como en el sistema acoplado; aun así éstas caen en el orden de nanómetros, siendo corroborado mediante los análisis estructurales, el análisis PDF, patrón de difracción de rayos X y la microscopia SEM.
- En el objetivo principal de este proyecto, de disminuir la brecha óptica del Ta_2O_5 con G – odb, consiguió un abatimiento de ~ 2.4 eV. No se tiene una propuesta sobre el mecanismo de fotosensibilización del Ta_2O_5 . Puede decirse que el intervalo óptico de sensibilización está por debajo de 20% G – odb/ Ta_2O_5 , ya que de acuerdo con los estudios de espectroscopia de reflectancia difusa, alrededor de este porcentaje se alcanza el máximo de sensibilización, al aproximarse al valor experimental de la brecha óptica de G – odb.
- Del procedimiento de acoplamiento entre Ta_2O_5 y grafeno que se ha conseguido en este trabajo, podrían resultar algunas derivaciones en las que cada una de las fases que aquí han interesado pudieran ser diferentes. Lo que no se ha probado en la nueva disposición de los estados de valencia y conducción con respecto al potencial normal del hidrógeno, que exigiría un procedimiento electroquímico para determinar el potencial de banda plana.

Apéndice A. Diseño de sistemas fotocatalíticos

Existen diversas alternativas para el desarrollo de un sistema fotocatalítico buscando un mejor desempeño y adaptando a las condiciones de producción que se tienen para éste. A continuación, se mencionan algunas de las estrategias para lograr obtener un sistema fotocatalítico óptimo.

A.1. Dopaje aniónico o catiónico

El reemplazo de cationes o de aniones en la estructura cristalina de un semiconductor modifica los niveles de energía y puede crear otros estados dentro de su bandgap, esto facilitaría la absorción de la luz en la región visible del espectro electromagnético. Usualmente el reemplazo de aniones genera menos centros de recombinación, por lo que es más efectivo para mejorar la actividad catalítica que el dopaje catiónico.²¹

A.2. Cocatalizadores en la superficie del semiconductor

La adsorción en la superficie del fotocatalizador puede mejorarse por la presencia de otros semiconductores, metales nobles (Pt, Rh) u óxidos de NiO, RuO₂, SnO₂, ZrO₂, debido a que capturan electrones de la BC o huecos de la BV del semiconductor soporte y, si las posiciones relativas de las bandas de ambos son adecuadas y el contacto es suficientemente efectivo, se disminuyen las reacciones de recombinación del par $h^+ - e^-$ por transferencia de carga entre los semiconductores. Este proceso permite la implementación de semiconductores como el óxido de tungsteno (III) en diversos sistemas fotocatalíticos, siendo activo en el espectro visible.¹¹⁰

A.3. Soluciones sólidas

Se forman a partir de fotocatalizadores con brecha energética ancha o estrecha que tengan similar estructura cristalina. El resultado es un fotocatalizador cuya banda

de valencia y de conducción se encuentran entre las respectivas bandas de los fotocatalizadores que lo componen. De esta forma se puede conseguir modificar el valor de la brecha energética a través de la formación de soluciones sólidas en las que se modifica la composición..¹¹¹

A.4. Sistema de semiconductores acoplados

Estos sistemas se basan en el acoplamiento de un semiconductor de brecha energética ancha (absorción luz en el UV) con uno de brecha energética estrecha (absorbe luz en el visible), el cual debe tener un nivel de banda de conducción más negativo que el del primero. De esta manera, los electrones del semiconductor de menor bandgap pasan al otro semiconductor e incrementan la capacidad de absorción del sistema. Estos sistemas también se usan para mitigar las reacciones de recombinación.¹¹² El sistema básico consiste de un par de semiconductores, pero frecuentemente se hacen diseños que implican a varios semiconductores, buscando conseguir un proceso electrónico en cascada en el que la eficiencia en la transferencia de carga se ve fuertemente afectada. Este mecanismo frecuentemente disminuye la eficiencia de transferencia de carga.

A.5. Quimisorción o fisorción de pigmentos

Este proceso corresponde a una fotorreacción catalizada en la que se produce la fotosensibilización del semiconductor por una molécula absorbida. El pigmento adsorbe un fotón de radiación menos energética que la requerida para excitar al semiconductor, por lo que genera la transición de un electrón que pasa del pigmento hacia la banda de conducción del semiconductor, la cual lo cede posteriormente a la especie oxidante del ciclo catalítico.

A.6. Nanodiseño

El tamaño de partícula es un parámetro que debe tenerse en cuenta para mejorar la eficiencia de los fotocatalizadores. Los defectos en la estructura cristalina del fotocatalizador actúan como centros de recombinación entre los electrones y los

huecos fotogenerados, lo que resulta en una disminución de la actividad fotocatalítica. Por otra parte, si las partículas son más pequeñas, la recombinación disminuye entre las mismas partículas debido a que la distancia que deben migrar los electrones y los huecos fotogenerados es más corta. Si consideramos un mismo cúmulo de partículas del material, pero más pequeñas, el área superficial total aumenta, lo que significa mayor cantidad de sitios activos para las reacciones, pero también significa menor cristalinidad en el material. Por lo que se busca un ajuste óptimo entre área superficial y cristalinidad.¹¹³

Apéndices. Fundamentos teóricos de las técnicas de caracterización

Apéndice B. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X ocurre cuando la radiación electromagnética incidente es reemitida con la misma o diferente frecuencia pero en diferentes direcciones. Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre si constructiva o destructivamente. La interferencia destructiva ocurre cuando una superposición de ondas de frecuencia idénticas, crean un nuevo patrón de onda de una menor amplitud. Mientras la interferencia constructiva ocurre cuando una superposición de ondas de frecuencias iguales crea un patrón de onda de mayor amplitud.

Si asumimos que tenemos un cristal perfecto, siendo un material en el que la repetición de sus bloques mínimos de construcción se extienden indistintamente en las tres direcciones en un largo alcance, la interferencia de los rayos X sobre un cristal es constructiva cuando la diferencia de fases entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π . Esta condición se expresa en la ley de Bragg y se esboza con un arreglo geométrico simple (Figura 26):

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

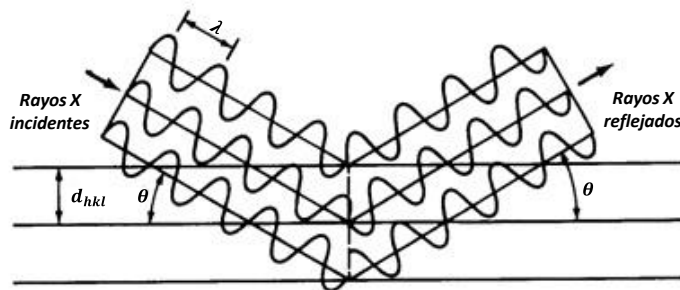


Figura 26. Ilustración geométrica de la ley de Bragg.

Con d_{hkl} la distancia entre los planos de la red cristalina, θ el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión, λ la longitud de onda de los rayos X y n un

numero entero que es conocido como el orden de reflexión, regularmente tomado como 1 en todos los cálculos, considerando que entre los planos reticulares del cristal se han intercalado planos de índices h, k, l. La ecuación que se describe ahora en tomando un conjunto de planos cristalográficos con índices múltiplos de n es:

$$2d_{nh\ nk\ nl} \sin_{nh\ nk\ nl}\theta = n\lambda$$

Considerando que la celda unitaria con la que se genera todo el cristal está compuesta por los diferentes átomos que forman el material, dependiendo de cómo sea el acomodo de ellos, se generan las simetrías características de cada fase cristalina. Las distancias entre los átomos de la celda unitaria son de fracciones de nanómetros y cuando los rayos X pasan a través de la muestra cristalina, una parte de ellos no interactúan con los átomos, otros son absorbidos y el resto es difractado. Esta fracción de rayos X difractados son los que poseen la información sobre la distribución de los átomos en el sistema cristalino a estudiar.¹¹⁴

B.1. Refinamiento por el método de Rietveld

El método de refinamiento de Rietveld se ha empleado desde 1969 para la caracterización de materiales cristalinos.¹¹⁴ Este método proporciona información cuantitativa acerca de la estructura de las fases que forman un material, así como la concentración, tamaño promedio del cristal y las micro deformaciones en cada fase, partiendo del difractograma de una muestra policristalina.

El método parte de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental mediante el procedimiento de mínimos cuadrados que se van minimizando de manera metodológica.

El patrón de difracción calculado, se basa en un modelo en el que se incluye información cristalográfica de las fases previamente identificadas en el patrón experimental de difracción. Se contemplan aspectos estructurales tales como el grupo espacial, parámetros de celda, las posiciones atómicas en la red, los factores térmicos, factores instrumentales, tales como lo es la anchura de la rejilla, el tamaño y orientación de los cristales, etc. La función a minimizar se denomina residuo S_y y relaciona la diferencia entre el patrón de difracción observado y el calculado.¹¹⁴

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2$$

Donde:

$$w_i = \frac{1}{y_i};$$

y_i : Intensidad observada (patrón experimental) en el paso i

y_{cal} : Intensidad calculada

Un patrón de difracción de un material cristalino se puede visualizar como una colección de perfiles individuales de reflexión, cada uno con su intensidad, posición, ancho medio y área bajo la curva, siendo esta última proporcional a la intensidad de la reflexión I_{hkl} . A su vez, esta intensidad es proporcional al cuadrado del valor absoluto del factor de estructura.

$$I_{hkl} \propto |F_{hkl}|^2$$

Típicamente, muchas reflexiones contribuyen a la intensidad observada (y_i), mientras que las intensidades calculadas se determinan de los valores obtenidos de $|F_{hkl}|^2$ del modelo estructural y sumando las contribuciones de las reflexiones en la vecindad, así como las del fondo, tomando la siguiente forma:

$$y_{cal} = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bgi}$$

s : Factor de escala

hkl : Índices de Miller de la reflexión

L_{hkl} : Contiene el factor de polarización, multiplicidad y de Lorentz

$\phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$: Función del perfil de reflexión

P_{hkl} : Función de orientación preferencial

A : Factor de absorción efectivo

F_{hkl} : Factor de estructura del plano

y_{bgi} : Intensidad del fondo en el paso i

El factor de absorción efectivo A se toma como constante y sólo cambia con la geometría del instrumento de medición.¹¹⁴

Sólo se requiere que el factor de estructura $|F_{hkl}|^2$, ya que la relación de intensidades de las dos longitudes de onda $K\alpha_1$ y $K\alpha_2$, se absorben en este factor. Uno de los parámetros más importantes es el factor de estructura, que indica la capacidad de difracción de los planos atómicos está dada por:

$$F_{hkl} = \sum_j N_j F_j e^{(2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j))} e^{-M_j}$$

F_j es el factor atómico de dispersión, las variables x_j, y_j y z_j son las posiciones relativas del átomo j dentro de la celda unitaria. N_j es el múltiplo de ocupación de sitio para el j – ésimo sitio atómico y el término M_j se obtienen mediante:

$$M_j = \frac{8\pi^2 \bar{u}_s^2 \sin^2 \theta}{\lambda} = \frac{B_j \sin^2 \theta}{\lambda}$$

A la entidad B_j se le conoce como el coeficiente de temperatura isotrópico y esta se relaciona con la vibración de los átomos, originado por efecto de la temperatura.

La función del perfil de reflexión $\phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$ determina la forma de las reflexiones y existe gran cantidad de funciones para modelarlo, entre ellas las utilizadas son la función Gaussiana (G), Lorentziana (L) y una combinación de ambas llamada pseudo-Voigt (pV).¹¹⁴

El procedimiento de minimización de los cuadrados conduce a un conjunto de ecuaciones normales que involucran derivadas de todas las intensidades calculadas con respecto a cada parámetro ajustable (x_i, x_j) , obteniendo la solución por inversión n de la matriz normal con elementos M_{kj} :

$$M_{kj} = - \sum_i 2\omega_i \left[(y_i - y_{cal}) \frac{\delta^2 y_{cal}}{\delta x_j \delta x_k} - \left(\frac{\delta y_{cal}}{\delta x_j} \right) \left(\frac{\delta y_{cal}}{\delta x_k} \right) \right]$$

El método trata básicamente la creación e inversión de una matriz de $m \times m$, donde m es el número de parámetros a refinar. Al tratarse a la función residual de una función no lineal, la solución se obtiene de manera iterativa, en el que las variaciones están dadas por:

$$\Delta x_k = \sum M_{kj}^{-1} \frac{\delta S_y}{\delta x_k}$$

Donde estas variaciones calculadas se aplican a los parámetros iniciales para obtener un modelo más adecuado en el que se repite todo el procedimiento hasta la convergencia.

Existen también parámetros de ajuste durante el refinamiento que indican el grado de acierto del modelo propuesto. Los criterios de ajuste más utilizados son los siguientes:

Residuo del patrón pesado R_{wp} , muestra el progreso del refinamiento y se calcula tomando en cuenta el residuo que se desea minimizar

$$R_{wp} = \left[\frac{(\sum_i W_i (y_i - y_{cal})^2)}{\sum_i W_i (y_i)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Denotando W_i como el peso al parámetro asignado

El valor esperado R_{exp} , que refleja la calidad de los datos obtenidos en la medición del patrón de difracción, es decir, los conteos estadísticos.

$$R_{exp} = \left[\frac{N - P}{\sum_i W_i (y_i)^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

N Es el número de datos observados y P es el número de parámetros a refinar.

La bondad del ajuste χ^2 , relaciona los residuos antes mencionados, siendo muy utilizado por su fácil visualización numérica, ya conforme este valor se acerca 1, el ajuste propuesto por el refinamiento será mejor.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

Para obtener un buen ajuste, se debe considerar desde el inicio del cálculo que se cuenta con los modelos adecuados (parámetros integrados al cálculo), Ya que es posible que el refinamiento arroje un falso positivo.

B.2. Función de distribución de pares (PDF)

Con la creciente complejidad de los materiales, el tradicional enfoque de solución de las estructuras cristalográficas ya no es suficiente para comprender las propiedades de los materiales en escalas atómicas. La limitación de los refinamientos estructurales tradicionales (método de Rietveld, por ejemplo), es el hecho que producen estructuras promedio de largo alcance en el material.¹¹⁵

La Figura 27, ilustra lo anterior mencionado, en la que se muestran dos estructuras simuladas, ambas tiene el mismo enrejado, con un motivo por celda unidad, así como la misma concentración de sitios vacíos; lo que es diferente es el orden: el panel a) muestra una distribución aleatoria mientras que el panel b) muestra un “orden químico” de corto alcance, en el que las vacantes prefieren organizarse en cadena. Al simular los patrones de difracción, el análisis de la dispersión de Bragg, por ejemplo el método de Rietveld, arrojaría resultados idénticos para ambas estructuras, ya que las intensidades y las posiciones de los picos de Bragg son las mismas. Esto no es sorpresa, ya que la estructura promedio de ambas, es idéntica en una ocupación de ~70%. Al observar el recuadro de la Figura 27c, se observa diferencia importante en la dispersión difusa contenida en el fondo del patrón.

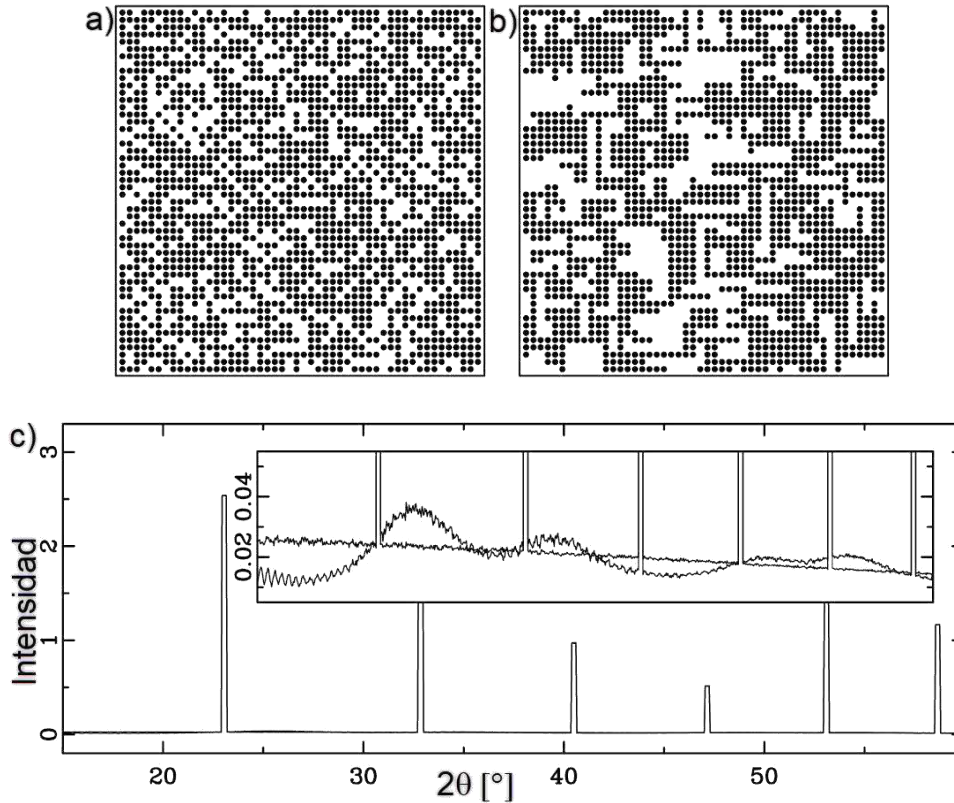


Figura 27. . a) Distribución aleatoria de vacancias, b) vacancias con ordenamiento preferencial en la dirección x y en la dirección y, c) correspondientes patrones de difracción de polvos.⁶³

El análisis por función de distribución de pares (PDF) es un método que describe la probabilidad de encontrar un átomo a una determinada distancia, r , de otro átomo. En otras palabras, se puede entender como una distancia de distribución de longitud de enlace. En cierto sentido PDF es similar a la función Patterson, bien conocida por los cristalógrafos, pero teniendo en cuenta que ésta solamente dará vectores interatómicos dentro de la celda unitaria correspondiente a la estructura promedio, ya que solo las señales de Bragg contribuyen a la transformada de Fourier. PDF, por otro lado, se obtiene a través de la transformación del patrón de difracción total, representando la estructura local en escalas de longitudes más allá del tamaño de la celda unitaria.⁶⁴

Una de las principales razones por las que la complejidad estructural a nanoescala, es que los sólidos contienen fuerzas internas competitivas, que a menudo son altamente sensibles, y estas fuerzas dan como resultado una estructura compleja,

por ejemplo en las propiedades magnéticas. De forma general, las propiedades macroscópicas son determinadas como una consecuencia de la acumulación interactiva de las propiedades locales. Es evidente, que las propiedades no están determinadas por la posición absoluta de cada átomo, sino por las posiciones relativas de los átomos que están lo suficientemente cerca como para tener una interacción, por lo que el entorno atómico local, es lo que se debe de conocer a más detalle. Desde este punto de vista, la simetría del cristal, puede no ser tan importante, ya que una ligera modificación en la posición relativa de los átomos, rompen la simetría.

Las posiciones atómicas relativas o correlaciones posicionales interatómicas, se pueden describir mediante un conjunto de distancias, $\{r_{\nu\mu}\}$ donde ν y μ se refieren a los átomos individuales. Si el sistema es macroscópicamente isotrópico, como en los líquidos, la distribución de las distancias interatómicas está dada por:

$$\rho(r) = \rho_0 g(r) = \frac{1}{4\pi N r^2} \sum_{\nu} \sum_{\mu} \delta(r - r_{\nu\mu})$$

Donde ρ_0 es la densidad numérica de átomos en el sistema de N átomos; δ es una función delta de Dirac y la función $g(r)$ es llamada como función de distribución de pares atómicos (PDF, por sus siglas en inglés “atomic pair distribution function”). PDF es una función unidimensional que tiene picos a distancias $r_{\nu\mu} = |r - r_{\nu\mu}|$ separando los ν y μ átomos del sistema. Las sumas se toman sobre todos los átomos en el material, lo que resulta es un histograma de todas las distancias átomo-átomo. Siendo que dentro del material haya tantos átomos que $\rho(r)$ se convierte en una función cuasi-continua. En la Figura 28 se muestra un ejemplo de PDF de una aleación metálica en la que se puede observar que $\rho(r) = \rho_0 g(r)$ es prácticamente cero por debajo de un cierto valor de r , ya que dos átomos no pueden acercarse demasiado el uno al otro. Se observa que hay un pico grande en $\sim 3 \text{ \AA}$, que representa a los vecinos más cercanos, y hay algunas oscilaciones más allá del primer pico debido al orden a corto alcance.⁶⁶ Estas oscilaciones contienen información estructural local útil ya que se están midiendo las desviaciones promedio de las densidades, estas desviaciones se conocen como correlaciones.

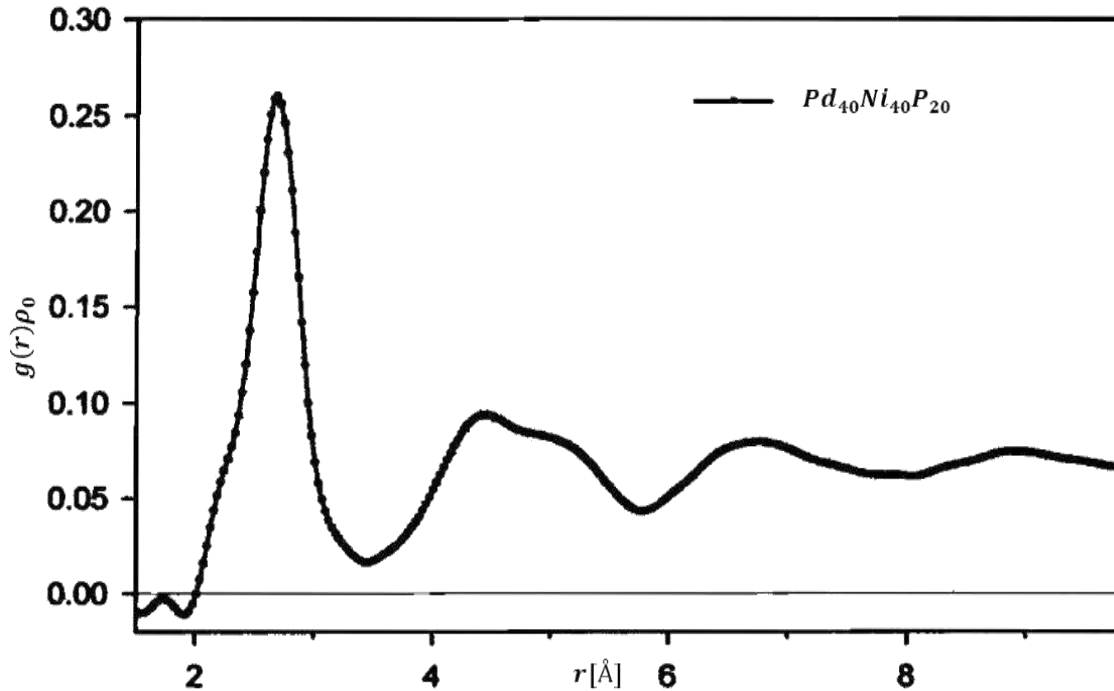


Figura 28. Función de distribución de pares atómicos $\rho(r) = \rho_0 g(r)$ de una aleación metálica amorfa de $Pd_{40}Ni_{40}P_{20}$, mostrando el comportamiento genérico de $g(r)$ para un material amorfo. Los datos son asintóticos a cero a bajos valores de r y a 0.07 \AA^{-3} a altos valores de r equivalentes a $g(r) = 1$. Las oscilaciones del PDF muestran las correlaciones atómicas (desviaciones de la densidad atómica promedio), por ejemplo la probabilidad de encontrar un átomo en el borde de una esfera solidad de radio de 2.9 \AA , seguida de una probabilidad inferior a la media de encontrar un vecino entre la primer esfera solidad y una segunda de radio de 3.5 \AA .⁶³

Como sabemos, los métodos de difracción miden la intensidad difractada en función de la transferencia de momento de la partícula de dispersión, $Q = k_{\text{inicial}} - k_{\text{final}}$ donde k_{inicial} y k_{final} son los vectores de onda incidentes y dispersos respectivamente, por esta razón a Q también se le llama vector de difracción. Figura 29. Recordando que los datos experimentales naturalmente se colectan en el espacio recíproco como intensidad en función del vector de onda y la definición de la función $\rho(r)$, que es una representación de la estructura real que se toma del espacio real. Los dos anteriores dominios se encuentran vinculados mediante una transformada de Fourier, que resulta evidente, la misma información sobre la estructura local puede representarse de igual forma en el espacio real o en el espacio recíproco.⁶⁶

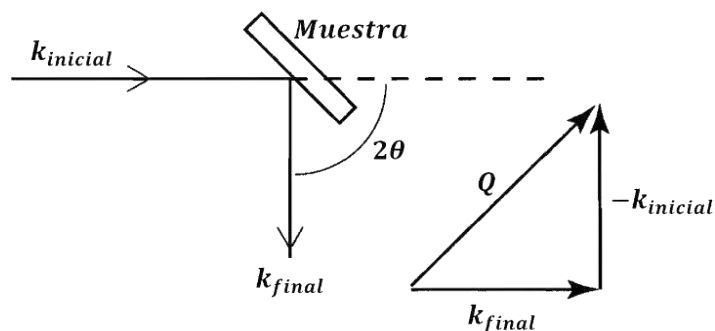


Figura 29. Geometría de la medición de difracción del polvo y definición del vector de dispersión Q .⁶⁴

El equivalente en el espacio recíproco de $\rho(r)$ es $S(Q)$, la función de estructura de dispersión total. La “dispersión total” proviene del hecho de que la intensidad se incluye la dispersión proveniente de las señales de Bragg (estructura global), la dispersión difusa elásticas (estructura local estática) y la dispersión inelástica de los átomos en movimiento que contienen información sobre la dinámica atómica. Dado que estas intensidades no se resuelven ni se diferencian, se les denomina dispersión total $S(Q)$. Como ya se mencionó anteriormente, se puede estudiar directamente en el espacio recíproco o por transformada de Fourier en el espacio real mediante el estudio de PDF.

El análisis se basa en dos etapas. La primera es corregir la intensidad observada de los efectos secundarios como la absorción y el fondo para obtener una intensidad normalizada que pueda analizarse teóricamente. La segunda etapa consiste en explicar y reproducir numéricamente la intensidad normalizada usando un modelo estructural de nuestra muestra.

Los rayos X y neutrones interactúan de relativamente débil con los átomos. Lo dificulta su medición, ya que la intensidad dispersa es débil, pero al mismo tiempo facilita el análisis de los datos. Esto es contrastante con el caso de los electrones que interactúan con los átomos con mayor fuerza, lo que hace que su medición sea más fácil pero el análisis más difícil. Por eso esta razón, este estudio se centra en el estudio de haces de rayos X o neutrones.

La intensidad total real de haz de incidente a la muestra (rayos X o neutrones) I_T se compone de:

$$I_T = I_C + I_{IC} + I_{MC} + I_{BG}$$

Donde I_C es la intensidad de la dispersión coherente, I_{IC} es la intensidad incoherente, I_{MC} es la intensidad de la dispersión múltiple e I_{BG} es la intensidad del fondo. La I_T se mide como una función del ángulo de dispersión 2θ y la longitud de onda λ . Para la dispersión elástica, el vector de difracción Q tiene magnitud de:

$$|Q| = \frac{4\pi \text{sen}\theta}{\lambda} \equiv \text{Transferencia de momento}$$

Siendo λ la longitud de onda de la partícula dispersa y $\theta = 2\theta/2$, donde 2θ es el ángulo entre el haz incidente y el haz difractado. En el caso de mediciones de muestras en polvo, esta magnitud resulta de amplio interés.

Se puede observar que $\text{sen}\theta \leq 1$, por lo que el intervalo accesible de Q se limita a $4\pi/\lambda$. Por ejemplo la radiación $\text{Cu } K\alpha$, que es la más ampliamente utilizada en laboratorios de rayos X, tiene $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, esto significa que el rango de Q esta limitado a aproximadamente 8 \AA^{-1} . Tabla 1.¹¹⁶

Tabla 10. Fuentes de rayos X empleadas en los laboratorios de difracción, valores aproximados de sus energías, longitudes de onda y $Q_{\text{máx}}$.⁶⁶

Fuente ($K\alpha_1$)	E_0 [KeV]	λ [Å]	$Q_{\text{máx}}$ [Å ⁻¹]
Cu	8.05	1.547	8.0
Mo	17.48	0.709	17.5
Ag	22.16	0.559	22.0
W	59.32	0.209	59.0

Los valores de $Q_{\text{máx}}$ se calcularon suponiendo un ángulo de máximo de dispersión accesible de $\sim 160^\circ$.

Para mediciones de alta resolución y precisión, se prefiere el uso de una fuente sincrotrón de rayos X. Sin embargo para estudios PDF de baja resolución aceptables, se utilizan los tubos de Mo sellados con un tiempo considerable de

exposición de horas, ya que dan un flujo relativamente bueno, produciendo $S(Q)$ hasta una $Q_{\text{máx}}$ de alrededor de $14-15 \text{ \AA}^{-1}$.

La dispersión incoherente en el caso de rayos X surge de la dispersión de Compton, mientras que en el caso de neutrones surge de la dispersión espín-nuclear. La dispersión múltiple ocurre dentro de la muestra, pero la doble dispersión involucra la muestra y su entorno de manera significativa. La intensidad de fondo incluye la dispersión que no es propia de la muestra, siendo del portamuestras, el aire, sistemas ópticos, etc. Este es diferente al “fondo” del análisis cristalográfico, que se ubica entre las intensidades de los picos de Bragg, ya que en esta se incluye la dispersión difusa que contiene gran cantidad de información sobre la estructura local.

La información sobre la estructura y dinámica reticular está contenida en la dispersión coherente, en la que implica la sección transversal $d\sigma_C/d\Omega$, modificada por los factores de absorción (A), polarización (P) de la partícula de dispersión y una constante de normalización necesaria para unidades adecuadas:

$$I_C = APC \frac{d\sigma_C}{d\Omega}$$

B.2.1. Dispersión elástica, inelástica, coherente e incoherente.

Toda las dispersiones pueden caracterizarse utilizando dos conceptos importantes en cuatro categorías distintas, dispersión elástica o inelástica, coherente o incoherente. A menudo, estos términos se utilizan de manera imprecisa, generando confusión cuando se confrontan los fondos de dispersión de neutrones con la dispersión de rayos X.

En un evento de dispersión elástica no hay intercambio de energía entre la partícula de dispersión y el sistema dispersante (la muestra). Por lo contrario, en la dispersión inelástica hay un intercambio de energía.

La coherencia de la dispersión se refiere a si existe una relación de fase definida entre las ondas dispersas, permitiendo interferir constructiva o destructivamente. En el caso de dispersión coherente, las ondas se interfieren y la intensidad resultante está dada por el cuadrado de la suma de las amplitudes de onda $I = |\psi_1 + \psi_2|^2$.

Mientras que en la dispersión incoherente, al no interferir, la intensidad resultante es simplemente la suma del cuadrado de las intensidades individuales $I = |\psi_1|^2 + |\psi_2|^2$.

Dado que la información estructural para PDF proviene de efectos de interferencia de ondas dispersas, es claro que solo la dispersión coherente contiene información estructural útil. Por lo que podemos mencionar la dispersión de Bragg es elástica y coherente, la dispersión difusa monotónica de Laue (que proviene de la mezcla de diferentes especies químicas) es elástica e incoherente, la dispersión difusa térmica es inelástica y coherente, la dispersión de Compton es inelástica e incoherente, y la dispersión de rayos X y neutrones por fonones y magnones es inelástica y coherente. Toda la dispersión coherente elástica (por ejemplo, Bragg) e inelástica (dispersión térmica difusa, TDS) se vuelve incoherente a valores suficientemente altos de Q debido a los desplazamientos inidusidos por los defectos de primera clase, donde la distribución de probabilidad de desplazamiento estático no es Gaussiano, efectos Debye-Waller.^{66,117}

B.2.2. Dispersión total y función de correlación

La técnica de dispersión total utiliza los datos de todo el espacio recíproco como valores de Q , en los que son normalizados como la función de estructura de dispersión total $S(Q)$. Esta distribución de intensidades es una función continua del vector de onda Q , y en general contiene tanto la dispersión de Bragg como la difusa.

Al aplicar la transformada de Fourier de la intensidad dispersa en la forma de la función de estructura $S(Q)$, se produce la función de distribución del par atómico $g(r)$, definida por:

$$G(r) = 4\pi\rho_0(g(r) - 1) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q[S(Q) - 1]\text{sen}(Qr)dQ$$

Como $\rho_0g(r)$ es una representación de la densidad microscópica del par atómico, nos permite medir directamente las posiciones relativas de los átomos en un sólido, haciendo de $g(r)$ un mapa de las distancias del interior del sólido, como la función

de la probabilidad de encontrar dos átomos separados por la distancia r . Figura 30.

118

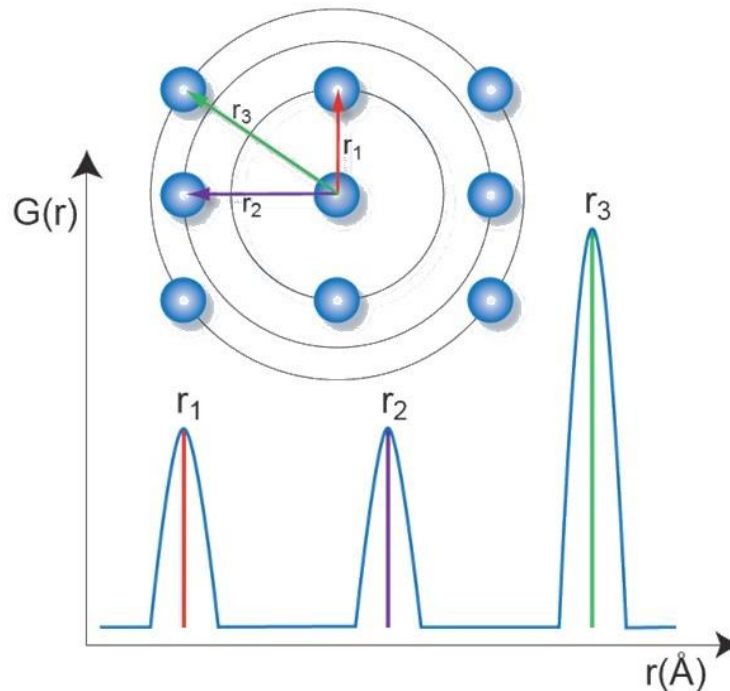


Figura 30. Principio de PDF donde las distancias interatómicas causan máximos en curva PDF. El área bajo la curva de los picos corresponde al número de vecinos, escalados por el poder de la dispersión de los respectivos átomos.¹¹⁸

El PDF no necesariamente contiene la periodicidad del enrejado atómico, pero logra describir las desviaciones de la periodicidad de la retícula con incertidumbres estadísticas constantes en r , donde la amplitud de las oscilaciones da una medida directa de la coherencia estructural del material. En un cristal con una coherencia estructural perfecta las oscilaciones en $G(r)$ se extienden hasta el infinito, disminuyendo gradualmente debido a la resolución Q finita de la medición.¹¹⁸

Apéndice C. Microscopia electrónica

La microscopia electrónica permite ampliar el intervalo de visión a los materiales microscópicos o nanoscópicos y a través de ella estudiar la morfología y el análisis elemental de las zonas de interés que se logran enfocar, lo que también nos

permitiría estudiar estructuras locales. En la Figura 31 se ilustra un diagrama que compara la formación de imágenes a partir de las distintas microscopías.

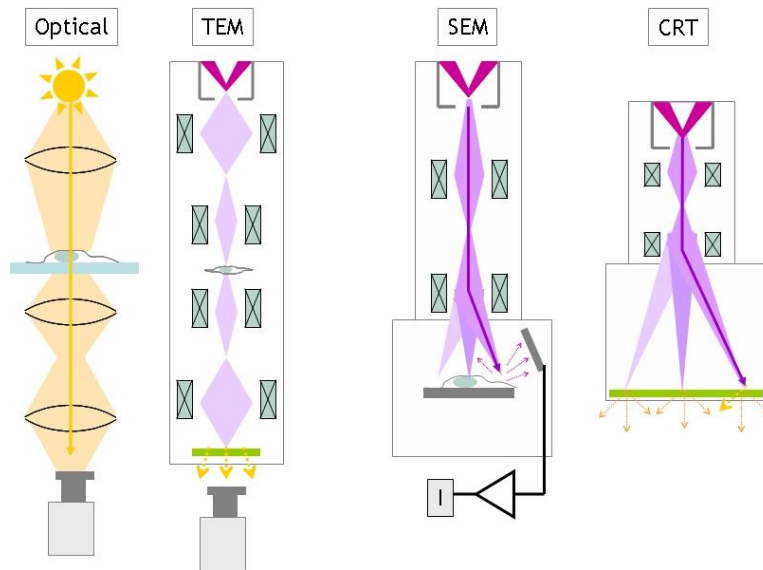


Figura 31. Diagramas de los microscopios y como generan las imágenes. ¹¹⁹

El microscopio óptico usa lentes para controlar el camino de la luz a través del sistema y de muchas maneras un microscopio electrónico de transmisión (TEM) se construye como él. En un TEM se utiliza lentes electromagnéticas para dirigir el haz de electrones. El microscopio de transmisión de rayos catódicos (CRT) utiliza lentes electromagnéticas como el TEM para dirigir los rayos catódicos, y el microscopio electrónico de barrido (SEM) para controlar el haz de electrones y generar una imagen para el usuario al explorar el haz sobre una pantalla fluorescente, de la misma manera que el SEM genera una imagen escaneando el haz de electrones sobre un pequeño muestra.¹¹⁹

C.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El principio de SEM se basa en una fuente de electrones que puede provenir de un filamento de tungsteno, LaB₆ o un emisor Schottky. Los electrones son acelerados a mucho menor voltaje que en TEM, generalmente 30 KeV, por lo que el cañón de electrones es más pequeño, requiriendo menos aislamiento y menor cantidad de lentes magnéticos

El análisis requiere que las muestras sean conductoras, por lo que de no serlo, las muestras generalmente son recubiertas por una capa delgada de carbono o de oro, para así darle el carácter conductor.

La radiación electromagnética resultante de la interacción de la luz incidente y las muestras se puede clasificar en dos clases, la de los electrones secundarios (SE) y la de los electrones retrodispersados (BSE).

Los SE son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con la radiación incidente. Los BSE, son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido totalmente reflejados. La intensidad de ambas emisiones depende de la morfología de la muestra, ya que dependen del ángulo con el que incide la radiación a la muestra.

Los aumentos de las imágenes producidos por el SEM resultan de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra. Si se barre un área de 1 mm² en las muestras, la imagen en la pantalla es amplificada a 100 mm². Estos microscopios tienen un amplio intervalo de aumentos que van desde 10 hasta un millón de veces de amplificación con distancias focales de hasta 35 mm. El poder de resolución del microscopio está determinado directamente por el área mínima que la sonda es capaz de barrer. Siendo proporcional también al mínimo de electrones bombardeados.

Los SE proporcionan una imagen aparentemente tridimensional de la muestra, mientras que los BSE, dependiendo del número atómico de los átomos de la muestra, (elementos pesados producen mayor cantidad de BSE), revelan las diferencias en la composición por diferencias de contraste.

El espectro de rayos-X emitido por una muestra puede ser utilizado para hacer microanálisis químicos semicuantitativos, mediante espectroscopia de dispersión de longitudes de onda. Los electrones incidentes excitan a los átomos de la muestra, provocando la emisión de rayos X, cuya longitud de onda es característica de los elementos presentes en la muestra y la intensidad es proporcional a la concentración relativa del elemento (EDS).¹²⁰

Apéndice D. Espectroscopia de reflectancia difusa

La espectroscopia de reflectancia difusa es una técnica que estudia la luz reflejada por la superficie de un material. Esta técnica puede ser especular o difusa donde las medidas de reflectancia en condiciones normales contienen ambas componentes. La componente especular posee escasa información sobre la muestra de estudio, por lo que el estudio se realiza tratando de minimizar el efecto de ésta sobre la medición, pero a partir de la componente difusa de la reflectancia se puede establecer relaciones cuantitativas en los intervalos de radiación.

En términos generales, la energía total reflejada por un material es la suma de la reflexión especular superficial más la reflexión difusa, que es la energía temporalmente absorbida y luego reemitida por la muestra.

Los fenómenos de reflexión de la radiación sobre un material pueden ser especulares, donde la intensidad reflejada en relación con la intensidad total incidente depende de los índices de refracción del aire y la muestra. La reflexión irregular, considera una interfase formada por una pequeña superficie rugosa orientada en todos los ángulos posibles. Finalmente, la reflexión particulada, es la más importante en el estudio de los materiales, ya que se asocia al fenómeno de reflectancia difusa, ya que la interfase formada por varias capas de partículas y la radiación incidente puede atravesar la primera capa y difundir hacia las capas más profundas por medio de reflexiones aleatorias, refracciones y dispersiones. Figura 32.

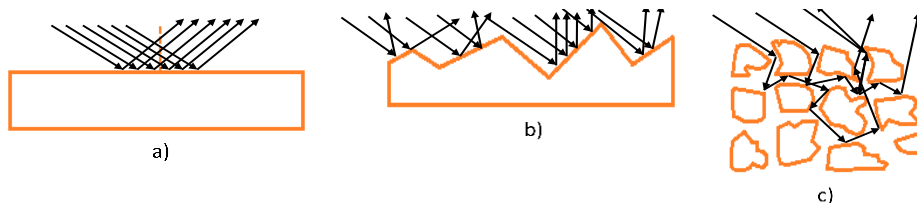


Figura 32. Fenómenos de reflexión. a) Reflexión especular en una muestra. B) Reflexión en una muestra irregular. c) Reflexión en una muestra conformada por muchas partículas dispersas.

Al incidir un haz de luz sobre la muestras, algunos rayos llegaran a las caras de los cristales con un ángulo tal que produzca la reflexión especular en la superficie sin tener la mínima interacción con la muestra. Otro rayo llegará con un ángulo tal que se producirá la absorción por parte del material y por tanto este interactúa con los cristales o granos. Figura 33. Este rayo puede pasar a través de la muestras y se producirán refracciones sucesivas o dispersiones en el inferior del material, transmitancia difusa.

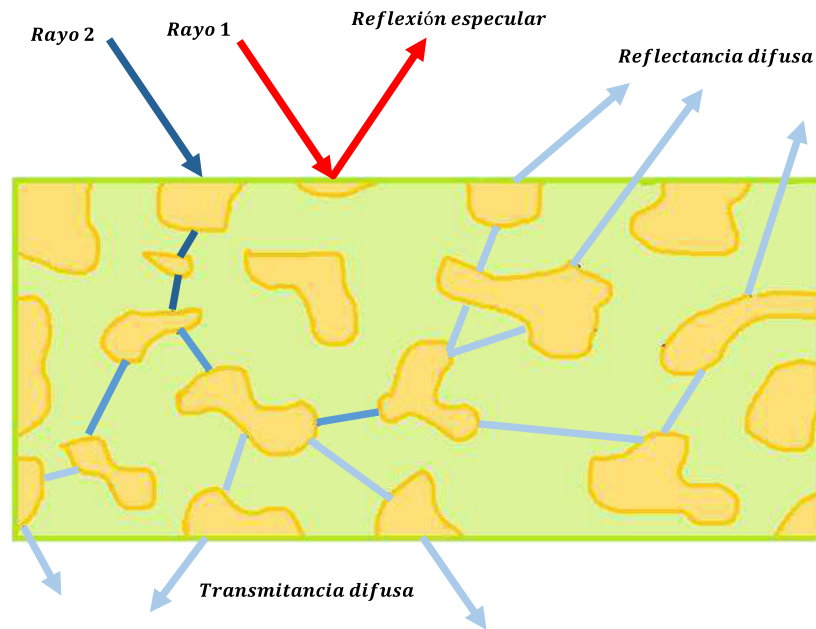


Figura 33. Esquema de reflectancia y transmitancia difusa en un material particulado.

La reflectancia difusa difiere de la transmitancia difusa en que la luz reflejada en la superficie no vuelve a incidir de nuevo en el material y la información espectral depende de la dispersión de la luz, por lo que va a depender del tamaño de partícula de la muestra.

Si las partículas del material son capaces de absorber la radiación, la intensidad de la luz se verá atenuada según la ley de Lambert-Beer, haciendo que la radiación que penetre en este tipo de material se atenúe debido al coeficiente de absorción del material. La manera de estudiar estos fenómenos es mediante la teoría de

Kubelka-Munk, mencionada en el apartado 1.6 Teoría de Kubelka-Munk y el método de análisis de las gráficas de Tauc.

Apéndice E. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que permite determinar algunas características como la estructura de los materiales, grupos funcionales o enlaces químicos. El efecto Raman resulta cuando un haz de radiación monocromática pasa a través de una muestra produciendo un cambio en su polarizabilidad como resultado de sus movimientos vibracionales. Entendiendo como vibraciones, las oscilaciones de los átomos unidos mediante un enlace químico elástico en torno a sus posiciones de equilibrio.¹²¹ Para que una molécula absorba y se excite vibracionalmente, es necesario que no sólo la frecuencia de la radiación incidente sea adecuada para el salto vibracional, sino que la vibración sea capaz de interactuar con la radiación intercambiando energía en ella. Para que esto suceda es necesario que la vibración molecular cambie la polarizabilidad de la molécula, que es la capacidad o facilidad con la que se modifica la distribución electrónica de los enlaces que vibran por la acción de un campo eléctrico externo. En este caso el campo externo tiene como origen la radiación electromagnética que incide sobre la molécula, es decir, el haz de luz.

En espectroscopía Raman la radiación incidente de frecuencia ν_0 se da en la región del espectro electromagnético visible y es muy superior a la correspondiente de los saltos vibracionales. Si la luz emitida tiene la misma frecuencia que la incidente, se dice que ocurrió una dispersión elástica. También puede ocurrir que en el proceso de interacción del campo oscilante de la radiación incidente se realice un intercambio de energía entre la radiación vibracional y las moléculas. Por lo tanto, la luz dispersada resultante tendría frecuencia distinta a la luz incidente.

En el espectro captado de luz dispersada aparecen señales correspondientes a las frecuencias de dispersión en forma elástica (ν_0), llamada línea de Rayleigh, entre otras bandas ($\nu_0 + \Delta\nu$) desplazadas en frecuencia referente a la ν_0 , ocasionadas por luz dispersada con el intercambio de energía de las molécula-radiación. Esta

energía corresponde a saltos entre niveles vibracionales de la molécula y el espectro electromagnético correspondiente. La diferencia de longitudes de onda entre la radiación incidente y dispersada, corresponde a la longitud de onda de la región del infrarrojo medio y lejano, (2.5-1000 μm , 10-4000 cm^{-1}). Es decir, la energía que gana una molécula al absorber radiación, se distribuye en ella de algún modo, por ejemplo, podría aumentar su energía haciendo que los enlaces se elonguen o doblen con más vigor. Las distintas frecuencias de la radiación afectan a la molécula de diversas formas, pero cada una proporciona información sobre la estructura.

Las vibraciones moleculares se pueden detectar en el mediano infrarrojo (IR), IR cercano (NIR) y en el visible del espectro electromagnético.¹²²

Por su estructura, las moléculas tienen una cierta cantidad de energía distribuida en sus modos de vibración, lo que hace que los enlaces se estiren y contraigan y que los átomos oscilen.

La cantidad de energía que contiene una molécula no es una variable continua, sino que está cuantizada; es decir, en una molécula los enlaces solo se pueden estirar o flexionar en determinadas frecuencias que corresponden a los niveles de energía específicos, bandas de vibración permitidas. Cuando una molécula es irradiada con radiación electromagnética, absorbe energía cuando coincide con la frecuencia de la vibración, lo que provoca un aumento en la amplitud de la vibración molecular.¹²²

Casi todos los grupos funcionales tienen bandas características que no cambian de un compuesto a otro.

Los instrumentos utilizados para realizar espectroscopía Raman constan de tres componentes: una fuente de luz láser, un sistema de iluminación de la muestra y un espectrómetro:

Fuente; se utiliza como fuente de excitación un láser que emite en una sola línea para producir la dispersión Raman. Entre los más utilizados están el láser de helio/neón (632 nm), el de iones de argón (514, 488 nm) y el de Nd:Y-Al (1064 nm).

Sistema de iluminación de la muestra: la manipulación de las muestras en espectroscopía Raman es sencilla debido a que pueden emplearse vidrio, lentes y otros componentes ópticos. Además, la fuente láser se puede enfocar con facilidad sobre una zona pequeña de la muestra y, a su vez, la radiación emitida enfocarla eficazmente sobre una rendija.

Espectrómetro; la luz dispersada es analizada por un espectrómetro y un detector con una sensibilidad cercana al nivel de unos cuantos fotones. La luz dispersada inelásticamente contiene información de los estados vibracionales de la muestra bajo estudio, los cuales se manifiestan por corrimientos de frecuencia de la luz incidente.

Por tratarse solamente de irradiación de luz, la técnica no resulta agresiva, por lo que es no destructiva y puede realizarse al ambiente. En un espectro Raman se grafica la intensidad de luz dispersada contra la diferencia entre el número de onda de la radiación observada y la de la fuente. Por lo general, la intensidad de una señal es directamente proporcional a la concentración del grupo activo que la genera. Los modos vibracionales dependen de la simetría molecular del sólido; por lo tanto un espectro Raman puede usarse para interpretar la estructura de un sólido.¹²³

Apéndice F. Análisis térmico.

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un material en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y estos producen cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de masa configuran la base del análisis termogravimétrico (TGA), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés, Diferencial Scanning Calorimetry). Así, por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuando una muestra pierde o gana masa y cuánto, mientras que el ATD y el DSC

nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo se es capaz de medir la variación del calor involucrado.

F.1 Análisis termogravimétricos, TGA

En TGA se monitorea de manera continua la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o en función del tiempo. En el primer caso, la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo) y en el segundo, experimento isotérmico, la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los instrumentos comerciales empleados en TGA constan de una balanza analítica sensible en el orden de 5 mg a 1 µg. Si bien el soporte de la muestra debe estar situada dentro del horno, el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente y acoplado a un sistema que recalibre el brazo de la balanza que es sensible a los efectos térmicos y la pérdida de masa. El horno, que opera en un intervalo de temperatura que va desde temperatura ambiente hasta 1500 °C, puede variar las velocidades de calentamiento, desde 0.4 °C min⁻¹ hasta valores elevados como 200 °C min⁻¹. El sistema de gas de purga, para proporcionar una atmósfera inerte, normalmente se utiliza nitrógeno y argón aplicado a prevenir la oxidación de la muestra. Y un microordenador para el control del instrumento mediante termopares, modulando el potencial que requiere la temperatura de la muestra para alcanzar la temperatura especificada y la adquisición de datos.¹²⁴

F.2. Calorimetría diferencial de barrido, DSC

Esta técnica DSC permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación de la entalpía, entre los que se encuentra la determinación de los calores específicos, puntos de ebullición y de cristalización, pureza de los compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer orden.

En general, el DSC puede trabajar en un intervalo de temperatura que va desde la temperatura de ebullición de nitrógeno líquido hasta 1000 °C. La finalidad de esta

técnica es registrar la diferencia en el cambio de entalpía entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo cuando ambos son sometidos a un programa controlado de temperaturas. La muestra y la referencia se alojan en portamuestras idénticos que se calientan independientemente, haciéndose posible emplear el principio de “balanceo nulo de temperatura”. Cuando en la muestra se produce una transición térmica (cambio físico o químico que da lugar a una liberación o absorción de calor) se modula la energía térmica con respecto a la muestra o a la referencia, con objeto de tener ambas a la misma temperatura (proceso isotérmico). Debido a que la energía térmica es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición.

DSC mide la energía que es necesaria suministrar a la muestra para mantenerla a idéntica temperatura que la referencia, siendo que ésta última no sufre ninguna transición o transformación en el intervalo de las temperaturas en el que se mida.

Existen dos tipos de métodos para obtener datos en DSC. El primero es el DSC de potencia compensada, en el que la muestra y la referencia se calienta mediante calentadores separados, aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan o disminuyen linealmente. El segundo es el DSC de flujo de calor y en este se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta o disminuye linealmente.¹²⁵

El comportamiento genérico observado con la técnica DSC se muestra en la Figura 34.

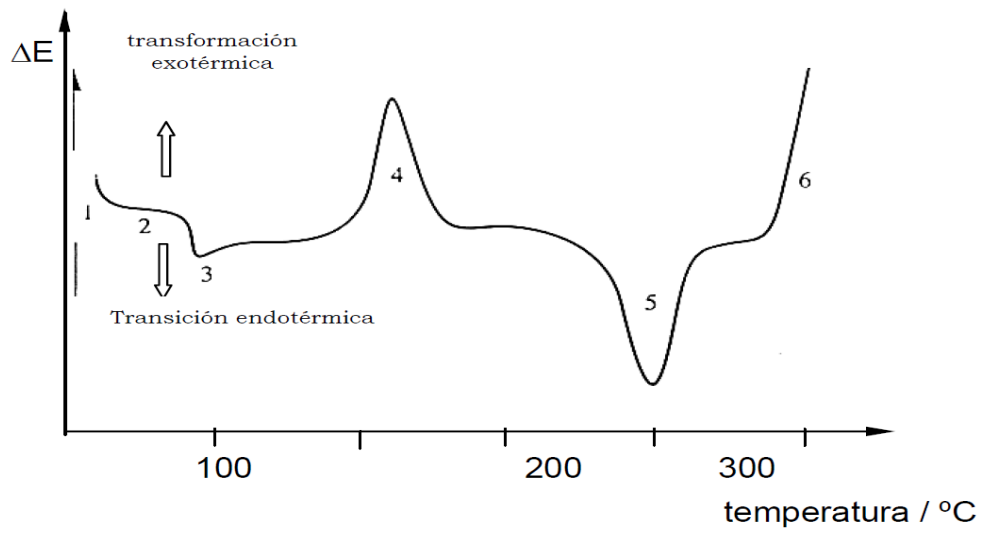


Figura 34. Comportamiento observado en la técnica DSC. 1-La deflexión inicial es proporcional a la capacidad calorífica de la muestra. 2-Parte de la curva sin efectos térmicos. 3-Transición vítrea de la fase amorfa. 4-Pico de cristalización. 5-Pico de fusión de la fase cristalina. 6-Comienzo de la degradación.

Referencias

1. Kato, H., Asakura, K. & Kudo, A. Highly efficient water splitting into H₂ and O₂ over lanthanum-doped NaTaO₃ photocatalysts with high crystallinity and surface nanostructure. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3082–3089 (2003).
2. Zhen, C., Chen, R., Wang, L., Liu, G. & Cheng, H.-M. Tantalum (oxy)nitride based photoanodes for solar-driven water oxidation. *J. Mater. Chem. A* **4**, 2783–2800 (2016).
3. Hybrid Materials. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006). doi:10.1002/9783527610495
4. Böer, K. W. & Pohl, U. W. The Structure of Semiconductors BT - Semiconductor Physics. in (eds. Böer, K. W. & Pohl, U.) 1–44 (Springer International Publishing, 2017). doi:10.1007/978-3-319-06540-3_3-1
5. Wells, A. F. Structural inorganic chemistry. (Oxford university press, 2012).
6. Böer, K. W. & Pohl, U. W. The Origin of Band Structure BT - Semiconductor Physics. in (eds. Böer, K. W. & Pohl, U.) 1–20 (Springer International Publishing, 2017). doi:10.1007/978-3-319-06540-3_6-1
7. Böer, K. W. & Pohl, U. W. Bands and Bandgaps in Solids. *Semicond. Phys.* 1–52 (2014). doi:10.1007/978-3-319-06540-3_8-1
8. Pippard, A. B. The dynamics of conduction electrons. (1965).
9. Velasco, J. G. Fotelectroquímica de semiconductores. (2010).
10. Satoca, D. Fotelectroquímica de electrodos semiconductores nanocristalinos: proceso de transferencia de carga y estrategias de mejora de la fotoactividad. *Univ. Alicant.* 66 (2012).
11. Džimbeg-malčić, V., Barbarić-mikočević, Ž. & Itrić, K. Kubelka-Munk Theory in Describing Optical Properties of Paper (1). *Tech. Gaz.* **18**, 117–124 (2011).
12. Barton, D. G., Shtein, M., Wilson, R. D., Soled, S. L. & Iglesia, E. Structure and Electronic Properties of Solid Acids Based on Tungsten Oxide Nanostructures. *J. Phys. Chem. B* **103**, 630–640 (1999).
13. Lindberg, J. D. & Snyder, D. G. Determination of the Optical Absorption Coefficient of Powdered Materials Whose Particle Size Distribution and Refractive Indices Are Unknown. *Appl. Opt.* **12**, 573–578 (1973).
14. Tauc, J. & Menth, A. States in the gap. *J. Non. Cryst. Solids* **8–10**, 569–585 (1972).
15. Fujishima, a & Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
16. Blake, D. M. Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air Update Number 4 to October 2001 Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air Update Nu. Distribution (2001).
17. Schmitt-Kopplin, P., Hertkorn, N., Schulten, H. R. & Kettrup, A. Structural changes in a dissolved soil humic acid during photochemical degradation processes under O₂ and N₂ atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2531–2541 (1998).
18. Melemini, M., Stamatakis, D., Xekoukoulotakis, N. P., Mantzavinos, D. & Kalogerakis, N. Disinfection of municipal wastewater by TiO₂ photocatalysis with UV-A, visible and solar irradiation and bdd electrolysis. *Glob. Nest J.* **11**, 357–363 (2009).
19. Alonso-Vante, N. Electroquímica y electrocatalisis Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones, volumen Ia.(eBook). Santa Fe, New México, USA. El Cid Editor **1a**, (2003).
20. De A. M.; Bhattacharya, S. S., G. C. . R. Photocatalytic production of hydrogen and concomitant cleavage of industrial waste hydrogen sulphide. *Int. J. Hydrogen Energy* **20**, 127–131 (1995).
21. Kudo, A. & Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem.*

- Soc. Rev. **38**, 253–278 (2009).
22. Murawala, P. A. et al. Structural and electrical properties of Ta₂O₅ grown by the plasma-enhanced liquid source CVD using penta ethoxy tantalum source. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 368–375 (1993).
 23. Manakasettharn, S. et al. Transparent and superhydrophobic Ta₂O₅ nanostructured thin films. *Opt. Mater. Express* **2**, 214 (2012).
 24. Zhang, P., Zhang, J. & Gong, J. Tantalum-based semiconductors for solar water splitting. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 4395–4422 (2014).
 25. Chun, W. J. et al. Conduction and valence band positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and electrochemical methods. *J. Phys. Chem. B* **107**, 1798–1803 (2003).
 26. Sayama, K. & Arakawa, H. Effect of Na₂CO₃ addition on photocatalytic decomposition of liquid water over various semiconductor catalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **77**, 243–247 (1994).
 27. Hauffe. High Temperature Oxidation of Metals. P. Kofstad John Wiley & Son, New York 1966, 340 S. *Mater. Corros.* **18**, 956–957 (2018).
 28. Chun, W. et al. Conduction and Valence Band Positions of Ta₂O₅, TaON, and Ta₃N₅ by UPS and Electrochemical Methods. *J. Phys. Chem. B* **107**, 1798–1803 (2003).
 29. Ilunga, P. N. W. & Sundberg, M. On tantalum-rich phases in the system CuO–Ta₂O₅. *Mater. Res. Bull.* **19**, 807–813 (1984).
 30. Roth, R. S., Waring, J. L. & Parker, H. S. Effect of oxide additions on the polymorphism of tantalum pentoxide. IV. The system Ta₂O₅Ta₂WO₈. *J. Solid State Chem.* **2**, 445–461 (1970).
 31. Laves, F. & Petter, W. Eine Displazive Umwandlung Bei Alpha-Ta₂O₅. in *Helvetica Physica Acta* **37**, 617 (Birkhauser Verlag Ag Viadukstrasse 40-44, Po Box 133, Ch-4010 Basel, Switzerland, 1964).
 32. Roth, R. S. & Waring, J. L. Effect of Oxide Additions on the Polymorphism of Tantalum Pentoxide III. 'Stabilization' of the Low Temperature Structure Type. *J. Res. Natl. Bur. Stand. - A. Phys. Chem.* **74A**, 485–493 (1970).
 33. Stephenson, N. C. & Roth, R. S. Structural systematics in the binary system Ta₂O₅–WO₃. V. The structure of the low-temperature form of tantalum oxide L-Ta₂O₅. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **27**, 1037–1044 (1971).
 34. Hummel, H.-U., Fackler, R. & Remmert, P. Tantaloxide durch Gasphasenhydrolyse, Druckhydrolyse und Transportreaktion aus 2H-TaS₂: Synthesen von TTTa₂O₅ und TTTa₂O₅ und Kristallstruktur von TTTa₂O₅. *European Journal of Inorganic Chemistry - EUR J INORG CHEM* **125**, (1992).
 35. Demont, A. et al. Unprecedented electron-poor octahedral Ta₆clusters in a solid-state compound: Synthesis, characterisations and theoretical investigations of Cs₂BaTa₆Br₁₅O₃. *Chem. - A Eur. J.* **19**, 12711–12719 (2013).
 36. Zibrov, I. P., Filonenko, V. P., Sundberg, M. & Werner, P. E. Structures and phase transitions of B-Ta₂O₅ and Z-Ta₂O₅: Two high-pressure forms of Ta₂O₅. *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.* **56**, 659–665 (2000).
 37. Larson, A. C., Cromer, D. T. & Roof, R. B. The crystal structure of the high temperature form of PuGa₃. *Acta Crystallogr.* **18**, 294–295 (1965).
 38. Schmid, S. & Fung, V. Incommensurate Modulated Structures in the Ta₂O₅ - Al₂O₃ System. *Australian Journal of Chemistry* **65**, (2012).
 39. Liu, X. Q., Han, X. D., Zhang, Z., Ji, L. F. & Jiang, Y. J. The crystal structure of high temperature phase Ta₂O₅. *Acta Mater.* **55**, 2385–2396 (2007).
 40. Takahara, Y., Kondo, J. N., Takata, T., Lu, D. & Domen, K. Mesoporous tantalum oxide. 1. Characterization and photocatalytic activity for the overall water decomposition. *Chem. Mater.* **13**, 1194–1199 (2001).
 41. Novoselov, K. S. et al. Electric field in atomically thin carbon films. *Science* (80-.). **306**, 666–669 (2004).
 42. Geim, A. K. & Novoselov, K. S. The rise of graphene. in *Nanoscience and Technology: A*

- Collection of Reviews from Nature Journals **6**, 183–191 (2010).
43. Dreyer, D. R., Ruoff, R. S. & Bielawski, C. W. From conception to realization: An historical account of graphene and some perspectives for its future. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 9336–9344 (2010).
 44. Choi, W. & Lee, J. *Graphene: synthesis and applications*. (CRC press, 2016).
 45. Fal'ko, V. I. & Geim, A. K. Graphene: Emerging matter in two dimensions. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **148**, 1–4 (2007).
 46. Novoselov, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature* **438**, 197–200 (2005).
 47. Zhang, Y., Tan, Y., Stormer, H. L. & Kim, P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature* **438**, 201–204 (2005).
 48. Wu, Z. S. et al. Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy* **1**, 107–131 (2012).
 49. Web, I. S. I. et al. Graphene: Status and Prospects. *Nature* **530**, 1530–1534 (2014).
 50. Pisana, S. et al. Breakdown of the adiabatic Born-Oppenheimer approximation in graphene. *Nat. Mater.* **6**, 198–201 (2007).
 51. Schedin, F. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mater.* **6**, 652–655 (2007).
 52. Nair, R. R. et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science* (80-.). **320**, 1308 (2008).
 53. Rao, C. N. R., Sood, A. K., Subrahmanyam, K. S. & Govindaraj, A. Graphene: The new two-dimensional nanomaterial. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 7752–7777 (2009).
 54. Blake, P. et al. Graphene Based Liquid Crystal Device. *Nano Lett.* **8**, 1704 (2008).
 55. Hernandez, Y. et al. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. *Nat. Nanotechnol.* **3**, 563–568 (2008).
 56. Hamilton, C. E., Lomeda, J. R., Sun, Z., Tour, J. M. & Barron, A. R. High-yield organic dispersions of unfunctionalized graphene. *Nano Lett.* **9**, 3460–3462 (2009).
 57. Niyogi, S. et al. Ultrasonic Dispersions of Single-Walled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B* **107**, 8799–8804 (2003).
 58. Li, X., Gao, H. & Liu, G. A LDA+U study of the hybrid graphene/anatase TiO₂nanocomposites: Interfacial properties and visible light response. *Comput. Theor. Chem.* **1025**, 30–34 (2013).
 59. Zhang, Y., Mori, T., Niu, L. & Ye, J. Non-covalent doping of graphitic carbon nitride polymer with graphene: Controlled electronic structure and enhanced optoelectronic conversion. *Energy Environ. Sci.* **4**, 4517–4521 (2011).
 60. Georgakilas, V. et al. Noncovalent Functionalization of Graphene and Graphene Oxide for Energy Materials, Biosensing, Catalytic, and Biomedical Applications. *Chem. Rev.* **116**, 5464–5519 (2016).
 61. Hu, S. W. et al. Non-covalent doping of graphitic carbon nitride with ultrathin graphene oxide and molybdenum disulfide nanosheets: An effective binary heterojunction photocatalyst under visible light irradiation. *J. Colloid Interface Sci.* **431**, 42–49 (2014).
 62. Ramón García, M. L. & Ramón, M. Introducción al Método de Rietveld. *Cent. Investig. en Energía, Univ. Nac. Autónoma México* **34** (2007).
 63. Yang, X., Juhas, P., Farrow, C. L. & Billinge, S. J. L. xPDFsuite: an end-to-end software solution for high throughput pair distribution function transformation, visualization and analysis. 1–4 (2014).
 64. Billinge, S. J. L., Egami, T., Proffen, T. & Louca, D. Structural analysis of complex materials using the atomic pair distribution function - a practical guide. *Z. Krist.* **218**, 132–143 (2003).
 65. Henninger, E., Buschert, R. & Heaton, L. Atomic structure and correlation in vitreous silica by X-ray and neutron diffraction☆. *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 423–432 (1967).
 66. Egami, T. & Billinge, S. J. L. *Underneath The Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials - Second Edition.* **7**, (2012).

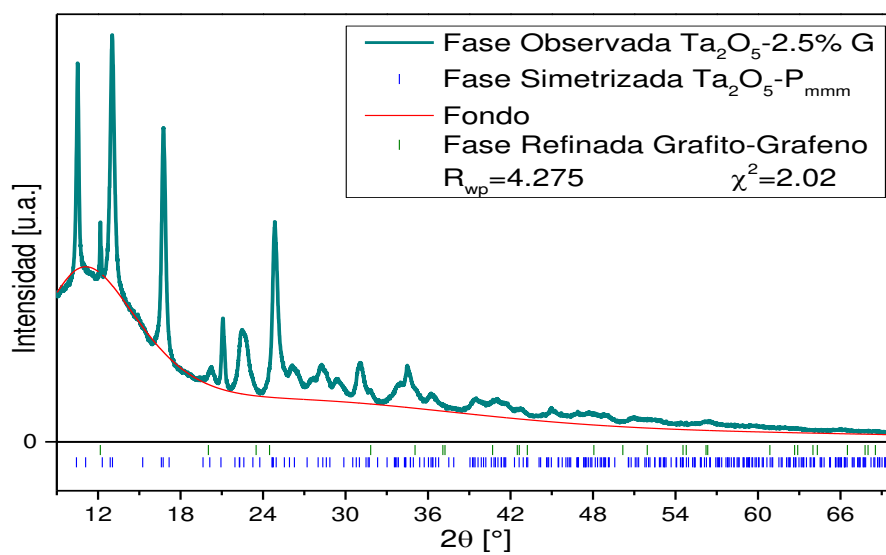
67. Jeong, I.-K., Proffen, T., Mohiuddin-Jacobs, F. & Billinge, S. J. L. Measuring Correlated Atomic Motion Using X-ray Diffraction. *J. Phys. Chem. A* **103**, 921–924 (1999).
68. Fan, X. et al. High energy-density and reversibility of iron fluoride cathode enabled via an intercalation-extrusion reaction. *Nat. Commun.* **9**, 2324 (2018).
69. Sławiński, W. A. Calculation of pair distribution functions for multiphase systems. *J. Appl. Cryst* 919–923 (2018). doi:10.1107/S1600576718004089
70. Proffen, T. & Billinge, S. J. L. PDFFIT, a program for full profile structural refinement of the atomic pair distribution function. *J. Appl. Crystallogr.* **32**, 572–575 (1999).
71. Farrow, C. L. et al. PDFgui user guide. (2009).
72. Sahoo, S., Hatui, G., Bhattacharya, P., Dhibar, S. & Das, C. K. One Pot Synthesis of Graphene by Exfoliation of Graphite in ODCB. *Graphene* **02**, 42–48 (2013).
73. William S. Hummers, J. R. E. O. Preparation of Graphitic Oxide. **208**, 1339 (1957).
74. Teymourian, H., Salimi, A. & Khezrian, S. Fe₃O₄magnetic nanoparticles/reduced graphene oxide nanosheets as a novel electrochemical and bioelectrochemical sensing platform. *Biosens. Bioelectron.* **49**, 1–8 (2013).
75. Instruments, Q. Nova Operation Manual High Speed Gas Sorption Analyzer. Quantachrome Instruments (2008).
76. Toby, B. H. & Von Dreele, R. B. GSAS-II: The genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. *Journal of Applied Crystallography* **46**, 544–549 (2013).
77. Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K. H., Kvasnicka, D. & Luitz, J. {WIEN2K}, {A}n {A}ugmented {P}lane {W}ave + {L}ocal {O}rbitals {P}rogram for {C}alculating {C}rystal {P}roperties. ({K}arlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001).
78. Tran, F. & Blaha, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 5–8 (2009).
79. Puga Lechuga, J. R. Síntesis y caracterización de sistemas fotocatalíticos basados en híbridos de tantalatos-grafeno. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2016).
80. Rendón Gaytán, F. Síntesis y caracterización de fotocatalizadores para producción de hidrógeno a base de tántalo. (Universidad Nacional Autónoma de México, 2014).
81. Chemistry, S. International Union of Pure and Applied Chemistry Division of Physical Chemistry Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units Appendix li. *Pure Appl. Chem.* **51**, 1213–1218 (2001).
82. B. Condon, J. Surface Area and porosity Determinations bu Phisisorption, measurements and Theory. *Journal of Chemical Information and Modeling* **53**, (2013).
83. ICDD, P. D. F. International Centre for Diffraction Data. Powder Diffr. File, Newt. Square, PA, USA (1997).
84. Aleshina, L. A. & Loginova, S. V. Rietveld analysis of X-ray diffraction pattern from β -Ta₂O₅ oxide. *Crystallogr. Reports* **47**, 415–419 (2002).
85. Howe, J. Y., Rawn, C. J., Jones, L. E. & Ow, H. Improved crystallographic data for graphite. *Powder Diffr.* **18**, 150–154 (2003).
86. Chung, D. D. L. Review Graphite. *J. Mater. Sci.* **37**, 1475–1489 (2002).
87. Girgis, B. S., Temerk, Y. M., Gadelrab, M. M. & Abdullah, I. D. X-ray diffraction patterns of activated carbons prepared under various conditions. *Carbon Lett.* **8**, 95–100 (2007).
88. Nuclear, I. X-ray diffraction patterns of thermally-reduced graphenes. (2010).
89. Gray, D., Mccaughan, A. & Mookerji, B. Crystal Structure of Graphite , Graphene and Silicon. *Phys. Solid State Appl.* **2**, 3–5 (2009).
90. Dasgupta, K. & Sathiyamoorthy, D. Disordered carbon–its preparation, structure, and characterisation. *Mater. Sci. Technol.* **19**, 995–1002 (2003).
91. Lukesh, J. S. & Pauling, L. The problem of the graphite structure. in *American Mineralogist* **35**, 125 (MINERALOGICAL SOC AMER 1015 EIGHTEENTH ST, NW SUITE 601, WASHINGTON, DC 20036, 1950).
92. Xiao, M., Wang, S., Thaweesak, S., Luo, B. & Wang, L. Tantalum (Oxy)Nitride: Narrow Bandgap Photocatalysts for Solar Hydrogen Generation. *Engineering* **3**, 365–378 (2017).

93. Bell, N. J. et al. Understanding the Enhancement in Photoelectrochemical Properties of Photocatalytically Prepared TiO₂-Reduced Graphene Oxide Composite. 6004–6009 (2011).
94. Craciun, M. F., Khrapach, I., Barnes, M. D. & Russo, S. Properties and applications of chemically functionalized graphene. *J. Phys. Condens. Matter* **25**, 423201 (2013).
95. Wang, G. et al. Preparation of Fe₂O₃/graphene composite and its electrochemical performance as an anode material for lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.* **509**, L216–L220 (2011).
96. Xia, B. Y. et al. Formation of Pt-TiO₂-rGO 3-phase junctions with significantly enhanced electro-activity for methanol oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 473–6 (2012).
97. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W. & Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* **39**, 228–40 (2010).
98. Pasricha, R. et al. Directed nanoparticle reduction on graphene. *Mater. Today* **15**, 118–125 (2012).
99. An, Z., Sarkar, S., Compton, O. C. & Nguyen, S. T. Functionalized Graphene and Graphene Oxide : Materials Synthesis and Electronic Applications.
100. Sigmaaldrich.com. Tantalum(V) oxide, <20 μm, 99.99% trace metals basis, FT-IR Raman. Available at: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/204536?lang=es®ion=MX>.
101. Pimenta, M. A. et al. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276–1291 (2007).
102. Ferrari, A. C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 1–4 (2006).
103. Instanano.com. Raman Spectroscopy Characterization of Graphene & Graphene Oxide. Available at: <https://instanano.com/characterization/experimental/raman-graphene/>.
104. Ferrari, A. C. & Robertson, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous c. *Phys. Rev. B* **61**, 95–107 (2000).
105. Jiang, W., Nadeau, G., Zaghbi, K. & Kinoshita, K. Thermal analysis of the oxidation of natural graphite - Effect of particle size. *Thermochim. Acta* **351**, 85–93 (2000).
106. Honda, T., Saito, T. & Horiguchi, Y. A DTA study on the oxidation of carbon and graphite. *Tanso* **1973**, 14–20 (1973).
107. Khabashesku, V. N., Zimmerman, J. L. & Margrave, J. L. Powder synthesis and characterization of amorphous carbon nitride. *Chem. Mater.* **12**, 3264–3270 (2000).
108. Morris, R. A., De Leon, N. & Thompson, G. B. Thermo-mechanical testing of tantalum carbides using a Lorentz-force, non-contact technique. *J. Eur. Ceram. Soc.* **33**, 1639–1646 (2013).
109. Salamon, K. et al. Bixbyite-Ta₂N₃ thin films: Characterization and electrical properties. *J. Alloys Compd.* **682**, 98–106 (2016).
110. Augugliaro, V., Litter, M., Palmisano, L. & Soria, J. The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **7**, 127–144 (2006).
111. Tsuji, I., Kato, H., Kobayashi, H. & Kudo, A. Photocatalytic H₂ Evolution Reaction from Aqueous Solutions over Band Structure-Controlled (AgIn)_xZn_{2(1-x)}S₂ Solid Solution Photocatalysts with Visible-Light Response and Their Surface Nanostructures. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13406–13413 (2004).
112. Navarro Yerga, R. M., Alvarez Galván, M. C., del Valle, F., Villoria de la Mano, J. a & Fierro, J. L. G. Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation. *ChemSusChem* **2**, 471–85 (2009).
113. Kudo, Akihiko and Miseki, Y. Heterogenous photocatalyst for water splitting. *Chem. Soc. Rev.*
114. Young, R. The Rietveld Method. by RA Young, Oxford University Press, Oxford 312 (1993). doi:10.1017/CBO9781107415324.004

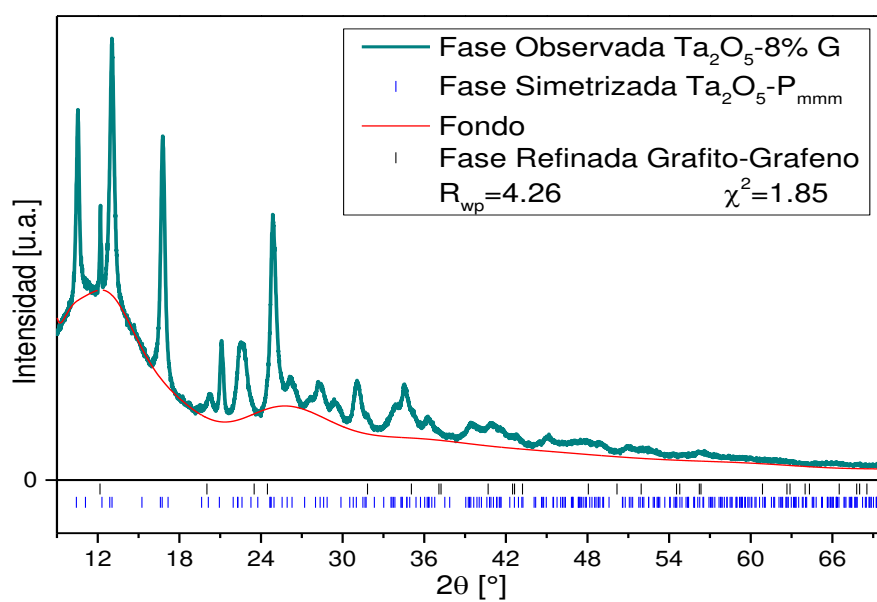
115. David L. Sidebottom. Fundamentals of condensed matter and crystalline physics: An Introduction for Student of Physics and Material Science. (2012). doi:10.1017/CBO9781139062077
116. Available, N. & Booklet, O. X. D. X-ray data booklet. Berkeley Nat Lab **8**, 1125 (2001).
117. Kryshtab, T., Arenas, A. C., Kryvko, A. & Palacios, J. La extinción primaria y el factor estático de Debye-Waller en la caracterización de niquel con textura mediante difracción de rayos X. **61**, 272–280 (2015).
118. Karsten Knorr, Bernd Hinrichsen, B. A. Determination of Pair Distribution Functions (PDF). 4 (2009).
119. Microscopy, E. Nanotechnology / Electron microscopy Electron microscopy. 1–7 (2017).
120. Egerton, R. F. Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM, second edition. Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM, Second Edition (2016). doi:10.1007/978-3-319-39877-8
121. Marchewka, M. K., Janczak, J., Debrus, S., Baran, J. & Ratajczak, H. Crystal structure, vibrational spectra and nonlinear optical properties of tetrakis(2,4,6-triamino-1,3,5-triazin-1-ium) bis(selenate) trihydrate crystal. *Solid State Sci.* **5**, 643–652 (2003).
122. Schrader, B. Infrared and Raman Spectroscopy-Methods and Applications. Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications (1994). doi:10.1016/0924-2031(00)00065-5
123. Schniepp, H. C. et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J. Phys. Chem. B* **110**, 8535–8539 (2006).
124. Rubinson Kenneth A, R. F. J. Análisis instrumental. 867 (2001).
125. Skoog, D. A., West, D. M. & Holler, F. J. Fundamentos de química analítica. (Reverté, 1997).

Anexo A. Caracterización estructural.

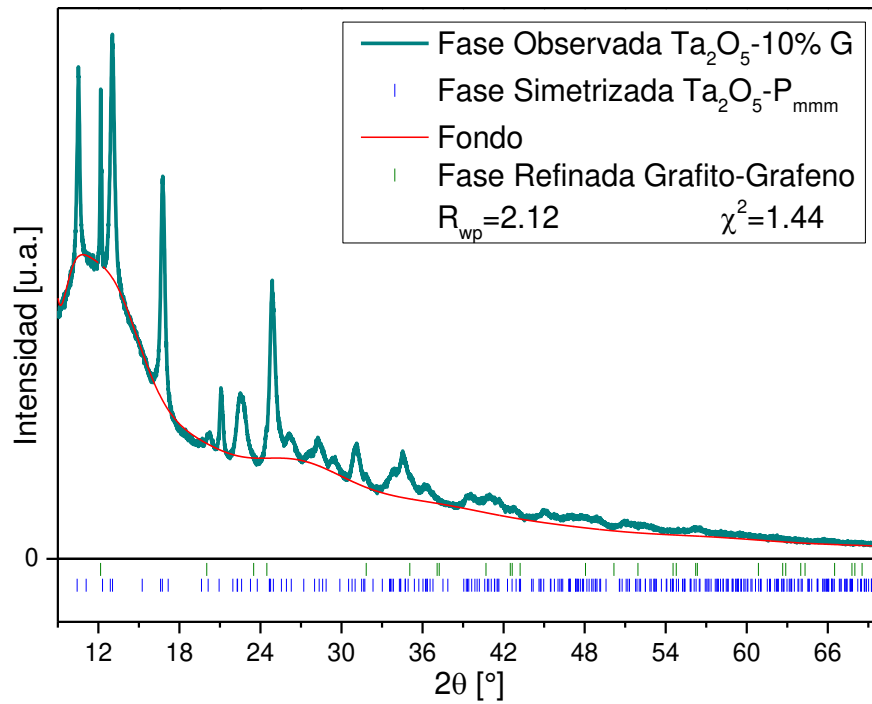
Anexo A.1. Difracción de rayos X y refinamiento Rietveld



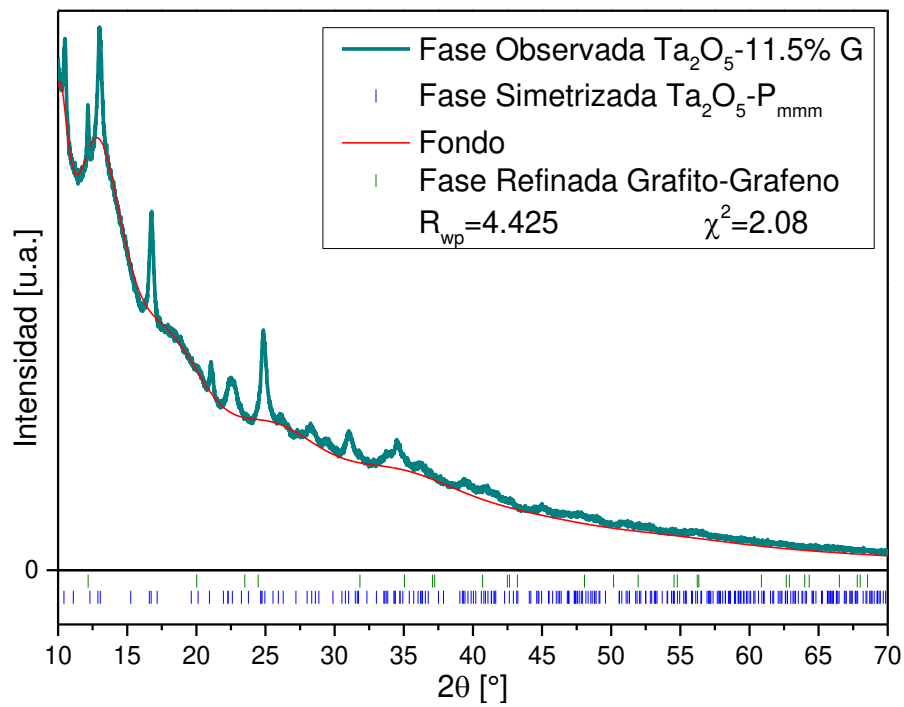
Gráfica 29. Patrón de difracción de Ta₂O₅ – 2.5% G, con los parámetros de bondad del refinamiento Rietveld.



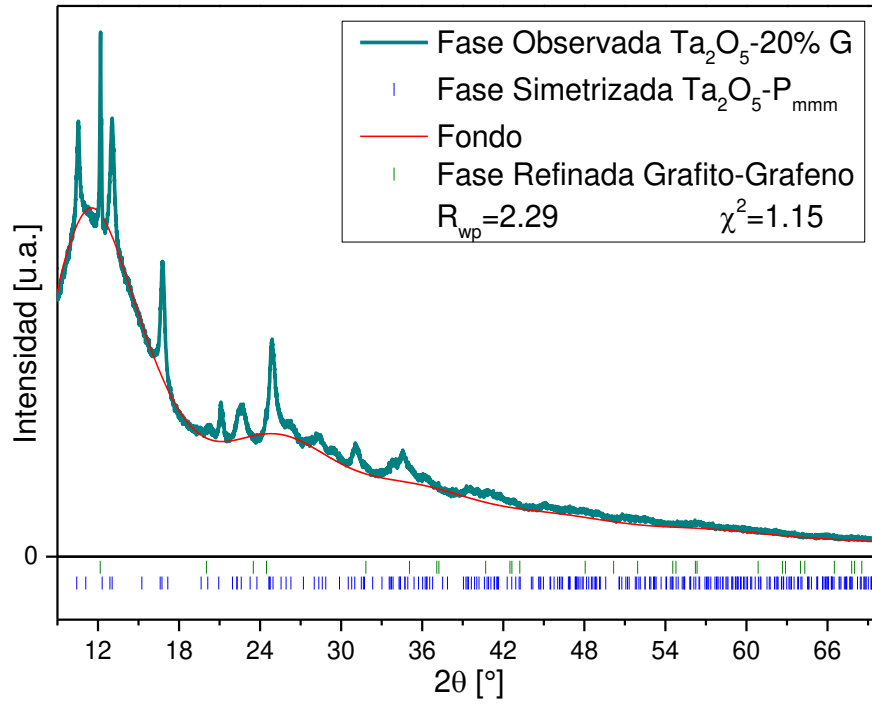
Gráfica 28. Patrón de difracción de Ta₂O₅ – 8% G, con los parámetros de bondad del refinamiento Rietveld.



Gráfica 30. Patrón de difracción de Ta₂O₅ – 10% G, con los parámetros de bondad del refinamiento Rietveld.

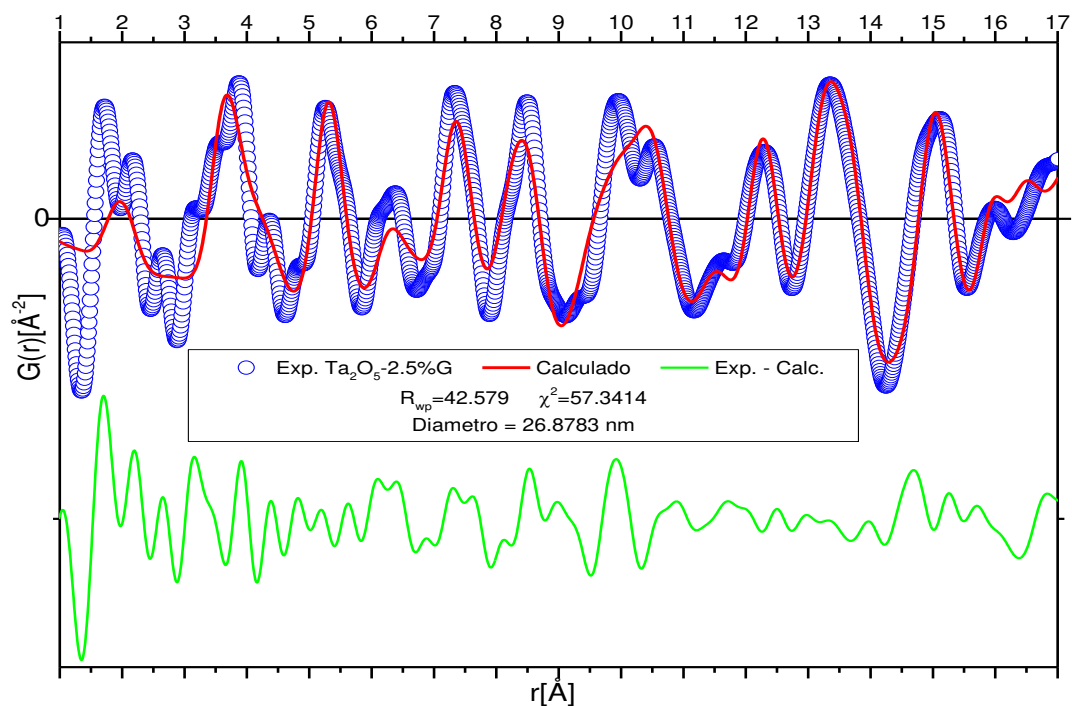


Gráfica 31. Patrón de difracción de Ta₂O₅ – 11.5% G, con los parámetros de bondad del refinamiento Rietveld.

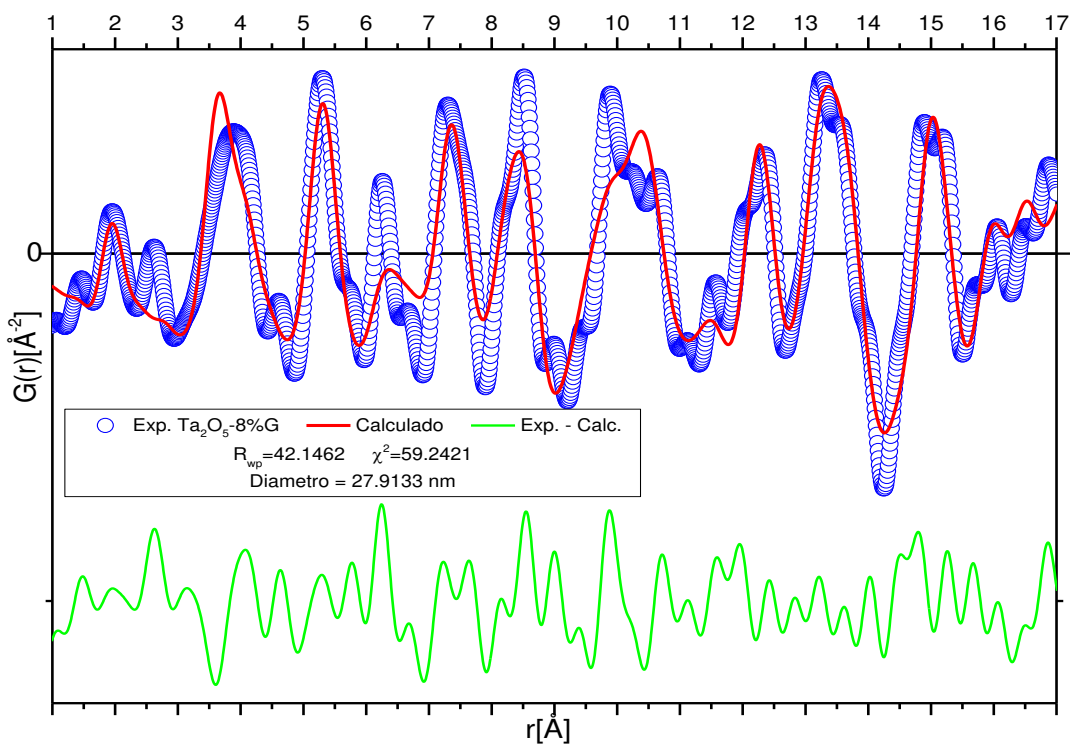


Gráfica 32. Patrón de difracción de Ta_2O_5 – 20% G, con los parámetros de bondad del refinamiento Rietveld.

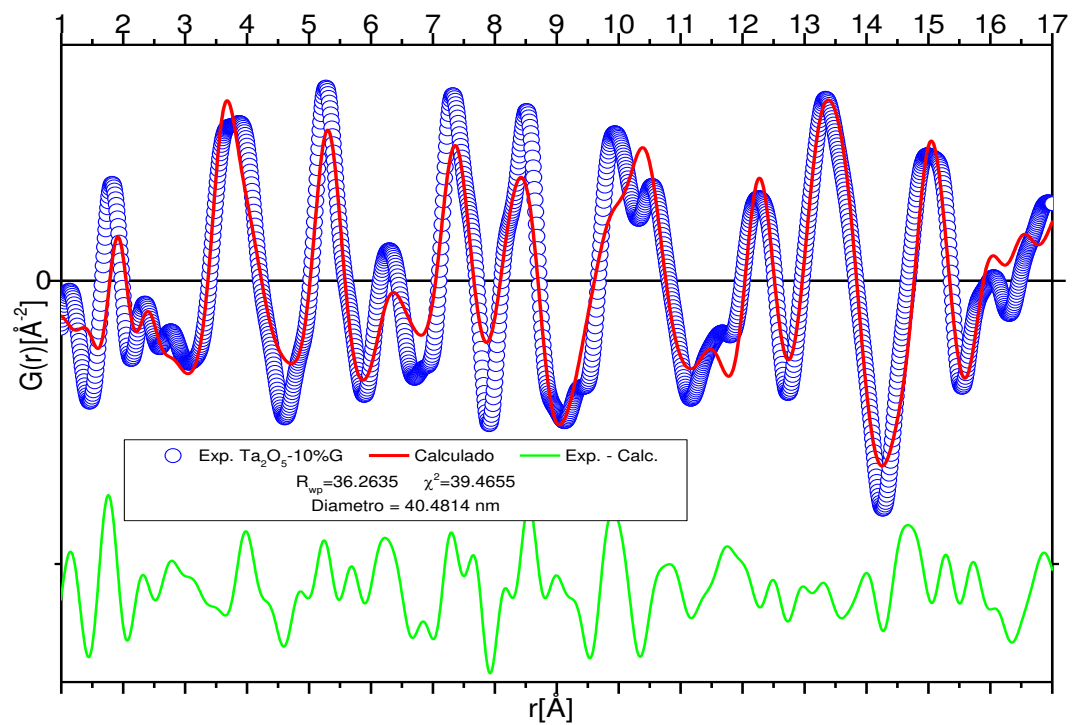
Anexo A.2. Análisis PDF



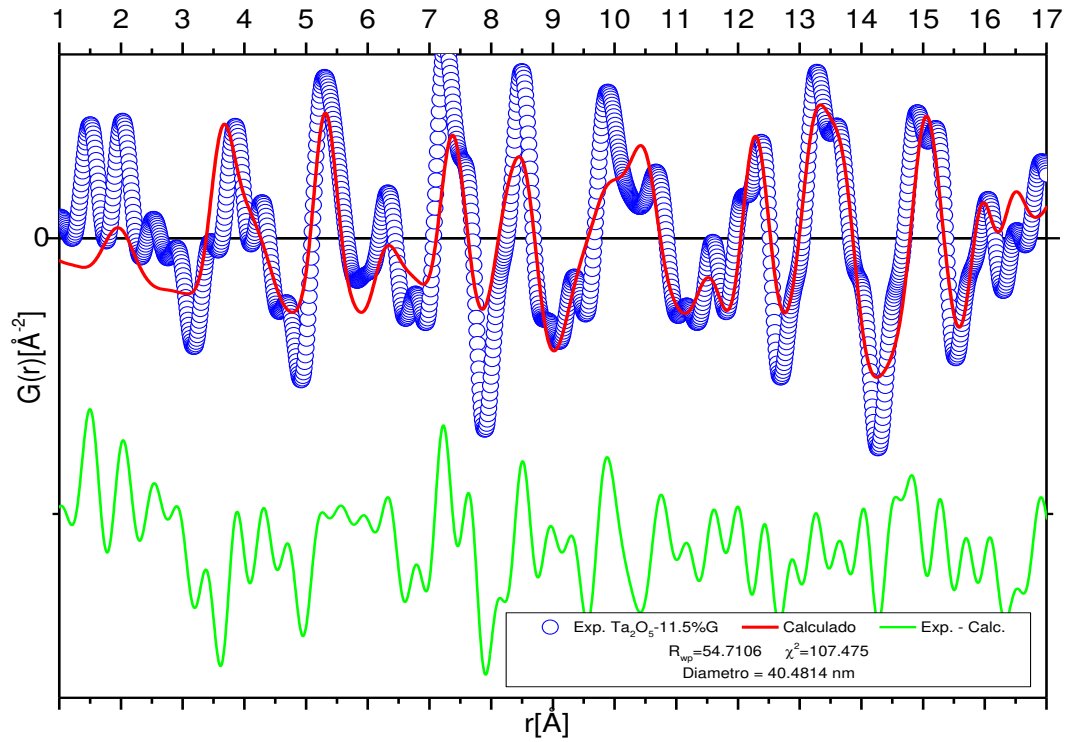
Gráfica 33. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 2.5\% \text{G}$.



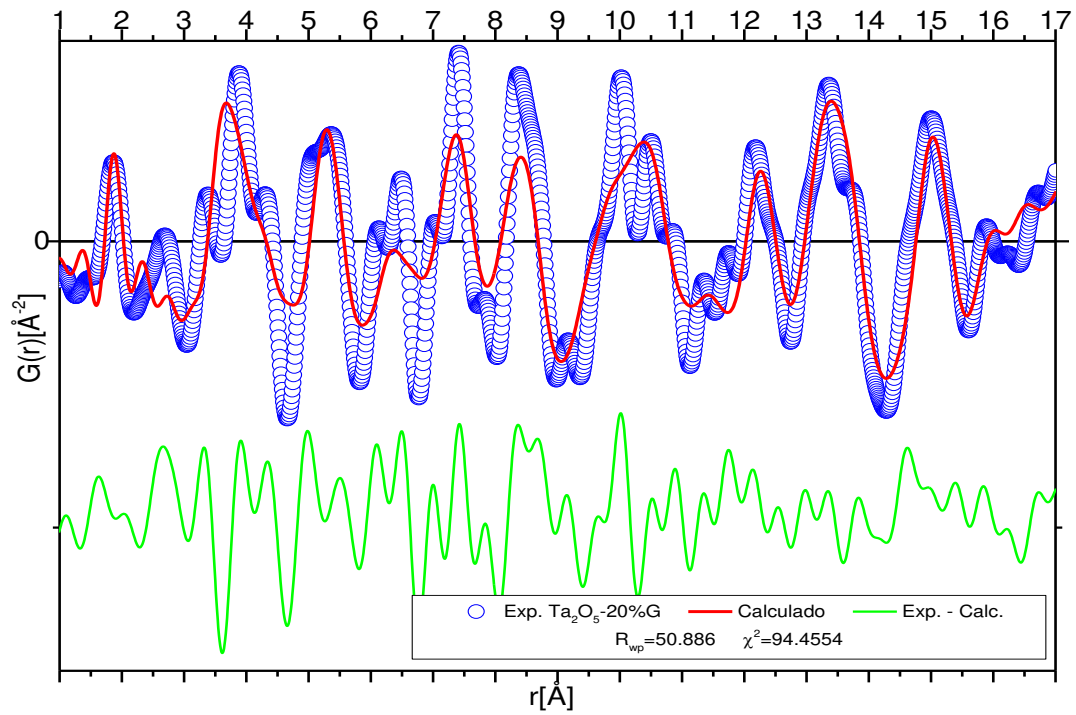
Gráfica 34. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 8\% \text{G}$.



Gráfica 35. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra Ta_2O_5 – 10% G.



Gráfica 36. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 11.5\% \text{G}$.



Gráfica 37. Función $G(r)$ y resultados del análisis PDF de la muestra $\text{Ta}_2\text{O}_5 - 20\% \text{G}$.

Anexo B. Microscopia electrónica.

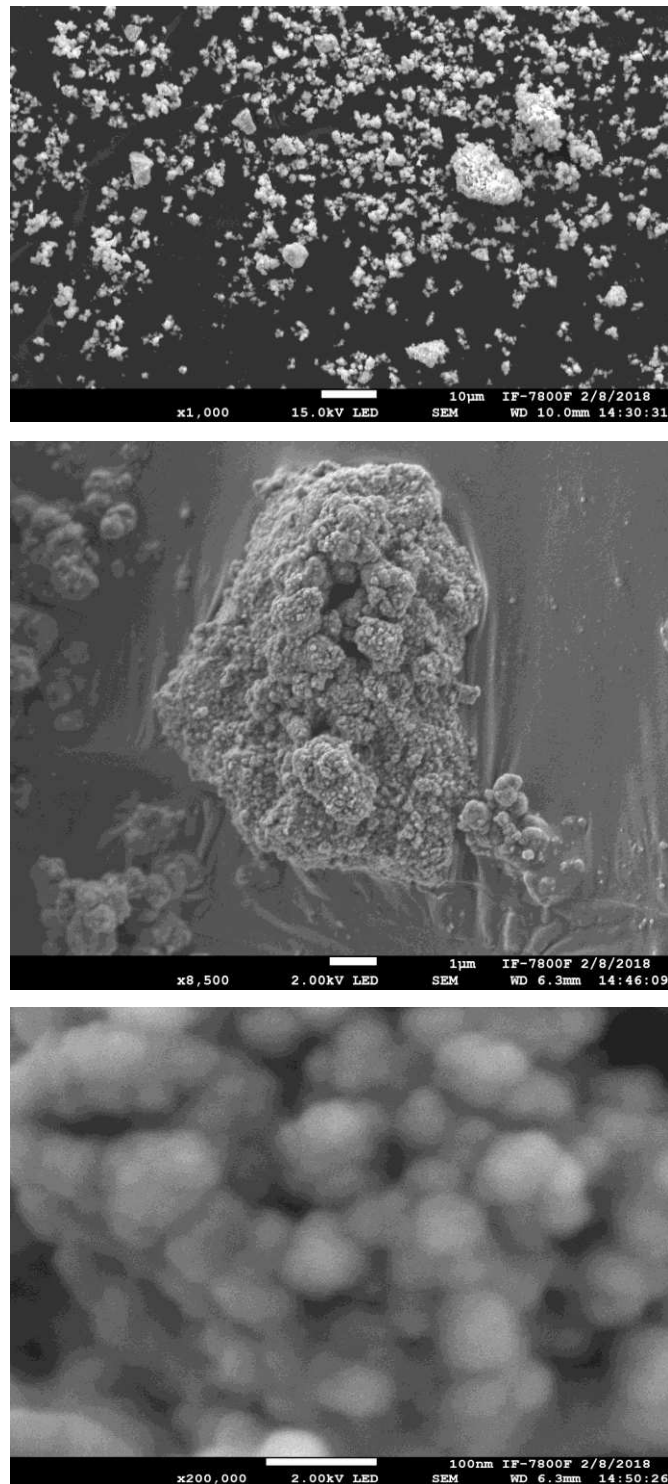


Figura 35. Micrografías SEM para la muestra Ta₂O₅.

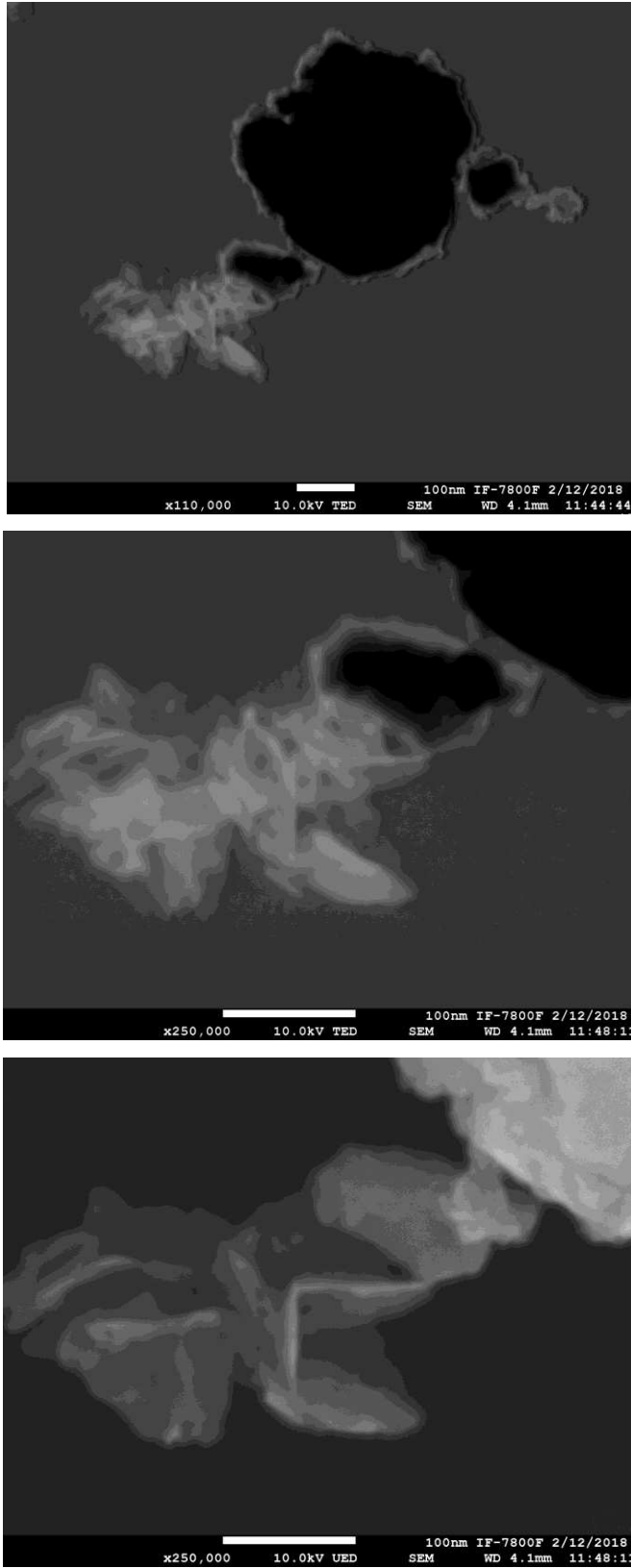


Figura 36. Micrografías SEM para la muestra Ta₂O₅.

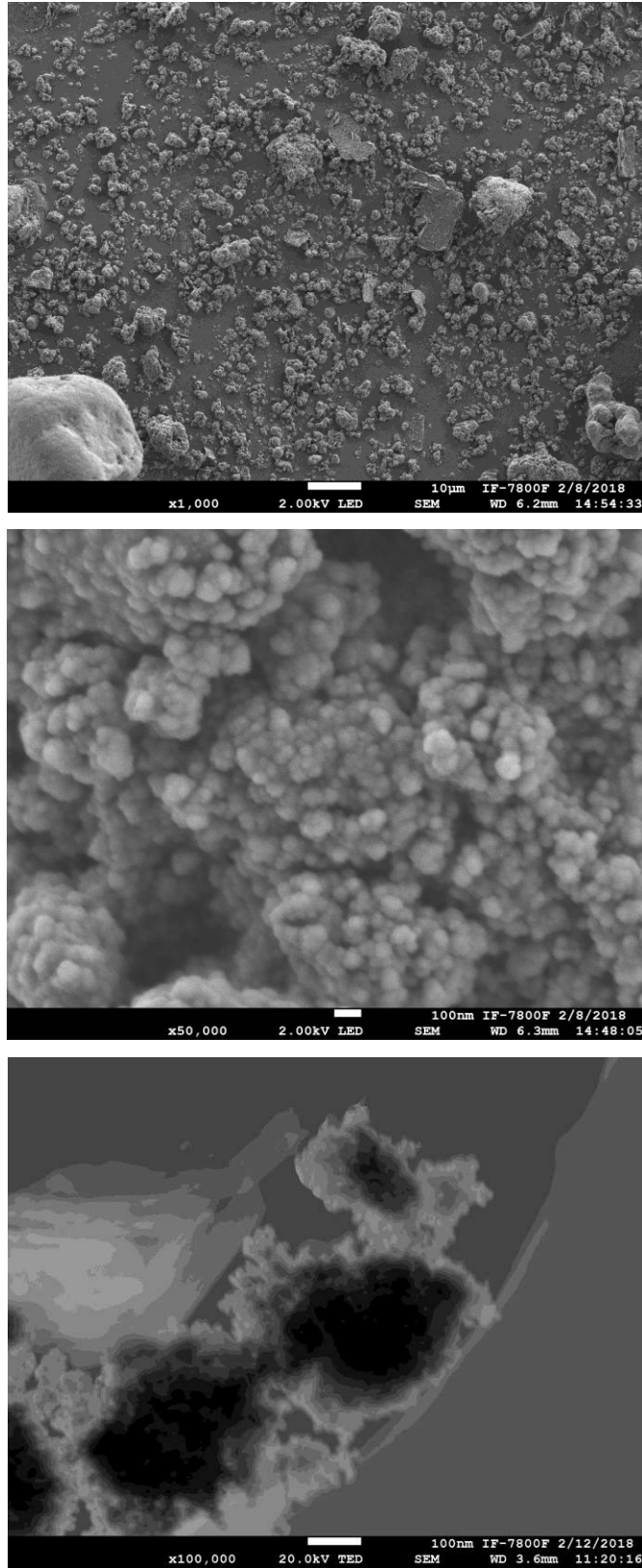
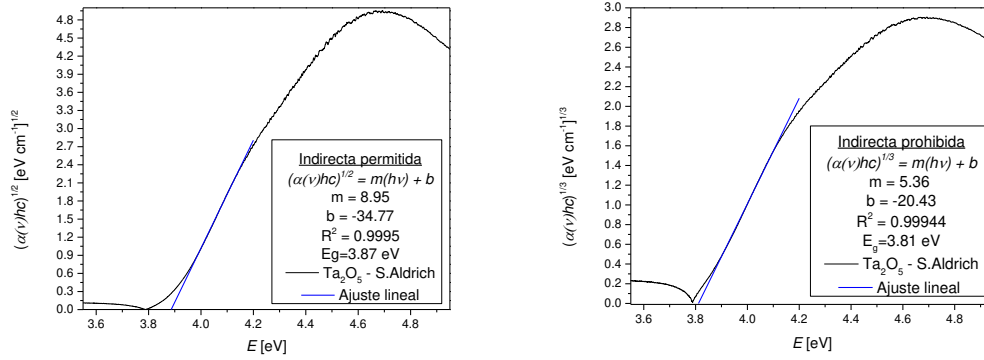
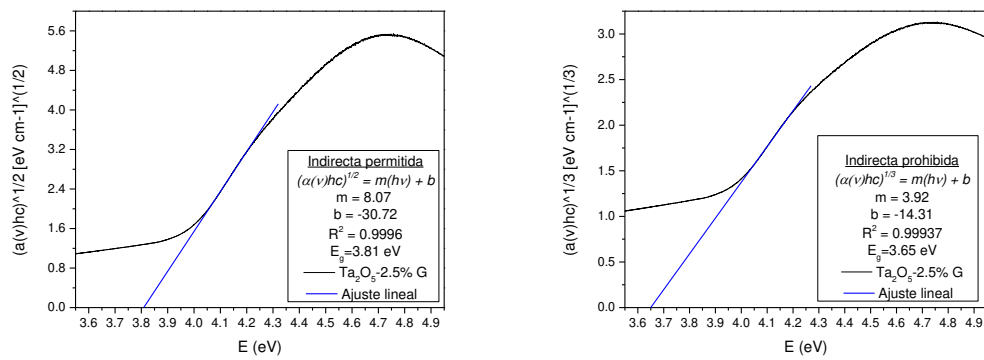


Figura 37. Micrografías SEM para la muestra Ta₂O₅ – 10%G.

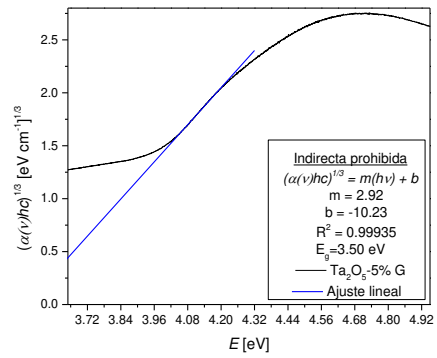
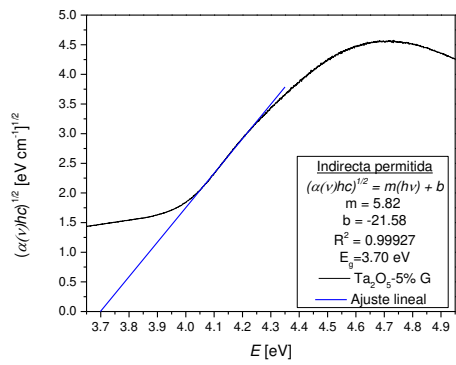
Anexo C. Espectroscopia de reflectancia difusa.



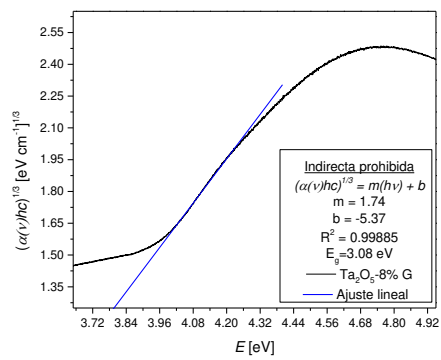
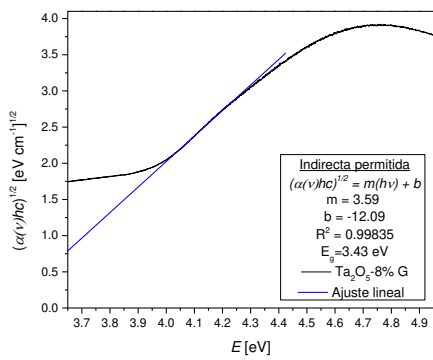
Gráfica 38. Gráficas de Tauc para la muestra Ta_2O_5 – S.Aldrich.



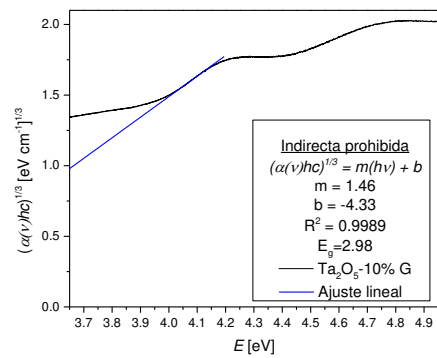
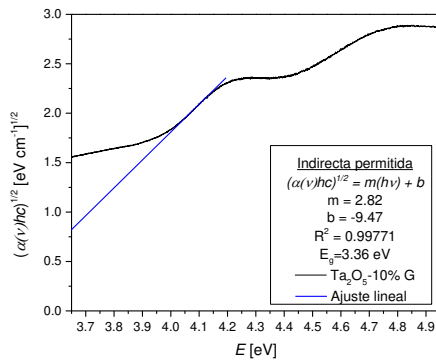
Gráfica 39. Gráficas de Tauc para la muestra Ta_2O_5 – 2.5% G.



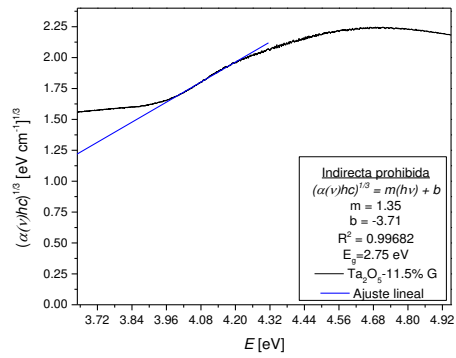
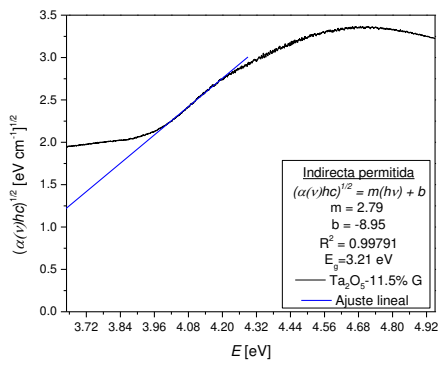
Gráfica 40. Gráficas de Tauc para la muestra Ta₂O₅ – 5% G



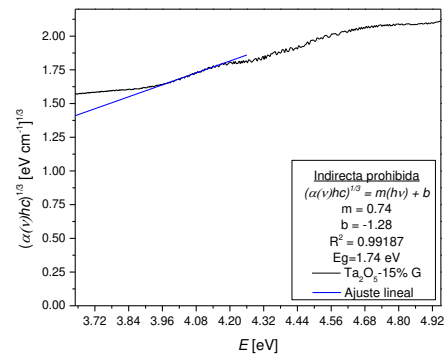
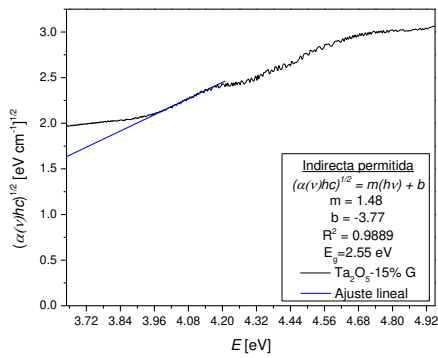
Gráfica 41. Gráficas de Tauc para la muestra Ta₂O₅ – 8% G



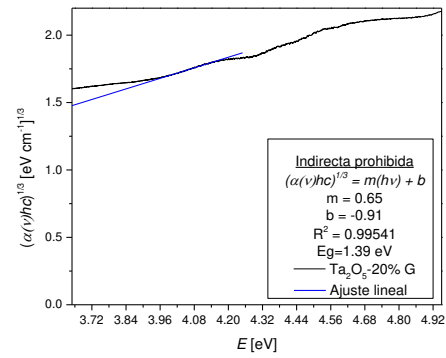
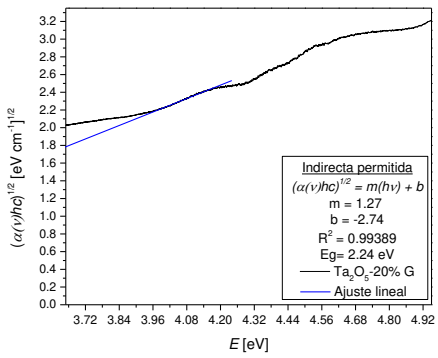
Gráfica 42. Gráficas de Tauc para la muestra Ta₂O₅ – 10% G



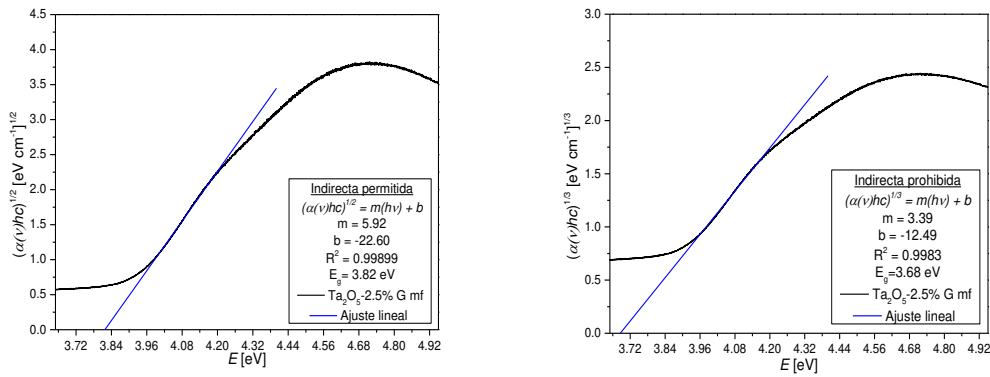
Gráfica 43. Gráficas de Tauc para la muestra Ta₂O₅ – 11.5% G



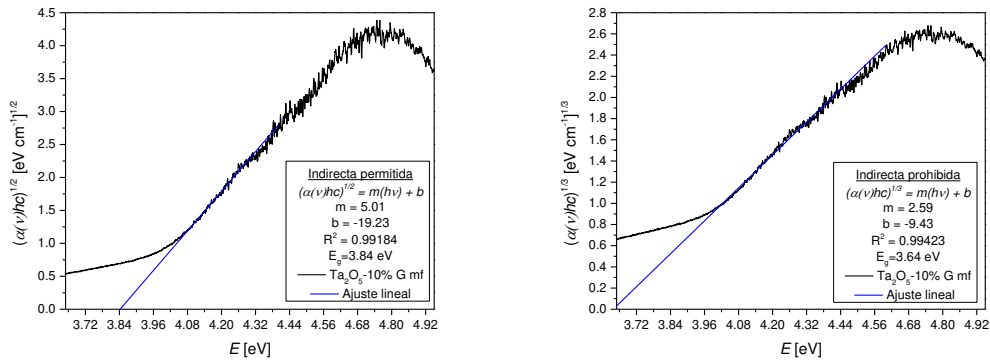
Gráfica 44. Gráficas de Tauc para la muestra Ta₂O₅ – 15% G



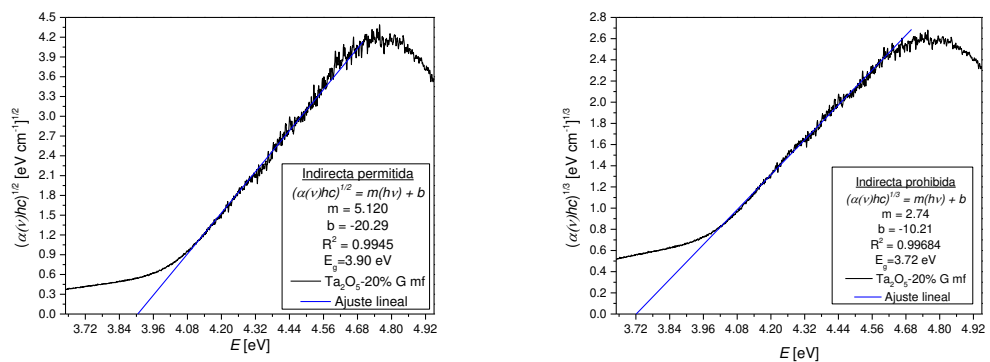
Gráfica 45. Gráficas de Tauc para la muestra Ta₂O₅ – 20% G



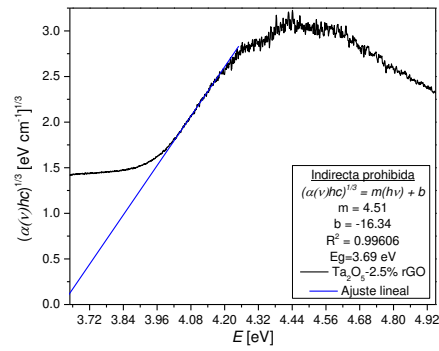
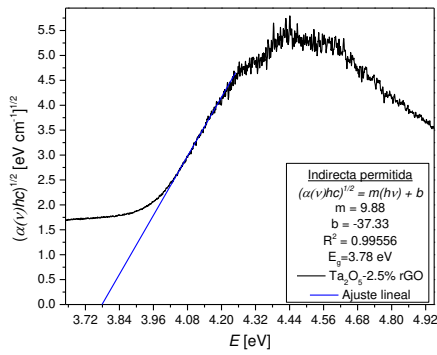
Gráfica 46. Gráficas de Tauc para la muestra Ta₂O₅ – 2.5% G mf



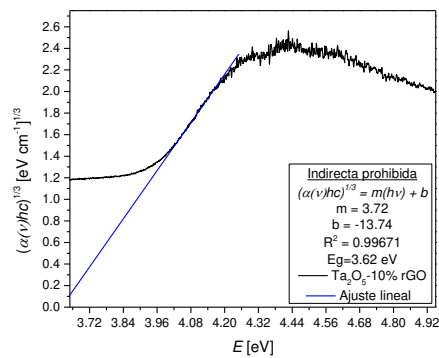
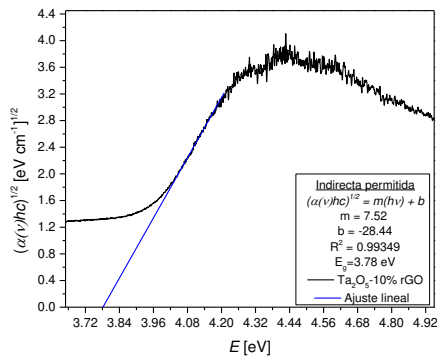
Gráfica 47. Gráficas de Tauc para la muestra Ta₂O₅ – 10% G mf



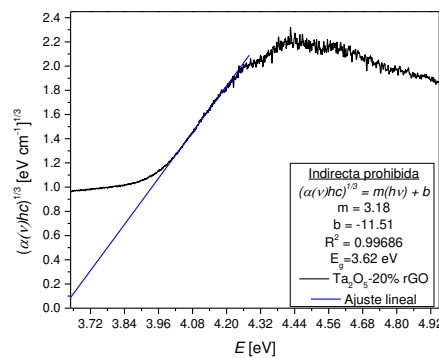
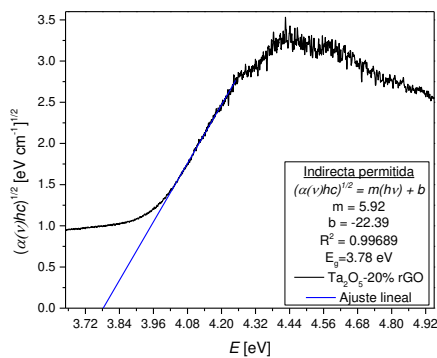
Gráfica 48. Gráficas de Tauc para la muestra Ta₂O₅ – 20% G mf



Gráfica 49. Gráficas de Tauc para la muestra Ta₂O₅ – 2.5% rGO

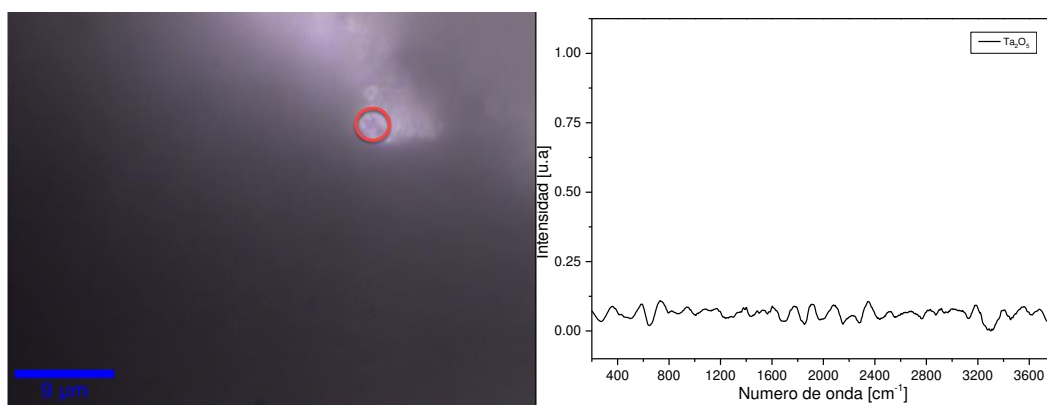


Gráfica 50. Gráficas de Tauc para la muestra Ta₂O₅ – 10% rGO

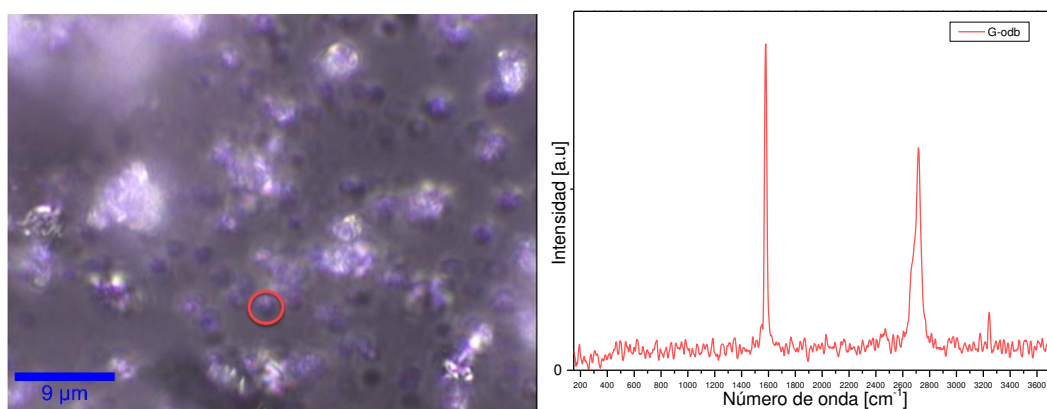


Gráfica 51. Gráficas de Tauc para la muestra Ta₂O₅ – 20% rGO

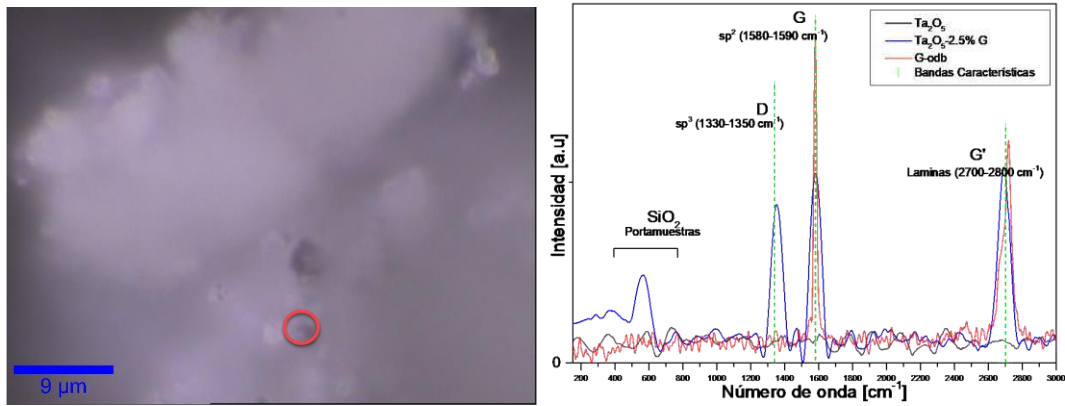
Anexo D. Espectroscopia Raman.



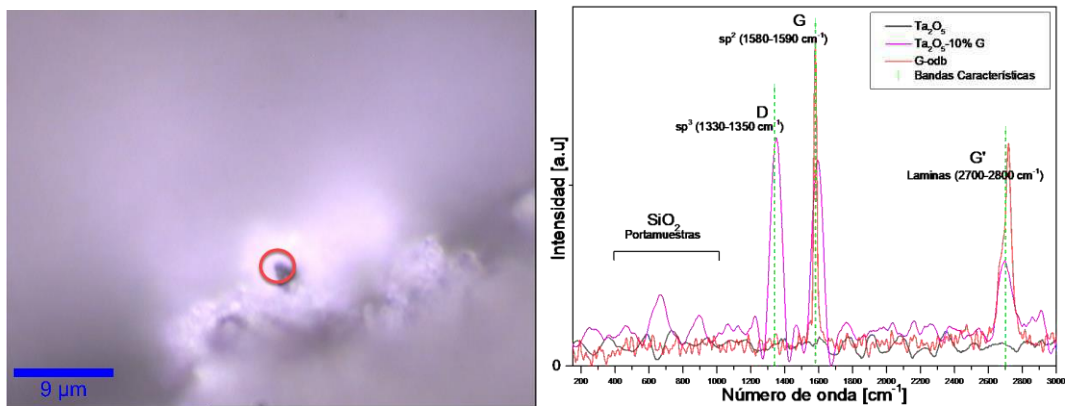
Gráfica 52. Espectro Raman con la corrección de la línea base y micrografía de la muestra Ta₂O₅. La micrografía fue tomada durante este estudio.



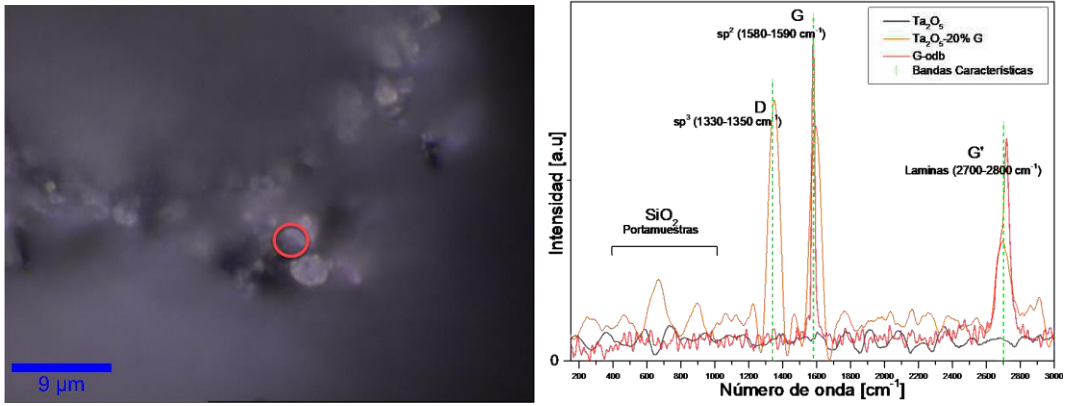
Gráfica 53. Espectro Raman con la corrección de la línea base y micrografía de la muestra G-odb. La micrografía fue tomada durante este estudio.



Gráfica 54. Espectro Raman con la corrección de la línea base y micrografía de la muestra Ta_2O_5 – 2.5% G. La micrografía fue tomada durante este estudio.

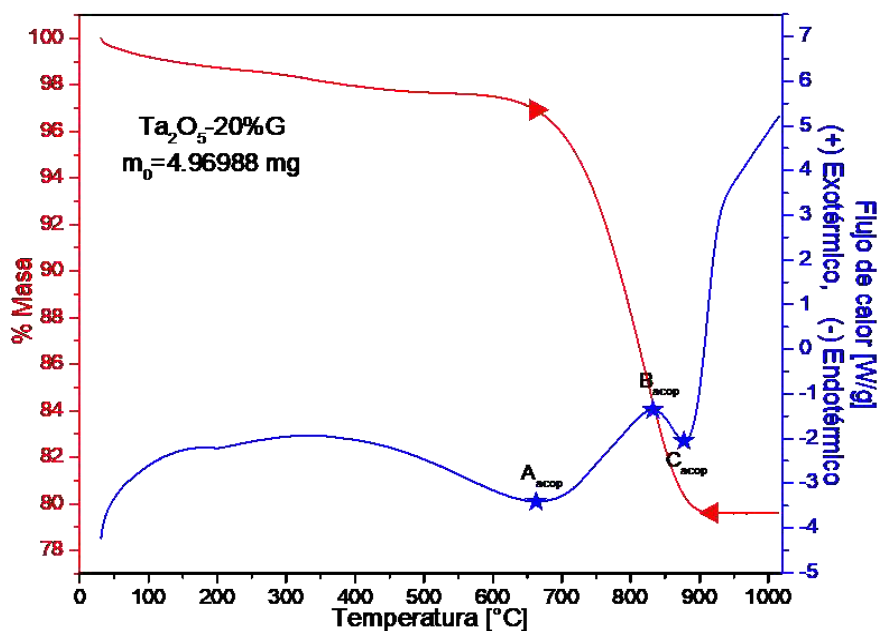


Gráfica 55. Espectro Raman con la corrección de la línea base y micrografía de la muestra Ta_2O_5 – 10% G. La micrografía fue tomada durante este estudio.

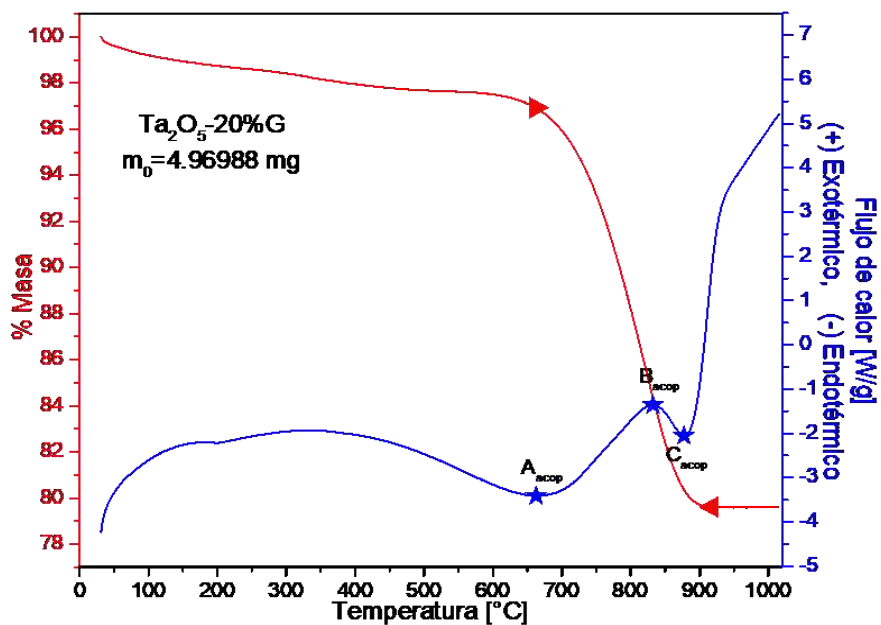


Gráfica 56. Espectro Raman con la corrección de la línea base y micrografía de la muestra Ta₂O₅ – 20% G. La micrografía fue tomada durante este estudio.

Anexo E. Análisis térmicos



Gráfica 57. Termograma simultaneo SDT de la muestras $Ta_2O_5 - 20\% G$.



Gráfica 58. Termograma simultaneo SDT de la muestras $Ta_2O_5 - 20\% G$.