



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA  
MATERIALES ELECTRÓNICOS

**Síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados  
basados en Grafeno/TiO<sub>2</sub>/Au-NPs con aplicaciones  
optoelectrónicas**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A:  
LUIS ALFREDO AYALA FONSECA

TUTOR PRINCIPAL:  
DR. PEDRO SALAS CASTILLO  
CFATA - UNAM

COMITÉ TUTOR:  
DR. JOSUÉ DAVID MOTA MORALES  
CFATA - UNAM

DR. LUIS ARMANDO DIAZ TORRES  
CIO - CONACYT

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QRO. A 25 DE ENERO DE 2021



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.

### *Agradecimientos Técnicos*

Agradezco ampliamente al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca nacional para estudios de posgrado que se me otorgo, la cual me permitió dedicarme de tiempo completo a dichos estudios.

También se agradece al instituto de Neurobiología de la UNAM y en particular a la unidad de microscopía y su técnica titular de la María de Lourdes Palma Tirado, por su ayuda en la obtención de las micrografías TEM.

Al Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales del CFATA-UNAM, especialmente a la Dra. Beatriz Millán Malo por su apoyo en la realización de las caracterizaciones por difracción de rayos X, a la Dra. María Antonieta Mondragón Sosa y la Dra. Genoveva Hernández Padrón por su apoyo con las técnicas espectroscópicas Raman y FTIR.

Se agradece también al Laboratorio de Dispositivos Biofotónicos del Centro de Investigación en Óptica y al Dr. Eden Morales Narváez por su apoyo en la obtención de Mapeos de emisión-excitación. Al Laboratorio de Microscopia de Fuerza Atómica de la facultad de física de la BUAP y al Dr. Francisco Javier Flores Ruiz por la asistencia en la obtención de micrografías AFM, así como al Centro de Geociencias de la UNAM y al Dr. Arturo Gómez Tuena y Manuel Albarrán Murillo por la ayuda y préstamo de equipos para la molienda del grafito precursor.

Un agradecimiento especial al Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM campus Juriquilla y en particular a los laboratorios de Catálisis, Ondas de Choque y Nanobio-óptica por permitirme emplear las instalaciones y equipos que hicieron posible el desarrollo de este proyecto.



# Índice

1	Resumen .....	4
2	Introducción .....	4
2.1	Antecedentes.....	6
2.2	Justificación .....	8
3	Objetivos .....	10
3.1	Objetivo general.....	10
3.2	Objetivos específicos.....	11
3.2.1	Precursores Grafénicos .....	11
3.2.2	TiO <sub>2</sub> Coloidal y funcionalización NGO-TiO <sub>2</sub> .....	11
3.2.3	Nanopartículas de oro .....	12
4	Hipótesis.....	12
5	Marco Teórico.....	13
5.1	Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	13
5.2	Materiales Grafénicos .....	16
5.2.1	Grafeno y óxido de grafeno .....	16
5.2.2	Nanoláminas y GQD's.....	17
5.2.3	Fragmentación por corte oxidativo .....	18
5.3	Compositos GO/TiO <sub>2</sub> .....	19
5.3.1	Método de síntesis solvotermal .....	20
5.4	Au-Nanopartículas.....	22
5.4.1	Anisotropía en nanopartículas plasmónicas .....	23
6	Metodología .....	26
6.1	Materiales y equipos .....	28
6.1.1	Equipos: Caracterización .....	28
6.2	Metodologías para la síntesis de materiales.....	30
6.3	Precursores grafénicos.....	30
6.3.1	Obtención de óxido de grafito: método Hummers modificado.....	30
6.3.2	Exfoliación de láminas de óxido de grafeno.....	31

6.3.3	Corte oxidativo asistido con ultrasonido (NGO, NGA) .....	32
6.3.4	Corte oxidativo asistido con ondas de choque (SWNGO) .....	32
6.4	Síntesis TiO <sub>2</sub> coloidal .....	33
6.4.1	Funcionalización solvotermal Grafeno-TiO <sub>2</sub> (GT) .....	34
6.4.2	Funcionalización: NGO-TiO <sub>2</sub> Coloidal .....	35
6.5	Nanopartículas de oro (Au-NPs) .....	35
6.5.1	Au-NPs coloidal (Método de Turkevich ) .....	36
6.5.2	Nanopartículas de oro con morfología de estrella SAu-NPs .....	37
7	Resultados y discusión .....	38
7.1	Precursores grafénicos óxido de grafeno y fragmentación por corte oxidativo asistido por ultrasonido (GO, NGO y NGA) .....	38
7.2	Corte oxidativo asistido con ondas de choque (SWNGO) .....	43
7.3	Compuestos grafeno-TiO <sub>2</sub> .....	49
7.3.1	Mecanismo competitivo de funcionalización-reducción in situ .....	63
7.3.2	GO-TiO <sub>2</sub> Efecto de Mejora de Señal Raman .....	65
7.4	Funcionalización de Nanoláminas de óxido de grafeno (NGOTiO <sub>2</sub> ) .....	66
7.5	Morfología de Nanopartículas de Oro .....	67
7.5.1	Semillas Turkevich .....	67
7.5.2	Nanopartículas con Morfología de estrella .....	68
8	Conclusiones .....	71
8.1	Fragmentación de láminas de GO por corte oxidativo .....	71
8.2	Síntesis solvotermal de compuesto GO-TiO <sub>2</sub> .....	72
8.3	Nanopartículas de oro (AuNPs y SAuNPs) .....	73
9	Referencias .....	73

## 1 Resumen

En este trabajo se desarrolló una serie de estrategias de carácter químico, para la modificación y control de la morfología de nanoestructuras basadas en grafeno,  $\text{TiO}_2$  y oro; los materiales obtenidos fueron ampliamente caracterizados por medio de diferentes técnicas espectroscópicas, térmicas y de microscopia con la finalidad de estudiar el efecto que las características químicas y morfológicas de estos materiales tienen sobre algunas de sus propiedades físicas más interesantes. De la misma forma se presenta un análisis de los mecanismos de acoplamiento e interacción de estos materiales, con el objetivo de optimizar sus propiedades en búsqueda de su implementación en aplicaciones optoelectrónicas, de sensado y en el área de catálisis.

Derivado de los resultados obtenidos en este proyecto, se llevó a cabo la publicación del artículo “*Enhanced Raman Effect of Solvothermal Synthesized Reduced Graphene Oxide/Titanium Dioxide Nanocomposites*” en la revista indizada ChemistrySelect de Wiley en abril del año 2020.<sup>1</sup>

## 2 Introducción

El titanio (Ti) es el noveno elemento más abundante en la tierra, la forma natural de oxidación de este metal de transición es el  $\text{TiO}_2$  o dióxido de titanio (IV). Este material cuenta con una amplia gama de aplicaciones y es altamente estudiado en procesos de oxidación avanzada, fotocatalisis y conversión de energía. Entre sus principales aplicaciones se encuentran el tratamiento de contaminantes mediante degradación fotocatalítica, su uso como electrodo en procesos de descomposición de agua (*water-splitting*) para la producción de  $\text{H}_2$  y en el diseño de dispositivos fotovoltaicos como las celdas solares de tipo Gratzel (DSSC) en las que se presenta como uno de los semiconductores de mayor interés, además de ser el pigmento de mayor producción a nivel mundial. El  $\text{TiO}_2$  es un material semiconductor con actividad fotocatalítica, que posee una brecha de banda prohibida (*band-gap*) de aproximadamente 3.2 eV en su fase anatasa, lo que le permite ser excitado con luz ultravioleta, que puede ser aportada por la radiación solar. Sin embargo, la rápida recombinación de los pares electrón-hueco generados en las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , así como el bajo porcentaje de luz solar con energía superior a su band-gap (UV-A: 400-315 nm, menor al 5% de la radiación

total), resulta en una eficiencia cuántica baja y una reducción de su actividad fotocatalítica.<sup>2 3</sup>

En la última década, el acoplamiento de TiO<sub>2</sub> con otros semiconductores u otros materiales para formar compuestos nanoestructurados ha sido un método eficaz para reducir la tasa de recombinación de pares electrón-hueco fotogenerados.<sup>4</sup> El grafeno, un alótropo del carbono conformado por una red hexagonal de átomos con hibridación sp<sup>2</sup> y considerado el primer material “bidimensional” en ser sintetizado en un laboratorio, ha resultado ser un material altamente efectivo para este propósito, debido a que posee propiedades ópticas y electrónicas excepcionales, así como una gran área superficial asociada a su morfología, la cual a pesar de ser considerada bidimensional puede consistir de una o varias capas de láminas apiladas.<sup>5</sup> Con este objetivo, se han empleado diferentes metodologías para la obtención de materiales híbridos a partir de TiO<sub>2</sub> y precursores grafénicos, entre las que destaca la funcionalización de óxido de grafeno mediante métodos solvotermales. Además de su simplicidad, estos métodos permiten un alto control sobre el crecimiento y la distribución de las nanopartículas, así como del mecanismo de reducción in-situ del óxido de grafeno durante el proceso.<sup>2</sup>

A la par del desarrollo de aplicaciones para este material híbrido en áreas como el almacenamiento y la conversión de energía, se ha reportado ampliamente que las propiedades electrónicas y ópticas del grafeno pueden variar en función no únicamente de su número de capas, sino también de sus dimensiones laterales.<sup>6-8</sup> Así se ha obtenido una nueva clasificación de materiales nanoestructurados basados en grafeno, entre los que se encuentran las nanocintas (*nanoribbons*), nanoláminas (*nanosheets*) y los puntos cuánticos de grafeno (GQDs, por sus siglas en inglés *Graphene Quantum Dots*), los cuales conservan gran parte de las propiedades interesantes que caracterizan al grafeno, a la vez que presentan propiedades emergentes o la posibilidad de modular las ya existentes.<sup>9,10</sup>

Por otro lado, el uso de nanopartículas (NPs) metálicas con actividad plasmónica, como fotosensibilizadores, resulta una estrategia prometedora debido a la capacidad de las NPs de captar luz en la región visible y el infrarrojo cercano, así como de transferir esta energía al semiconductor, mejorando al mismo tiempo la separación de carga en el TiO<sub>2</sub>.

El uso de nanopartículas de oro por sobre otros metales que presentan absorción en la región visible del espectro electromagnético, como son la plata o el cobre, se debe a una menor tendencia a la oxidación y una mayor robustez en el control del plasmón de superficie a partir de la morfología de las nanopartículas. La dependencia que presenta la banda del plasmón con la forma y el tamaño de las nanopartículas ha sido ampliamente estudiada, permitiendo aumentar la eficiencia catalítica de compuestos como es el caso de Au-TiO<sub>2</sub> a partir del control de la firma espectral de absorción de las nanopartículas.<sup>11</sup>

En este trabajo se pretende la síntesis y caracterización de materiales nanoestructurados compuestos por láminas de óxido de grafeno, dióxido de titanio y nanopartículas de oro, a través de diferentes estrategias que permitan optimizar el control de sus características morfológicas. De la misma forma se pretende realizar un estudio acerca del efecto de estas características morfológicas sobre las propiedades de materiales híbridos basados en estas nanoestructuras y analizar los mecanismos de interacción entre estas mismas.

### 2.1 Antecedentes

Debido a que es considerado biológicamente inerte, abundante y de bajo costo, y poseer propiedades tales como una gran estabilidad ante corrosión fotoquímica y química, el dióxido de titanio es un óxido semiconductor que como nanopartículas o en forma de películas delgadas resulta prometedor para ser utilizado en el desarrollo de tecnologías amigables con el ambiente. Éstas incluyen la búsqueda de fuentes de energía limpia mediante celdas fotovoltaicas y fotocatalíticas, así como en la fotodegradación de contaminantes y el diseño de superficies autolimpiables.<sup>12,13,14</sup> El desarrollo de nuevos materiales que permitan aprovechar las características de este semiconductor ha conducido al estudio y síntesis de diversos compuestos nanoestructurados enfocados en abatir las principales deficiencias del TiO<sub>2</sub>, en torno a la formación y tiempo de vida de los pares electrón-hueco fotogenerados, la movilidad de portadores de carga y el rango de la banda de excitación de este material. Numerosos informes indican que el acoplamiento de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, sobre láminas de grafeno, resulta ser una

estrategia efectiva para atenuar las limitaciones intrínsecas del dióxido de titanio al conducir a una eficiente separación electrón-hueco mejorando el desempeño de este material en aplicaciones electrónicas y fotocatalíticas del  $\text{TiO}_2$ .<sup>15-20</sup>

Aunque los primeros desarrollos teóricos acerca de este material datan del año 1947 por parte del físico Philip Wallace, la obtención de láminas individuales de grafeno y su caracterización no fueron posibles hasta el año 2004 por un grupo en Manchester (Reino Unido) a cargo del profesor Andre Geim, logro por el cual recibiría el premio Nobel en física seis años después. Es importante señalar que con anterioridad se habían logrado obtener materiales grafénicos sin que se identificaran propiedades de interés, como es el caso del óxido de grafeno obtenido por métodos como el de Hummers en 1957, Stauder 1898 y Brodie en 1859. A partir de su obtención, el interés en investigar este material debido a sus inusuales características físicas y estructurales se incrementó de manera exponencial, para el año 2013 el número de publicaciones académicas enfocadas al grafeno equivalía a más de 40 publicaciones diarias.<sup>9,21</sup>

El grafeno en su forma prístina es un material que posee una gran variedad de características excepcionales, una alta movilidad de portadores de carga a temperatura ambiente ( $250\,000\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), alta conductividad eléctrica ( $6000\text{ S cm}^{-1}$ ) y térmica ( $5000\text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), elevada transparencia óptica con una absorción en el visible menor al 2.3%, gran superficie específica ( $2630\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), una estructura increíblemente flexible con un módulo de Young de 1 TPa y una resistencia mecánica de 130 GPa. Es importante recalcar que a raíz de la sensibilidad y dependencia de las propiedades del grafeno a características como son el número de capas, grado de oxidación y dimensiones laterales, existe una familia de materiales que se desprenden de este, denominados materiales basados en grafeno o GBM's por sus siglas en inglés (*Graphene Based Materials*).<sup>22</sup> Adicionalmente las características morfológicas de los GBM's los hacen ideales como matriz de soporte en el diseño de materiales híbridos, permitiendo evitar la aglomeración de nanopartículas a partir del crecimiento in-situ o mediante su adsorción sobre la superficie del grafeno.<sup>23</sup>

La interesante estructura bidimensional (2D) de los materiales grafénicos y la capacidad de inmovilizar nanopartículas sobre su superficie ha llevado a importantes

avances en el diseño de dispositivos y técnicas avanzadas de detección, entre las que destaca la espectroscopía de dispersión Raman mejorada en superficie o SERS por sus siglas en inglés (*Surface Enhanced Raman Scattering*), la cual se ha convertido en una técnica popular en la detección de especies moleculares en muy baja concentración. SERS explota la amplificación de las señales Raman de moléculas ubicadas muy cerca o sobre la superficie de algunas nanoestructuras como son las nanopartículas metálicas, las cuales presentan el fenómeno de resonancia del plasmón de superficie localizada (LSPR, por sus siglas en inglés *Localized Surface Plasmon Resonance*). La técnica espectroscópica SERS proporciona información vibracional sobre las moléculas bajo estudio, lo que permite la detección específica que se puede utilizar para determinar la presencia a nivel de traza de un analito, incluso llegando al límite de detección de una sola molécula.<sup>24,25</sup>

En los últimos años diversos reportes han mostrado que el compuesto ternario grafeno/TiO<sub>2</sub>/AuNPs presenta una alta eficiencia en procesos fotocatalíticos de producción de H<sub>2</sub> mediante *water-splitting* y en la degradación de contaminantes bajo luz visible, de la misma forma en trabajos más recientes este material compuesto ha sido empleado en la fabricación de sustratos para detección SERS, altamente sensibles, reutilizables y autolimpiables mediante la degradación fotocatalítica de los analitos.<sup>26-28</sup> La importancia de estas aplicaciones y el prometedor desempeño que ha mostrado este material, vuelve de gran interés el estudio y la optimización de sus propiedades a partir de la modificación de sus características morfológicas y estructurales.

## 2.2 Justificación

La creciente preocupación ocasionada por los actuales niveles de contaminación global y la aceleración del cambio climático, debidos en parte al consumo de hidrocarburos no renovables como combustibles y materias primas para la industria química, hace del desarrollo de tecnologías ecológicas para la generación de fuentes de energía sustentables y la degradación de contaminantes, uno de los núcleos en los cuales se enfoca gran parte de la investigación científica actual dedicada a la ingeniería de materiales. Por otro lado, el desarrollo de sensores de bajo costo que permitan la

detección a nivel de trazas de contaminantes y analitos de interés en aplicaciones biomédicas es una necesidad actual. El estudio detallado y la optimización de las características relacionadas con la morfología, la interfaz y las interacciones entre los componentes de los materiales nanoestructurados grafeno/TiO<sub>2</sub>/Au sigue siendo muy importante para el diseño y obtención de nuevos nanomateriales dirigidos al desarrollo de dispositivos optoelectrónicos que puedan llegar a una eventual aplicación comercial.

La abundancia y accesibilidad de los precursores de los compuestos grafeno/TiO<sub>2</sub>, sus potenciales aplicación a partir del acoplamiento con nanopartículas de oro, así como las dificultades que presentan los procesos actuales para la obtención de estos materiales, tornan importante el estudio de metodologías que resulten escalables y que cuenten con una mayor robustez en el control y optimización de sus características. La mayoría de los métodos que siguen una aproximación ascendente (*bottom-up*) requieren de equipos sofisticados y una instrumentación compleja, razones por las que se suele recurrir a los métodos de síntesis enfocados en la aproximación descendente (*top-down*), con las ventajas de ser procesos escalables que parten de precursores de bajo costo. En los últimos años, se han desarrollado varios métodos de síntesis como alternativas eficientes en la síntesis de composites grafeno/TiO<sub>2</sub> y otros materiales similares, sin embargo, entre las desventajas de muchos de estos procesos se encuentra la necesidad de realizar tratamientos posteriores para la eliminación de productos residuales de las reacciones de síntesis.<sup>29</sup>

Las nanopartículas de oro con morfología de estrella se encuentran entre las más prometedoras para la generación de electrones calientes debido a la presencia de sitios fuertemente activos dada la concentración de cargas metálicas oscilantes en espacios muy reducidos, como son las puntas afiladas de las nanoestrellas; en consecuencia, son plataformas ideales para la síntesis de fotocatalizadores nanoestructurados. Sin embargo, estas partículas también son especialmente sensibles a factores como la temperatura, a causa de la cantidad de átomos superficiales altamente insaturados. La morfología de estas nanopartículas puede modificarse por diseño durante la síntesis para modificar el número y las dimensiones de las puntas, lo que permite una sintonización predecible de las bandas de *LSPR* desde la parte visible del espectro

electromagnético hasta el *infrarrojo cercano*. Esta capacidad del plasmón, de ser sintonizable en longitudes de onda de baja energía (infrarrojo) es de particular interés ya que es difícil de lograr con las nanopartículas esféricas convencionales y presenta múltiples aplicaciones potenciales. Adicionalmente las nanoestrellas pueden generar mejoras en la intensidad del campo electromagnético localizado alrededor de sus picos, lo que en el caso de compuestos como el Au/TiO<sub>2</sub> conduce a una concentración de electrones calientes directamente en la interfaz entre el metal y el TiO<sub>2</sub>. El desarrollo de métodos sintéticos que permitan el acoplamiento de estos materiales y la producción de estructuras híbridas grafeno/TiO<sub>2</sub>/Au-Nanoestrellas, manteniendo el control de sus características morfológicas individuales y sus respectivas ventajas, continua siendo un reto de interés para la ciencia e ingeniería de materiales.<sup>30</sup>

El estudio y determinación de las condiciones de síntesis óptimas, así como las interacciones, mecanismos de acoplamiento y el control de las características morfológicas de los componentes de nanomateriales híbridos GO/TiO<sub>2</sub>/Au, son un tema de investigación particularmente importante para lograr su implementación en el desarrollo de nuevas tecnologías en las áreas fotocatalisis, sensado y monitoreo.<sup>31</sup> En este trabajo se plantea realizar dicho estudio dentro del laboratorio de Catálisis del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, con lo cual, este proyecto busca contribuir a la investigación y desarrollo de futuras aplicaciones optoelectrónicas, a través del desarrollo de nuevos materiales que aprovechen el control de fenómenos como el efecto SERS a partir de sus características químicas y morfológicas.

## 3 Objetivos

### 3.1 Objetivo general

Llevar a cabo la síntesis y caracterización de nanoestructuras basadas en grafeno, TiO<sub>2</sub> y nanopartículas de oro con características morfológicas que permitan optimizar su rendimiento en aplicaciones optoelectrónicas. Estudiar diferentes estrategias de optimización de las características fisicoquímicas de estos nanomateriales, así como las interacciones y los mecanismos de acoplamiento de estos como parte de nanoestructuras híbridas que permitan la posterior obtención de dispositivos basados

en el acoplamiento de nanopartículas de oro con morfología de estrella (**SAuNPs**) depositadas sobre nanoláminas de óxido de grafeno (**GO**) y microláminas de GO funcionalizadas con  $\text{TiO}_2$ .

## 3.2 Objetivos específicos

### 3.2.1 *Precursores Grafénicos*

- Sintetizar óxido de grafito (**GrO**) a partir de barras de grafito comercial por el método de oxidación química conocido como Hummers Modificado.
- Obtener óxido de grafeno (**GO**) mediante la exfoliación física del óxido de grafito (**GrO**) en un baño ultrasónico.
- Evaluar la viabilidad de obtener nano-láminas y puntos cuánticos de óxido de grafeno mediante un proceso de corte oxidativo asistido por ultrasonido, utilizando peróxido de hidrógeno (**NGO**) e hidróxido de amonio (**NGA**) como agentes oxidantes.
- Llevar a cabo la caracterización de los precursores grafénicos. Analizar la morfología (tamaño y forma) de las láminas, así como los efectos que los procesos de fragmentación tengan en la distribución de grupos oxigenados sobre el GO y sus propiedades ópticas por medio de espectroscopias FTIR, Raman, microscopia electrónica de transmisión (TEM) y de fuerza atómica (AFM), y potencial Z.

### 3.2.2 *TiO<sub>2</sub> Coloidal y funcionalización NGO-TiO<sub>2</sub>*

- Obtener un coloide de  $\text{TiO}_2$  (**COLTIO**) mediante un proceso sol-gel solvotermal, el cual funcione como precursor para la obtención de nanopartículas monocristalinas de  $\text{TiO}_2$  con fase anatasa.
- Llevar a cabo la funcionalización de GO con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  por medio de un proceso solvotermal a partir del coloide previamente obtenido, utilizando como medio solvente una mezcla metanol-agua (**GT**).
- Caracterización de las nanopartículas obtenidas del coloide COLTIO para los materiales híbridos obtenidos mediante la funcionalización solvotermal, a partir de las técnicas de espectroscopía óptica FTIR y Raman, microscopías electrónicas de transmisión (TEM y HRTEM), y difracción de rayos X (DRX).

- Analizar el efecto que los procesos de fragmentación de **GO** tienen sobre los mecanismos de incorporación de dióxido de titanio sobre las láminas **NGO**, así como la reducción in-situ de las láminas de **GO** y **NGO** a causa del proceso solvotermal.

### 3.2.3 *Nanopartículas de oro*

- Sintetizar nanopartículas de oro con morfología de estrella mediante un proceso de dos etapas: la obtención de nanopartículas de oro (clústeres o semillas) a partir de la metodología de Turkevich (**AuNPs**), seguido de una etapa de crecimiento anisotrópico en forma de estrella (**SAuNPs**) utilizando nitrato de plata.
- Caracterizar mediante microscopia TEM, espectroscopia FTIR, UV-Vis y Raman, los materiales compuestos grafeno/TiO<sub>2</sub>/Au. Así mismo, evaluar la viabilidad de su aplicación como sustrato para análisis Raman-SERS utilizando cristal violeta como una molécula-analito ampliamente reportada.

## 4 Hipótesis

El dióxido de titanio es un material sumamente prometedor para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, cuyas aplicaciones se encuentran principalmente limitadas por una alta recombinación de pares electrón-hueco y un rango de excitación restringido a la región UV. La hibridación de este semiconductor con materiales grafénicos como matrices de soporte con alta conductividad electrónica, así como la sensibilización a longitudes de onda dentro del espectro visible, mediante el acoplamiento de nanopartículas de oro, son estrategias que a partir de un control fino de la morfología de los componentes permiten aumentar la eficiencia de nanoestructuras híbridas que podrían abrir la puerta a diversas aplicaciones de interés en las áreas de óptica, catálisis y electrónica.

## 5 Marco Teórico

### 5.1 Dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

El dióxido de titanio o Titania, considerado un fotocatalizador prototípico, presenta tres principales polimorfos o fases cristalinas (Fig. 5.1): anatasa {tetragonal, grupo espacial  $I4_1/amd$ }, rutilo {tetragonal, grupo espacial  $P4_2/mnm$ } y brookita {ortorrómbica, grupo espacial:  $Pbca$ }. La generación de pares electrón-hueco fotogenerados en el  $\text{TiO}_2$  y por ende su desempeño como fotocatalizador, se encuentran regidos por factores interrelacionados como son la estructura cristalina, su brecha de banda prohibida o *bandgap*, la composición de fases y la distribución de tamaños de grano y cristalita, así como de las especies (oxigenadas) sobre su superficie.

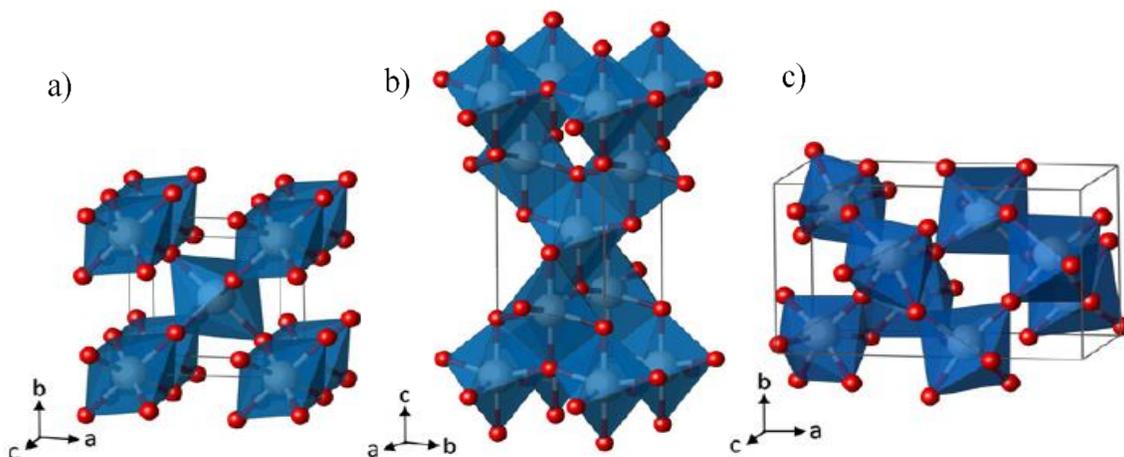


Figura 5.1 Fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$ : rutilo (a), anatasa (b) y brookita (c), parámetros de red:  $a=b=4.5937 \text{ \AA}$  y  $c=2.9581 \text{ \AA}$  para rutilo;  $a=b=3.7842 \text{ \AA}$  y  $c=9.5146 \text{ \AA}$  para anatasa;  $a=9.16 \text{ \AA}$ ,  $b=5.43 \text{ \AA}$  y  $c=5.13 \text{ \AA}$  para brookita. [Adaptada de: J. Phys. Condens. Matter., 24, 2012]

El proceso de generación de pares electrón-hueco del  $\text{TiO}_2$  se puede esquematizar como para cualquier semiconductor, considerando que, a diferencia de los metales, las bandas de conducción y valencia de estos materiales no presentan un traslape, lo cual da lugar al concepto *bandgap*, que está definido por la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la inferior de la banda de conducción de dicho semiconductor (Fig. 5.2.a). Una vez que los electrones en la banda de valencia de la Titania son excitados con una longitud de onda de igual o mayor energía que la de su brecha de banda, su desplazamiento hacia la banda de conducción conlleva la formación

de huecos en la banda de valencia, los huecos generados en su banda de valencia pueden ser utilizados en la oxidación de moléculas orgánicas y reaccionar con  $H_2O_2$  o iones hidróxido para producir radicales hidroxilos, mientras que los electrones fotogenerados hacia su banda de conducción pueden llegar a reducir el oxígeno molecular al anión superóxido  $O_2^{\cdot -}$  y  $H_2O_2$ . De esta forma se pueden entender tanto la fotogeneración de pares electrón-hueco que permiten su aplicación en celdas fotovoltaicas, como las principales reacciones útiles en los procesos fotocatalíticos en los que se implementa el  $TiO_2$  (Fig. 5.2.b).

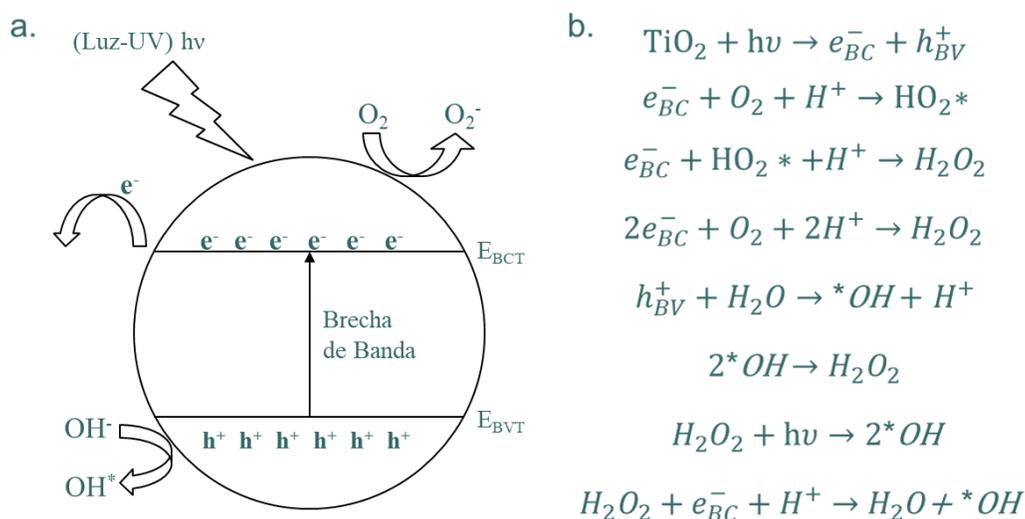


Figura 5.2. Diagrama esquemático de la brecha de banda (*bandgap*) entre los niveles de energía de la banda de valencia ( $E_{BVT}$ ) y la banda de conducción ( $E_{BCT}$ ) del  $TiO_2$ , así como del proceso de generación de pares electrón-hueco del semiconductor (a), mecanismos de reacción y formación de especies reactivas de oxígeno ROS (b).

La fase anatasa destaca como la de mayor implementación a nivel industrial debido a que presenta una mayor actividad fotocatalítica que el resto de las fases, esto sucede a pesar de poseer un *bandgap* ligeramente mayor que el del rutilo, debido a una menor tasa de recombinación de pares electrón-hueco fotoinducidos. Esta mayor banda prohibida también representa para los electrones en la banda de valencia, la posibilidad de llegar a alcanzar niveles de energía más altos, aumentando la probabilidad de intercambios y reacciones redox con las moléculas adsorbidas sobre el  $TiO_2$ . Cabe destacar que la actividad fotocatalítica del  $TiO_2$  también varía dependiendo de la

dirección cristalográfica de crecimiento o el plano cristalográfico de la estructura sobre el cual ocurran las reacciones.

El estudio y la obtención de fases puras fue el enfoque de principal interés en este material por mucho tiempo, sin embargo, la combinación de fases ha demostrado importantes mejoras en el desempeño de este y otros materiales en las últimas décadas. Aunque los informes recientes demuestran que fases mixtas como la anatasa-rutilo del  $\text{TiO}_2$  tienen una mejor actividad fotocatalítica y un mayor rendimiento en procesos como la producción de  $\text{H}_2$ , en comparación con las fases puras, sugiriendo la posibilidad de formación de una heterounión estable que permite separar más eficazmente los electrones y huecos fotogenerados, sin embargo, los mecanismos subyacentes sobre la actividad mejorada del  $\text{TiO}_2$  fase mixta están lejos de estar bien especificados. Una visión profunda de la interacción entre anatasa y rutilo es uno de los retos para la construcción de fotocatalizadores avanzados.<sup>32</sup> Las investigaciones sobre el mecanismo de transferencia de los portadores de carga en estos materiales, proponen que el incremento en la actividad fotocatalítica de los cristales multifase se atribuye a una transferencia de carga dentro del régimen conocido como esquema-Z en procesos de catálisis heterogénea (Figura 5.3). Así también, se señala que la recombinación de pares electrón-hueco en la interfaz entre diferentes fases del cristal mixto mejora la tasa de separación de electrones y huecos en la muestra.<sup>33,34</sup>

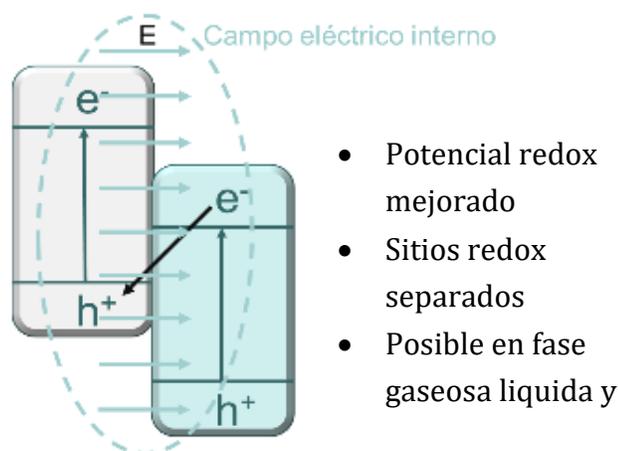


Figura 5.3. Esquema-Z de transferencia de carga en catálisis heterogénea y las principales características de este mecanismo

El sistema en fotocatalisis del esquema-Z directo fue propuesto a partir de dos publicaciones entre 2009 y 2010 por Cheng<sup>35,36</sup> y demostrado experimentalmente en 2013. La construcción del esquema-Z puede realizarse simplemente acoplando dos semiconductores con estructuras de banda adecuadas, en principio el flujo de portadores de carga fotogenerados es guiado por la presencia de un campo eléctrico interno. Al ser irradiado con luz los electrones fotogenerados inactivos sobre el semiconductor oxidativo pueden directamente migrar a través de la interfaz entre los dos semiconductores y combinarse con los huecos fotogenerados inactivos del otro semiconductor o fase. La eliminación de los electrones y huecos inactivos fotogenerados y la migración de los portadores de carga hacia la interfaz de contacto puede cargar la región cercana y crear un campo eléctrico interno, creando una heterounión estable manteniendo los sitios de reducción y oxidación separados, minimizando la recombinación de los electrones y huecos fotogenerados más próximos a la interfaz.<sup>37</sup>

## 5.2 Materiales Grafénicos

### 5.2.1 Grafeno y óxido de grafeno

Para comenzar a entender la estructura y las características inusuales del grafeno, uno de los alótropos del carbono, es importante considerar el carácter tetravalente de este elemento y su capacidad de conformar diferentes hibridaciones. Estas son características de gran relevancia que dan lugar a la amplia gama de compuestos y configuraciones alotrópicas que este elemento es capaz de adoptar. La morfología del grafeno, considerado el material (2D) más delgado que ha logrado ser sintetizado, puede ser descrita en términos simples como una lámina semiplana de un átomo de espesor con leves ondulaciones que están relacionadas a estabilidad termodinámica.

La estructura del grafeno se conforma por una red hexagonal de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  y suele ser considerado bloque de construcción de otros alótropos del carbono con la misma hibridación, como son el grafito o los nanotubos de carbono. El termino hibridación hace referencia a la combinación de orbitales atómicos diferentes, aunque con niveles de energía cercanos como ocurre en el caso del carbono. La

hibridación  $sp^3$  ocurre cuando el orbital  $2s$  y los tres orbitales  $2p$  se combinan generando así cuatro orbitales híbridos con la misma energía en geometría tetragonal. Dicha energía es menor a la que tendrían originalmente los orbitales  $2p$ . De la misma forma la hibridación  $sp^2$  se debe a la combinación del orbital  $2s$  con dos de los orbitales  $2p$ , lo cual resulta en tres orbitales híbridos de igual energía en una geometría planar trigonal y un orbital  $p$  sin hibridar, mientras que la hibridación  $sp$  surge de la combinación del orbital  $2s$  con uno de los orbitales  $2p$  generando un solo orbital híbrido  $sp$  y manteniendo dos orbitales  $2p$  sin hibridación.<sup>38,39</sup>

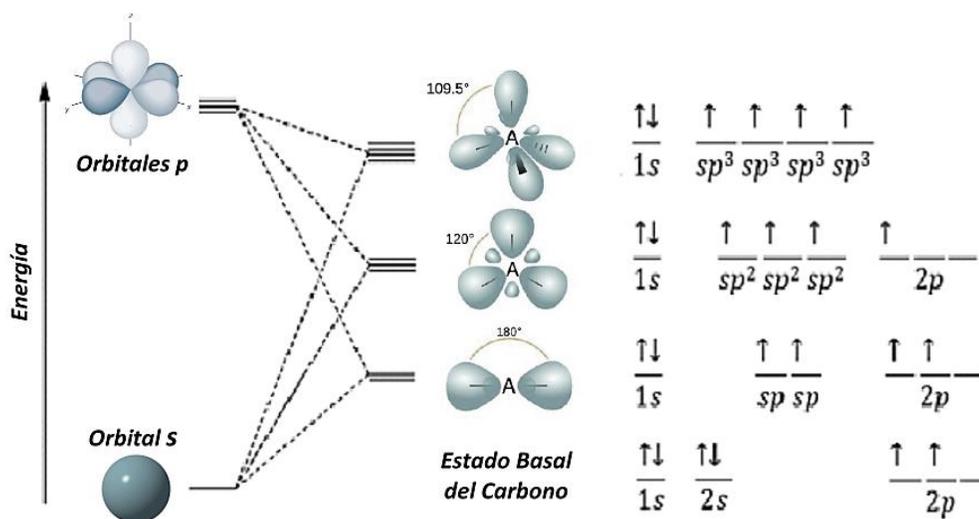


Fig. 5.4. Diagrama de hibridaciones del átomo de carbono. [Adaptada de Aniruddha Mukherji, 2016].

### 5.2.2 Nanoláminas y GQD's

Los materiales basados en grafeno obtenidos a partir del control y modificación de algunas de sus características como son sus dimensiones laterales, variaciones en su grado de oxidación y su capacidad de funcionalización, han demostrado la posibilidad de acceder a un conjunto de nuevas y particulares propiedades con aplicaciones potenciales en diversos campos. Nano materiales basados en grafeno (Nano-GBM) como los puntos cuánticos de grafeno y nanoláminas de óxido de grafeno como las que se obtuvieron en este trabajo son algunos de los ejemplos de materiales con características distintas al grafeno y óxido de grafeno precursores.

El efecto de la reducción de dimensiones laterales sobre las propiedades de los materiales grafénicos a una escala menor a los 100 nm y previos a la aparición del efecto de confinamiento cuántico, se puede observar principalmente en láminas de grafeno oxidado y rGO obtenido a partir de ciertos reductores orgánicos como la hidracina. Como se señaló anteriormente, el GO muestra entre sus características una buena estabilidad coloidal presentando además la capacidad de dispersar en agua otros materiales grafénicos como rGO y CNT, esto es debido en parte a que existen regiones funcionalizadas y sin funcionalizar dentro de la red, las cuales actúan como regiones hidrófobas e hidrófilas respectivamente, así como a las repulsiones electrostáticas que se presentan entre los grupos carboxilo presentes en los bordes de las láminas de GO. Razón por la cual, la estabilidad en dispersión de estos materiales se puede modificar a partir del incremento de grupos carboxilo que resulta inherente a la fragmentación de las láminas mediante metodologías *Top-down* como el corte oxidativo. Otro efecto de la miniaturización de láminas de óxido de grafeno es el aumento en su fluorescencia intrínseca a la composición, la cual a diferencia de los puntos cuánticos, no es una consecuencia del confinamiento cuántico, si no de transiciones electrónicas que ocurren entre los dominios  $sp^2$  de las regiones sin oxidar y los grupos oxigenados cercanos, habiendo una principal contribución de los grupos carboxilo COOH cuya presencia aumenta ante la generación de nuevos bordes.<sup>40-42</sup>

### *5.2.3 Fragmentación por corte oxidativo*

Para la obtención de nanoláminas y GQDs se presentan nuevamente múltiples rutas de síntesis, la metodología planteada en este trabajo para la obtención de los precursores grafénicos GO y NGO de los nanocomposites, consiste en técnicas pertenecientes al enfoque *Top-down*. Además de las ventajas antes mencionadas para este enfoque, en el caso de los materiales grafénicos las rutas ascendentes o de auto-ensamblaje muestran el inconveniente de producir materiales de capa múltiple, con propiedades inferiores a las de tipo descendente. Las técnicas *Top-down* son actualmente las más utilizadas para la obtención de nanoláminas y puntos cuánticos de grafeno, siendo la metodología de corte oxidativo asistido por ultrasonido propuesta en este trabajo una derivación de varias de estas técnicas.



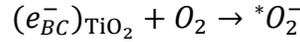
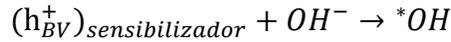
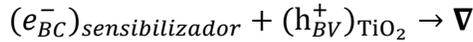
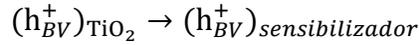
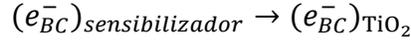
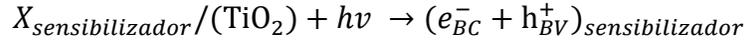
Figura 5.5. Mecanismo de corte oxidativo asistido por ultrasonido, los grupos epóxido ubicados en los planos basales del óxido de grafeno se muestran de color verde y los grupos carboxilos formados en los bordes a partir del ataque de radicales OH en el proceso de fragmentación de color morado. [Adaptada de: Jiawei, Materialstoday Communication, 2016]

### 5.3 Compositos GO/TiO<sub>2</sub>

Como ya se mencionó el TiO<sub>2</sub> ha recibido mucha atención como material semiconductor,<sup>43</sup> sin embargo, presenta una rápida recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados reduciendo su eficiencia cuántica; considerando que el espectro solar está constituido por 3-5% de la luz ultravioleta capaz de excitar este material, su eficacia y viabilidad comercial en aplicaciones prácticas es limitada. Por lo tanto, se ha trabajado mucho para reducir el fenómeno de recombinación y activar este semiconductor en la región visible del espectro electromagnético mediante el acoplamiento de metales de transición o la incorporación de semiconductores con potenciales de banda menores como sensibilizador.

Para superar estas dificultades, el acoplamiento de TiO<sub>2</sub> con otros materiales ha demostrado ser también una estrategia eficaz para reducir las tasas de recombinación de pares de electrones y huecos, que puede evitarse en gran medida diseñando una heterounión u homounión entre semiconductores.<sup>44</sup> En este sentido, la alta superficie específica, su estructura de bandas y la movilidad de los transportadores electrónicos que presenta el grafeno han dado como resultado una mejora en las propiedades electrónicas y fotocatalíticas cuando se combina con TiO<sub>2</sub>.<sup>45</sup> El mecanismo catalítico de los materiales compuestos o multifase más aceptado a base de grafeno y dióxido de

titanio es el conocido como de transferencia de doble de carga asociado a una esquema-Z indirecto,<sup>46</sup> este mecanismo es el siguiente:



### 5.3.1 Método de síntesis solvotermal

Los nanocompuestos de óxido de grafeno/TiO<sub>2</sub> pueden obtenerse mediante una gran variedad de enfoques, entre las que se incluyen estrategias hidrotérmicas o solvotérmicas, mezcla mecánica, procesamientos sol-gel, síntesis asistidas por microondas, entre otros.<sup>47,48</sup> El método solvotermal es una de las alternativas de síntesis de los composites grafeno/TiO<sub>2</sub> que presentan las ventajas de tener una baja complejidad técnica y ser procesos fácilmente escalables, a la vez, que permiten un alto control mediante la posibilidad de modificar fácilmente diversos parámetros de la síntesis. Esta sencilla metodología que proporciona una ruta de reacción de un solo paso para materiales complejos consiste a grandes rasgos en reacciones químicas llevadas a cabo en un disolvente, las cuales tienen lugar en un sistema aislado sometido a tratamientos térmicos generalmente por encima del punto de ebullición del medio, con el objetivo de lograr disolver o hacer reaccionar especies que en condiciones normales resultan inertes o muy poco solubles entre sí. El método solvotermal aprovecha que, características importantes como producto iónico (producto de las concentraciones de iones presentes en una disolución), densidad, conductividad térmica, viscosidad, capacidad calorífica y la constante dieléctrica son altamente dependientes a las condiciones de presión y temperatura, por lo que, ajustando estos parámetros de síntesis, se pueden obtener propiedades específicas del disolvente.

Como ejemplo, a medida que aumenta la temperatura, la constante dieléctrica del agua desciende rápidamente, esta caída tiene grandes implicaciones en la solubilidad de especies iónicas y polares que pueden precipitar a una fase sólida, efecto que se suele utilizar en la síntesis de materiales inorgánicos el  $\text{TiO}_2$ .<sup>100,101</sup>

Adicionalmente al control de las condiciones de temperatura y presión autógena, el uso de solventes también ofrece una alta difusividad, lo que aumenta la movilidad de los iones disueltos y permite una mejor mezcla de los reactivos. Aunque el medio utilizado en una síntesis solvotermal puede ser cualquier disolvente orgánico o inorgánico, el agua y medios orgánicos de bajo impacto ecológico como los alcoholes simples son actualmente algunos de los principales medios que se busca utilizar en estos procesos. Estos solventes pueden actuar además como agentes reductores, permitiendo que se lleven a cabo procesos como la funcionalización y reducción in-situ de óxido de grafeno, evitando la necesidad que suelen tener compositos como el grafeno/ $\text{TiO}_2$  de tratamiento posteriores.<sup>49</sup>

Adicionalmente dicho método permite controlar parámetros que son importantes para la catálisis y la fotoactividad en general del  $\text{TiO}_2$ , como son el tamaño de cristal, su distribución, la superficie específica y la estructura cristalina de las nanopartículas, características que afectan directamente las propiedades electrónicas y el número de sitios activos del material.<sup>50</sup> La estrategia solvotermal ofrece por lo tanto ventajas significativas al ser una ruta sintética simple que permite la funcionalización superficial simultánea y la reducción del óxido de grafeno a óxido de grafeno reducido (rGO).<sup>51</sup> Dadas las ventajas del método solvotermal, en este trabajo se sintetizaron nanocompuestos de rGO/ $\text{TiO}_2$  a través de una técnica solvotermal sencilla, usando bajas temperaturas de reacción (60°C, 90°C, 120°C) en contraste con gran parte de las metodologías reportadas las cuales se concentran en temperaturas por encima de los 100°C.<sup>50,52,53</sup>

Se ha demostrado el uso de nanocompuestos de  $\text{TiO}_2$ -grafeno como fotoánodo en células solares,<sup>54</sup> como fotocatalizador en la degradación de contaminantes,<sup>55</sup> como biosensor,<sup>56</sup> y, también, como recubrimiento para producir textiles inteligentes.<sup>57</sup>

Además, la espectroscopia Raman mejorada en la superficie podría ser un área potencial para explorar posibles aplicaciones de estos nanocompuestos.

#### 5.4 Au-Nanopartículas

Aunque históricamente el oro se consideraba un metal químicamente inerte debido a la incapacidad de su superficie para quimisorber o disociar moléculas como el O<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>, en contraste con otros metales como el paladio o el platino, en la década de 1980 diversas investigaciones mostraron la presencia de actividad catalítica en oro catiónico (especie activa Au<sup>3+</sup>, ciclo catalítico entre Au<sup>+</sup> y Au<sup>3+</sup>) así como en nanopartículas de Au soportadas sobre óxidos metálicos incluso a temperaturas cercanas a los -70°C.<sup>58</sup>

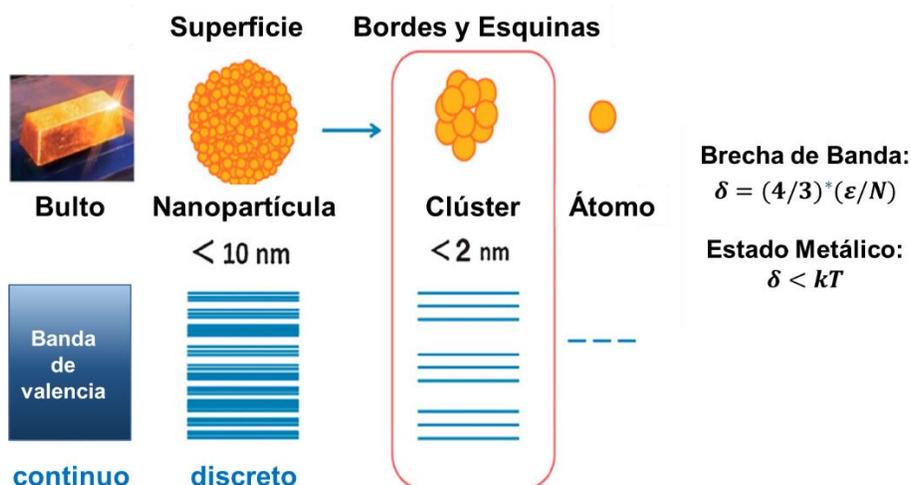


Figura 5.6. Efecto del tamaño de partícula sobre la estructura de bandas de las Au-NPs, ecuación para estimación de band-gap y condición de carácter metálico. [Adaptada de Ishida, Chem. Rev. 2020]

Los cambios presentados en el comportamiento del oro a escala nanométrica pueden explicarse a partir del importante incremento en la fracción de átomos en sitios superficiales a medida que se disminuye el diámetro de las nanopartículas. Para el caso de una partícula icosaédrica conformada por 147 átomos de Au, el 63% de los átomos se encontrarían en sitios superficiales y el 49% en la fracción de bordes y esquinas. La existencia de sitios superficiales coordinados altamente insaturados proporciona sitios de adsorción, al mismo tiempo, el alto número de átomos expuestos sobre la superficie resulta en un aumento de la energía superficial de las NPs y, por ende, de su actividad catalítica.<sup>59</sup> De acuerdo con diversos reportes el oro es capaz de mantener su carácter metálico, hasta un radio crítico cercano a 2 nm, sin embargo, a medida que se disminuye

el tamaño de las partículas metálicas, la banda de valencia continua del metal en bulk comienza a presentar niveles de energía discretos de forma similar a los óxidos semiconductores.<sup>60</sup>

### *5.4.1 Anisotropía en nanopartículas plasmónicas*

Como se mencionó en la introducción, las nanopartículas de metales nobles muestran un comportamiento plasmónico que puede ajustarse de manera relativamente sencilla mediante variaciones en el tamaño y la forma de las partículas y que resulta de gran interés en diversas áreas de la investigación científica y tecnológica actual. Entre estas las nanopartículas de oro (AuNPs) juegan un papel central en el estudio de los fenómenos plasmónicos, ya que sus resonancias ocurren en el rango visible e infrarrojo (IR) del espectro electromagnético, y a que poseen características como una buena inercia química, biocompatibilidad y una fácil funcionalización, lo que las hace atractivas para un gran número de aplicaciones en el área de las ciencias biológicas.

La ingeniería para el control de la morfología de nanopartículas anisotrópicas ha demostrado ser una herramienta extremadamente poderosa para el ajuste de la resonancia de plasmón. Aunque la resonancia del plasmón en nanopartículas esféricas puede acotarse a un rango de longitud de onda relativamente pequeño (decenas de nm) al variar el diámetro de las NPs, el efecto que tiene la anisotropía en la morfología de las nanopartículas proporciona un grado adicional de libertad al control del rango de longitudes de onda de resonancia del plasmón, al variar la relación de aspecto de las nanopartículas, facilitando la sintonización de dicho plasmón. Las resonancias de plasmón existen en todos los metales y se refieren a la excitación de oscilaciones colectivas coherentes de electrones deslocalizados de la banda de conducción, debido a la interacción con un campo electromagnético externo. De forma similar al oscilador forzado en la mecánica clásica, la frecuencia de la onda de luz incidente entra en resonancia con la frecuencia característica de los electrones libres en el metal (frecuencia del plasmón), impulsando el movimiento de los electrones de conducción en relación con la amplitud del campo electromagnético (EM).

En las NPs metálicas, las resonancias de plasmón existen en la interfaz entre el metal y un dieléctrico y están confinadas lateralmente debido a las dimensiones a nanométricas de las NPs. Por lo que, se denomina a este efecto resonancia de plasmón de superficie localizado (LSPR por sus siglas en inglés de Localized Surface Plasmon Resonance). La longitud de onda del LSPR depende directamente de la función dieléctrica tanto del metal ( $\epsilon$ ) como del medio circundante ( $\epsilon_m$ ), la morfología de las NPs y el número de electrones deslocalizados del material. Ya que la longitud de onda de excitación es generalmente mayor que las dimensiones de las NPs ( $\lambda \gg r$ ), los modos LSPR poseen predominantemente un carácter dipolar. En el caso de NPs isotrópicas, se induce un dipolo a lo largo del vector de campo eléctrico de la onda de luz.

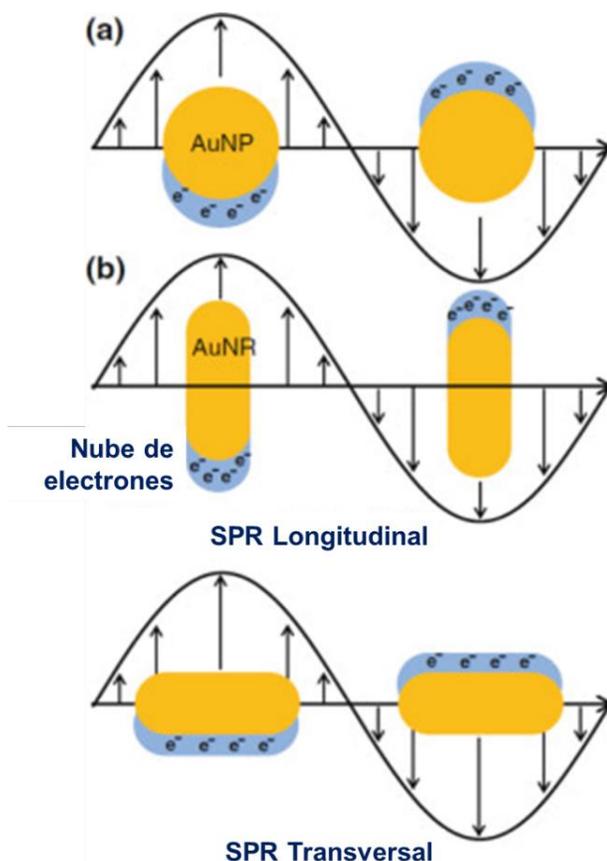


Figura 5.7 . Ilustración de la oscilación del plasmón para NP metálica esférica (a) y un nanorod (b). La onda negra y las flechas muestran la dirección del campo eléctrico. [Adaptada de Q. Li (Ed.), Springer International Publishing, Cham (2015), pp. 69-118].

El momento dipolar inducido correspondiente  $\mu_{ind}$  está determinado por el campo EM entrante  $E_0(\omega_0)$  y la polarizabilidad  $\alpha$  (facilidad con la que se puede desplazar la nube de electrones) de las NPs.<sup>61</sup>

$$\mu_{ind} = \alpha E_0(\omega_0)$$

En el caso de NPs anisotrópicas esta correlación se vuelve más compleja. Ya que  $\alpha$  es un tensor, sus componentes pueden diferir a lo largo de los tres ejes principales y pueden existir varios modos dipolo dependiendo de la simetría y orientación las NPs (Figura 4.7). Tras la fuerte excitación resonante de LSPR, se genera un aumento del campo EM local (mejora de campo cercano)  $E_{loc}(\omega_0)$  en relación con el campo de excitación incidente  $E_0(\omega_0)$  en la superficie de las NPs. Este campo cercano, a su vez, se acopla al campo incidente y vuelve a emitir radiación con la misma longitud de onda, efecto conocido como dispersión resonante.

A medida que la sección transversal de la dispersión escala, el campo cercano también tiene un fuerte aumento en las NPs anisotrópicas debido a un  $\alpha$  más alto, en comparación con las esferas. Por lo tanto, NPs alargadas o aquellas con bordes y esquinas, como nanobarods, nanocubos y nanotriángulos, generan mejoras de campo cercano intensas concentradas en los vértices. Atrapar las cargas metálicas oscilantes en espacios muy reducidos, por ejemplo, en las puntas afiladas de las nanoestrellas, puede conducir a mejoras de campo cercano aún más fuertes. Estas áreas de campo cercano localmente alto se conocen como puntos calientes (*hotspots*) intrínsecos.<sup>55,56</sup>

Un tipo diferente de *hotspot*, los puntos calientes extrínsecos, se generan cuando las NP se colocan a distancias muy cortas (<10 nm) o encima de un soporte sólido. El acoplamiento de modos de plasmón entre NPs individuales o entre una NP y una superficie de metal plana conduce a nuevos modos con campos EM intensos y altamente localizados en los espacios estrechos dentro de las uniones. Hasta la fecha, se ha reportado ampliamente la aplicación de materiales híbridos grafeno-metal como sustratos para espectroscopía Raman mejorada en superficie (SERS).<sup>62</sup> En este sentido, se ha reportado la presencia de este efecto en la matriz de nanopartículas de Au con distintas morfologías en la superficie de las láminas de óxido de grafeno.<sup>24</sup> Sin embargo,

las investigaciones del sistema grafeno-TiO<sub>2</sub> conteniendo nanopartículas metálicas como sustrato de SERS son bastante escasas.<sup>63</sup>

## 6 Metodología

A continuación, se presentan las metodologías de síntesis que se plantearon en este proyecto. Dicha metodología consiste inicialmente en la obtención de todos los precursores grafénicos que funcionaran como componentes de los materiales híbridos Grafeno/TiO<sub>2</sub> y posteriormente Grafeno/TiO<sub>2</sub>/Au, esto incluye: la obtención de óxido de grafito (GA) y óxido de grafeno (GO), a partir de la oxidación química de grafito comercial mediante un proceso ampliamente reportado conocido como método de Hummers modificado y la posterior exfoliación de láminas de GO por ultrasonido en medio acuoso.<sup>64</sup> Una vez obtenido el óxido de grafeno es utilizado como precursor para la obtención de nanoláminas y puntos cuánticos de grafeno mediante la fragmentación por corte oxidativo asistido con ultrasonido, utilizando como medio oxidante peróxido de hidrogeno (NGO) e hidróxido de amonio (NGA). A partir de microscopia electrónica de transmisión TEM y espectroscopias FTIR y Raman, se caracterizaron las propiedades morfológicas y estructurales de los precursores GO, NGO y NGA, asimismo se estudiaron los cambios en la composición química del óxido de grafeno, los mecanismos de fragmentación y las propiedades emergentes que resultaron de los procesos de corte oxidativo. Adicionalmente se realizaron también una serie de experimentos para la fragmentación de corte oxidativo asistido por ultrasonido, los cuales fueron caracterizados mediante espectroscopia FTIR y Raman.

Para la obtención de los materiales compuestos grafeno-TiO<sub>2</sub> (GT), de forma previa y como parte del trabajo de tesis de la licenciatura se llevó a cabo un estudio para la optimización de los parámetros de la síntesis solvotermal; posteriormente y como parte de este trabajo se retomaron algunos de los materiales y condiciones de síntesis exploradas, para realizar un análisis más profundo sobre el mecanismo de funcionalización, así como la exploración del efecto de mejora de la dispersión raman (SERS o GERS) que el grafeno como matriz de anclaje podía proporcionar a la

nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  inmovilizadas sobre su superficie. Estudio que como se mencionó llevo a la publicación de un artículo en el segundo año de la maestría.<sup>1</sup>

En el caso del coloide de  $\text{TiO}_2$  se utilizó una metodología sol-gel solvotermal desarrollada en el laboratorio, a partir de tetra isopropóxido de titanio (TTIP por las siglas en ingles de *Titanium Tetraisopropoxide*). Esta metodología ha permitido la obtención de nanopartículas monocristalinas de  $\text{TiO}_2$  con una fase anatasa estable (aunque con trazas de brookita) y tamaños de cristalita por debajo de 10 nm.

Los precursores grafénicos GO y NGO se funcionalizaron con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  a partir del coloide, esto mediante un proceso solvotermal en autoclave, utilizando una mezcla metanol-agua como medio solvente. Los compuestos grafeno/ $\text{TiO}_2$  obtenidos serán caracterizados mediante técnicas de espectroscopía óptica Raman e IR para determinar el grado de oxidación de las láminas de grafeno tras los procesos solvotermales, a partir de microscopía TEM se buscó determinar el grado de funcionalización de las láminas de grafeno y mediante difracción de rayos X se monitorizaron los posibles cambios en la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$ , estos datos se emplearon para determinar el tamaño de las NPs a partir de la ecuación de Sherrer.

En tercer lugar, se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de oro con morfología de estrella a partir de un proceso en dos etapas: la primera etapa consistió en la obtención de nanopartículas de oro (semillas esféricas) de entre 15 y 20 nm, a partir del método de Turkevich; la segunda etapa está basada en el crecimiento anisotrópico de las nanopartículas semilla guiado por iones de plata para obtener la morfología de estrella. En la segunda etapa se buscó el control y la optimización de las características morfológicas (relación de aspecto y tamaño) de las nanopartículas a partir de variaciones en la relación molar entre las nanopartículas semilla y el precursor de oro ( $\text{HAuCl}_4$ ) a partir del cual crecen las nanopartículas. Estas variaciones, aunque sencillas, han demostrado ser un parámetro crucial en el diseño de esta nanoestructura.

## 6.1 Materiales y equipos

A continuación, en la Tabla 6.1, se presenta una lista de los principales materiales y reactivos empleados en los procesos de síntesis, funcionalización y fragmentación, omitiendo mencionar los reactivos de uso común del laboratorio.

*Tabla 6.1. Reactivos y equipos utilizados en los procesos de síntesis y funcionalización*

<b>Material</b>	<b>Descripción</b>
Barras de grafito	Rods de carbono de grado espectroscópico de 12" x 0.120" adquiridos de Electron Microscopy Science, molidos y cribados en malla 300.
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ≥ 98wt. %, adquirido en Sigma-Aldrich.
Permanganato de potasio	KMnO <sub>4</sub> ≥ 99.0%, reactivo en polvo, Sigma-Aldrich.
Peróxido de hidrógeno	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ≥ 30wt. %, Sigma-Aldrich.
Ácido clorhídrico	HCl 36.5-38.0%, reactivo A.C.S. J.T. Baker.
Tetra isopropóxido de titanio (TTIP)	C <sub>12</sub> H <sub>28</sub> O <sub>4</sub> Ti 97%, de Sigma-Aldrich.
Urea	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ≥ 99.5%, obtenido de Sigma-Aldrich.
<b><i>Equipos</i></b>	
Generador de ondas de choque	Dispositivo electrohidráulico experimental (20 kV, 0.5 Hz). Diseñado y construido en el laboratorio de ondas de choque del CFATA.
Baño de ultrasonido	Branson 1510 Ultrasonic Cleaner, 42kHz ± 6%.

### 6.1.1 Equipos: Caracterización

Para las pruebas de caracterización se utilizaron los siguientes equipos:

- Difracción de rayos X (DRX): difractómetro de rayos X de la marca Rigaku modelo MiniFlex+ con una fuente de Cu de 0.154 nm y configuración estándar de análisis cualitativo para muestras en forma de polvos.
- Microscopía electrónica de transmisión (TEM): microscopio de la marca JEOL modelo JEM-1010 y rejillas de Cu mesh 300 recubiertas con Formvar de la marca Ted Pella.
- Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR): se empleó un equipo Bruker Vector 33 con una configuración ATR para FTIR-MIR de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .
- Espectroscopía Raman: se obtuvieron con un espectrómetro Bruker Senterra con una longitud de onda de láser de 785 nm como fuente de excitación y con un intervalo de medición de 80 a 3300  $\text{cm}^{-1}$  con resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .
- Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM y EDXS): se utilizó un microscopio JEM-2200FS, que opera a 200 kV. Equipado con un cañón de electrones de emisión de campo Schottky, una configuración de ultra alta resolución ( $C_s = 0,5 \text{ mm}$ ;  $C_c = 1,1 \text{ mm}$ ; resolución punto a punto = 0,19 nm) y filtro de energía omega en columna. El análisis químico se realizó mediante EDXS utilizando un espectroscopio Bruker detector de deriva de silicio acoplado al microscopio. Las muestras se trituraron, se suspendieron en isopropanol a temperatura ambiente y se dispersaron con agitación ultrasónica, se dejó caer una alícuota de la solución sobre una rejilla lacey/carbon malla 200 de 3 mm de diámetro de cobre.
- Análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC): Sistema Mettler Toledo TGA/DSC 2 STARe a una velocidad de calentamiento de 10 K/min bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  en un rango de 40 a 750 ° C. Las muestras se colocaron en crisoles de alúmina.
- Microscopía de fuerza atómica (AFM): se realizó en un microscopio Bruker (DimensionEdge con ScanAsyst-Air) funcionando en modo tapping. Para ser observadas las muestras en dispersión coloidal se depositaron sobre sustratos de silicio y se dejaron secar a temperatura ambiente.

## 6.2 Metodologías para la síntesis de materiales

### Obtención de precursores grafénicos

- Síntesis de óxido de grafito mediante el Método de Hummers modificado.
- Obtención de óxido de grafeno: exfoliación por ultra-sonicación.
- Ensayos de Fragmentación de GO por corte oxidativo asistido por ultrasonido (NGO) y (NGA).
- Ensayos de Fragmentación de GO por corte oxidativo asistido por ondas de choque (SWNGO).

### Síntesis de compositos rGO-TiO<sub>2</sub>: Método solvotermal

- Síntesis sol-gel solvotermal de TiO<sub>2</sub> con TTIP como precursor (COLTIO).
- Funcionalización de láminas de GO a partir de coloide (GO-TiO<sub>2</sub>).
- Síntesis del nanocomposite de óxido de grafeno fragmentado funcionalizado con NPs de TiO<sub>2</sub> (NGO-TiO<sub>2</sub>).

### Síntesis de nanopartículas de oro

- Obtención de nanopartículas esféricas mediante Turkevich (Au-NPs clústers)
- Au NPs con morfología de estrella obtenidas mediante el crecimiento anisotrópico de clústers utilizando iones de plata. (SAu-NPs)

## 6.3 Precursores grafénicos

### *6.3.1 Obtención de óxido de grafito: método Hummers modificado*

Se sintetizó óxido de grafito mediante el método modificado de Hummers a partir de grafito sintético.<sup>65,66</sup> Dicho proceso consistió en colocar en baño de hielo 2 g del grafito previamente triturado en mortero en 46 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> frío, con una temperatura entre -10 y -5 °C bajo agitación constante; en seguida se añadieron de forma gradual 6 g de KMnO<sub>4</sub> evitando que la temperatura se eleve por encima de los 20 °C dando inicio a la reacción de forma prematura. Una vez que la mezcla se encontró bien dispersa, se retiró del baño de hielo y se mantuvo en agitación durante 2 h una vez que alcanzó una

temperatura de 35 °C. Posteriormente, se agregan por goteo 92 ml de agua destilada manteniendo la agitación por un tiempo de 15 min. La reacción se terminó transfiriendo la mezcla a un recipiente con 270 ml de agua destilada y 10 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% con la intención de eliminar el exceso de KMnO<sub>4</sub> residual.

De forma posterior, se realizaron lavados por centrifugación utilizando una solución de HCl (10ml HCl/400ml de agua destilada) para remover iones metálicos y con agua destilada hasta obtener un pH cercano a 7. Finalmente, el material se secó a 65 °C por un periodo no menor a 12 h.

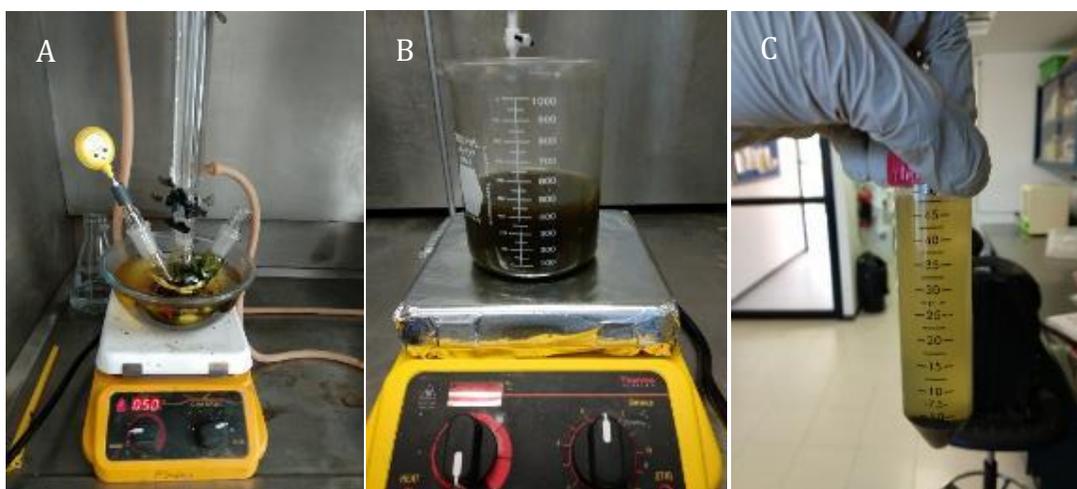


Figura 6.1 Sistema de oxidación de grafito, A) sistema en reacción a 35°C, B) mezcla en agitación tras detener la reacción y agregar el HCl, C) lavados por centrifugación. [Ayala-Fonseca, Tesis Lic. Tec.,

### 6.3.2 Exfoliación de láminas de óxido de grafeno

El óxido de grafeno se obtuvo a partir de la exfoliación de las láminas compactadas que conforman el óxido de grafito. Para ello, lotes de 300 mg de GrO se redispersaron en agua destilada en una relación de 100 mg/ml y se sometieron a un tratamiento de baño ultrasónico ( $42 \text{ kHz} \pm 6\%$ ) por 3 h a temperatura ambiente. Los materiales obtenidos se secaron en un horno a 65 °C por 48 h, se tritularon utilizando un mortero de ágata y se guardaron en forma de polvo.

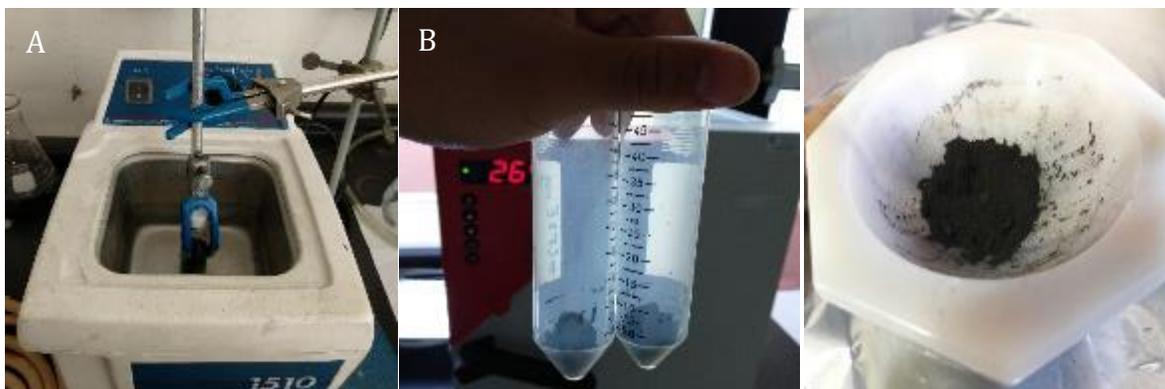


Figura 6.2 Proceso de exfoliación GO: (A) sonicación, (B) secado, (C) trituración. [Ayala-Fonseca, Tesis Lic. Tec., 2018]

### 6.3.3 Corte oxidativo asistido con ultrasonido (NGO, NGA)

Se realizaron una serie de ensayos para la fragmentación de láminas de óxido de grafeno. La ruta propuesta consistió en un proceso de corte oxidativo asistido por ultrasonido en el que se utilizó  $H_2O_2$  como agente oxidante y un baño de ultrasonido como fuente de cavitación. La implementación de un baño de ultrasonido y  $H_2O_2$  como agente oxidante, resultan una metodología alternativa en la que se busca que la eficiencia en la aportación de energía por parte del ultrasonido permita una disminución del tiempo requerido en el proceso, y la capacidad del peróxido de hidrógeno de descomponerse completamente en  $H_2O$  y  $O_2$  evite la necesidad de post-tratamientos, reduciendo costos y el impacto ambiental de su producción. Así también se buscó probar el efecto en el tratamiento utilizando una solución de  $NH_4OH$  como medio. Los procesos consistieron en tratamientos de 3h en baño de ultrasonido de dispersiones de 30ml de una dispersión de 10 mg/ml de GO en soluciones de  $H_2O_2$  al 30% (NGO) y  $NH_4OH$  al 10% (NGA).

### 6.3.4 Corte oxidativo asistido con ondas de choque (SWNGO)

Para los procesos de corte oxidativo asistido con ondas de choque se dispersaron 30 y 60 mg de óxido de grafito en 3 ml de  $H_2O_2$  y en 3 ml de agua destilada, dentro de una pipeta de transferencia desechable de polietileno estéril de 4.6 ml (Thermo Scientific, Waltham, MA, EE. UU.). Las muestras se colocaron en el segundo foco de un dispositivo de ondas de choque y se expusieron a 600, 1200 ondas de choque, generadas a un voltaje de 20 kV y una frecuencia de 0.5 Hz. Después del tratamiento, todas las muestras

se liofilizaron. Se eligieron viales de polietileno porque su impedancia acústica no difiere demasiado de la del agua.

*Tabla 6.2. Condiciones de los ensayos de corte oxidativo asistido con ondas de choque*

Medio	Agua ( $H_2O_2=0\%$ )		Peróxido ( $H_2O_2=30\%$ )	
Numero de ondas de choque	Concentración GO (mg/ml)			
	10	20	10	20
600	600-10-0	600-20-0	600-10-30	600-20-30
1200	1200-10-0	1200-20-0	1200-10-30	600-20-30

#### 6.4 Síntesis $TiO_2$ coloidal

Se obtuvo una suspensión coloidal de  $TiO_2$  usada como precursor de los nanocompuestos mediante un proceso solvotermal sol-gel. Con este objetivo se comenzó disolviendo 1.89 g de Pluronic (P127, un copolímero tribloque) y 15 ml de TTIP en una mezcla de 100 ml de etanol absoluto bajo agitación constante. Una vez que la mezcla formó una dispersión homogénea, se adicionó una solución de 80 ml de HCl 1.5 M y 18 g de urea. A continuación, tras 15 minutos de agitación, la solución fue sometida a un tratamiento solvotermal a  $90^\circ C$  durante 8 horas. Posteriormente el material obtenido es separado por centrifugación y redispersado para obtener una concentración de 40 mg/ml.



Figura 6.3 Sistemas A) COLTIO ( $TiO_2$  precursor) y B) GO- $TiO_2$ : óxido de grafeno dispersos en solución metanol/ $H_2O$  previo al proceso solvotermal.

### 6.4.1 Funcionalización solvotermal Grafeno-TiO<sub>2</sub> (GT)

Se realizaron ensayos para determinar las condiciones óptimas para la incorporación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre láminas de GO por medio de un proceso solvotermal, esto a partir de la incorporación de las NPs de una suspensión coloidal de TiO<sub>2</sub> (COLTIO). Se acondicionó el proceso de funcionalización solvotermal de láminas de GO empleado para la obtención de los composites a partir del coloide de TiO<sub>2</sub> (COLTIO), modificando los parámetros de temperatura, el tiempo de sonicación y la duración del tratamiento solvotermal, así como la relación de la concentración de agua y alcohol metílico que actúan como medio solvente. En todos los casos se utilizaron 100 mg de GO y 10 ml del TiO<sub>2</sub> coloidal (COLTIO) con una concentración de 40 mg/ml, en otras palabras, una relación 1:4 en peso entre los precursores GO/TiO<sub>2</sub>. Los resultados preliminares de los análisis de caracterización de las muestras grafeno-TiO<sub>2</sub>, indicaron que las condiciones en el proceso de síntesis GT-90MW eran las más adecuadas conforme a las características morfológicas que presentaban en TEM los nanocomposites obtenidos.

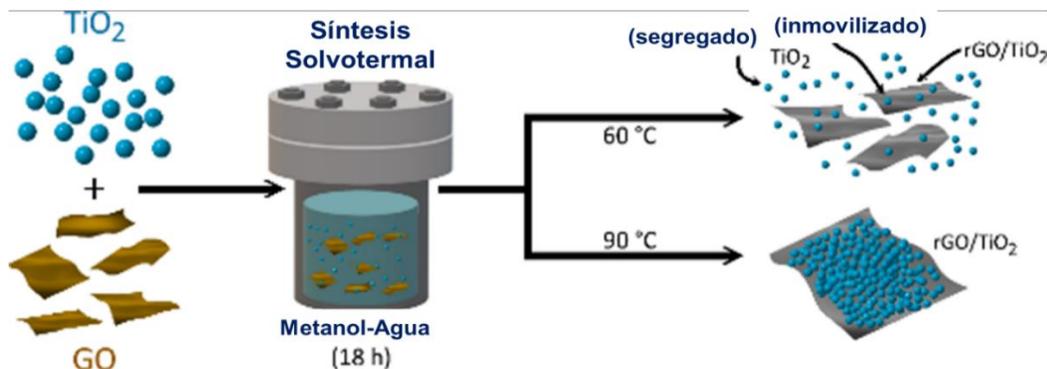


Figura 6.4 Sistemas metanol/agua para la funcionalización solvotermal de láminas de GO con TiO<sub>2</sub>, la inmovilización de nanopartículas se optimizó a partir de modificaciones en la temperatura del proceso. [Adaptada de Ayala-Fonseca, Chem. Select, 2020]

A continuación, se describen en detalle las condiciones de síntesis solvotermal de los procesos realizados para la obtención de los 6 composites de GO-TiO<sub>2</sub> por la ruta solvotermal en la Tabla 6.3.

Tabla 6.3. Condiciones de Síntesis solvotermal de compuestos GO-TiO<sub>2</sub>

Muestra	Medio Solvente	Temperatura (°C)
GT-60M	MetOH	60
GT-60MW	MetOH/Agua (50% v/v)	60
GT-90M	MetOH	90
GT-90MW	MetOH/Agua (50% v/v)	90
GT-120W	Agua	120

#### 6.4.2 Funcionalización: NGO-TiO<sub>2</sub> Coloidal

Con base en los resultados de los ensayos de funcionalización y fragmentación abordados en las secciones anteriores, se seleccionaron las condiciones para la síntesis del composite de TiO<sub>2</sub> con nano láminas de grafeno. En cuanto al material grafénico empleado como precursor, se utilizó el obtenido mediante la fragmentación por corte oxidativo asistido con ultrasonido (NGO) con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como medio oxidante, dicho proceso de fragmentación por corte oxidativo consistió en un tratamiento de ultrasonido de 180 minutos, utilizando un baño de ultrasónico con una potencia de 30 watts y una concentración de 30% del agente oxidante H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Las condiciones del proceso hidrotérmico de funcionalización utilizadas corresponden a las analizadas en el ensayo de acoplamiento GT-90MW.

En un reactor de teflón de 100 ml, se colocaron 100 mg del óxido de grafeno fragmentado (NGO) y 30 ml de metanol al 50% v/v en agua, enseguida se adicionaron 10 ml del coloide de TiO<sub>2</sub> (COLTIO) y se sometió a un nuevo proceso de redispersión de 3 horas en baño de ultrasonido, posteriormente el reactor se colocó dentro de una estufa a 90°C donde se dejó reaccionar durante 18 horas. Por último, el material fue secado a 65°C por 96 horas.

#### 6.5 Nanopartículas de oro (Au-NPs)

En el caso de la síntesis de las nanopartículas metálicas, se buscó la obtención de nanopartículas de oro con morfología de estrella a partir del crecimiento anisotrópico de nanopartículas esféricas (semillas) asistido por iones de plata. En la búsqueda de

optimizar el control de la morfología se realizaron experimentos para la obtención de las nanopartículas semilla a partir de la conocida metodología de Turkevich explorando la sencilla estrategia reportada por Sankar y colaboradores, basada en la modificación del orden de adición del reductor y del precursor de oro ( $\text{HAuCl}_4$ ), y el efecto que tiene la concentración de especies reactivas del ácido cloroáurico como factor crítico en la velocidad de oxidación del citrato y la formación de especies intermedias que facilitan la nucleación.<sup>67</sup>

Por otro lado, considerando que las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro con morfología de estrella son definidas principalmente por el tamaño y la relación de aspecto entre la longitud de las puntas y el tamaño de las nanopartículas mismas, se realizaron tres síntesis modificando dichos parámetros. Cabe mencionar que existe una dependencia de estos factores morfológicos de las nanoestrellas de Au con un parámetro de la síntesis tan sencillo de modificar como es la relación molar entre las semillas obtenidas por Turkevich y la sal de oro precursora a partir de las cuales se da el crecimiento.<sup>68</sup>

### *6.5.1 Au-NPs coloidal (Método de Turkevich)*

La metodología planteada por Turkevich y refinada por Frens, consiste a grandes rasgos en llevar a ebullición una solución de la sal precursora de oro y posteriormente agregar el reductor (citrato de sodio). Esta estrategia basada en cambiar el orden de adición poniendo en ebullición el reductor y posteriormente agregando el ácido cloroáurico disuelto en un volumen pequeño, justifica sus resultados en una distribución más homogénea del reductor al inicio de la reacción así como de algunos subproductos intermedios del citrato que ayudan a mediar el proceso de crecimiento de las nanopartículas.<sup>67,69,70</sup>

El proceso de síntesis consistió en colocar 25ml de agua destilada en un matraz bajo agitación constante hasta llegar a ebullición ( $100^\circ\text{C}$ ), a continuación, se agregaron 250 $\mu\text{l}$  de una solución 0.1 M de ácido cloro áurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) y 0.0375 g de citrato de sodio (Turkevich estándar), y cambiando el orden de adición en el segundo caso

(Turkevich inverso), a partir de la adición del segundo reactivo la dispersión se torna oscura, a continuación, la reacción se mantiene en ebullición durante 2 min hasta adquirir una coloración vino. Finalmente, el coloide se dejó enfriar a temperatura ambiente, favoreciendo un crecimiento homogéneo.

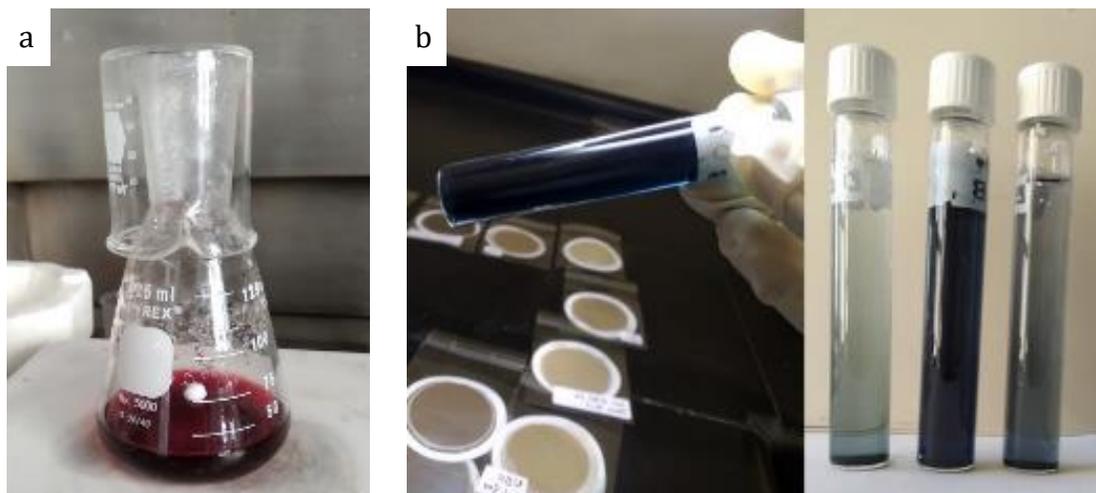


Figura 6.5. Suspensiones coloidales: (a) nanopartículas de oro esféricas Turkevich - 15nm, (b) nanopartículas de oro con morfología de estrella obtenidas a partir del crecimiento anisotrópico de las semillas-Turkevich, variando la relación  $[HAuCl_4]/[Au\text{-Semillas}]$ .

### 6.5.2 Nanopartículas de oro con morfología de estrella SAu-NPs

Para la síntesis de las nanopartículas de oro con morfología de estrella se colocaron 10ml de una solución 0.5mM de  $HAuCl_4$  en un vial bajo agitación moderada y a continuación utilizando dos micropipetas se adicionaron simultáneamente 40 $\mu$ l de HCl 1M y tres cantidades diferentes de Au-NPs (100, 200, 400 $\mu$ l) para analizar su efecto sobre la morfología de la SAuNPs. Rápidamente se aumenta la velocidad de agitación y se adicionan 126 $\mu$ l de ácido ascórbico 0.1M y 40 $\mu$ l de nitrato de plata 0.025M. La reacción se mantiene hasta el cambio de coloración azul oscuro aproximadamente 2 minutos después.

Tabla 6.4. Condiciones de Síntesis de nanopartículas con morfología de estrella

Muestra	AuNPs ( $\mu$ l)	$[HAuCl_4]/[AuNPs]$
SAuNP-50	100	50
SAuNP-25	200	25
SAuNP-12.5	400	12.5

## 7 Resultados y discusión

### 7.1 Precursores grafénicos óxido de grafeno y fragmentación por corte oxidativo asistido por ultrasonido (GO, NGO y NGA)

A continuación, se presenta un resumen de los resultados obtenidos de la caracterización por microscopia TEM, AFM y las espectroscopias FTIR y Raman de los precursores grafénicos, obtenidos mediante exfoliación de óxido de grafito y a partir de los procesos de fragmentación por corte oxidativo asistido mediante ultrasonido.

En la Fig. 7.1. se muestran las Micrografías TEM obtenidas del óxido de grafeno (7.1.a) y los procesos de corte oxidativo utilizando peróxido de hidrógeno (7.1.b) e hidróxido de amonio (7.1.c). En estas imágenes se puede observar primero la morfología ampliamente reportada para el grafeno y óxido de grafeno, la cual corresponde a laminas delgadas con ligeras ondulaciones o pliegues y dimensiones laterales que llegan a unas cuantas micras, posteriormente los procesos de fragmentación muestran una disminución significativa de las dimensiones laterales para el caso del corte oxidativo con peróxido de hidrógeno.

En el caso del hidróxido de amonio en cambio no se pudieron observar los cambios morfológicos a partir de la microscopia TEM debido a una alta aglomeración ocurrida en el proceso de secado sobre las rejillas. Sin embargo, la obtención de micrografías AFM en modo tapping permitió observar la presencia de dos poblaciones diferentes a las del precursor GO (7.1.d). Por un lado, se aprecia la aparición de laminas con una dirección preferencial, similares a las conocidas como nanocintas. Por otra parte se observa la presencia de fragmentos submicrométricos similares a los obtenidos con el peróxido, con una altura o espesor que indicaría la aglomeración de varias laminas probablemente asociada a la disminución de las dimensiones laterales y un incremento de la energía superficial en los bordes. La presencia de estas morfologías y el mecanismo de corte que da lugar a las mismas, requiere de estudios más detallados para reunir más evidencias y se considera trabajo a futuro.

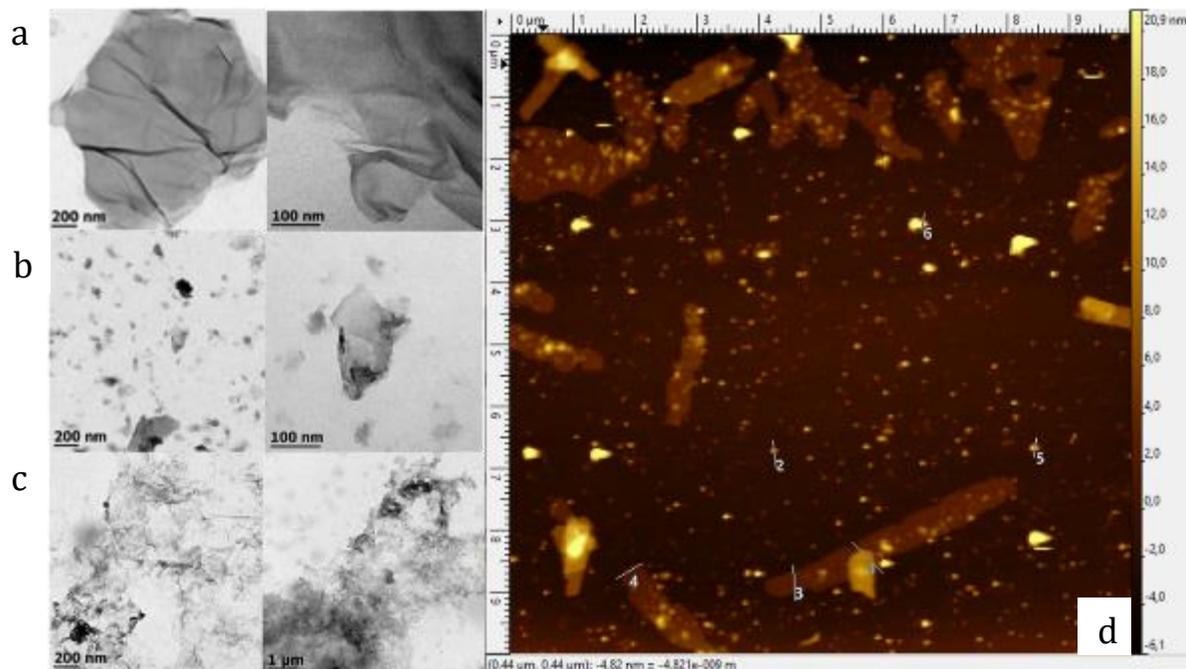


Figura 7.1, Micrografías TEM del GO precursor (a), NGO (b), NGA (c) e imágenes obtenidas mediante AFM en modo Tapping de NGA (d).

Dependiendo del grado de oxidación, distribución de grupos funcionales, defectos y dimensiones laterales de los cristales de grafito y las condiciones utilizadas para la exfoliación de sus láminas oxidadas individuales, los espectros FTIR del óxido de grafeno pueden diferir en la forma, intensidad y posición de sus bandas características, tales como carboxilo, hidroxilo, carbonilo, epoxi, vibraciones esqueléticas y aromáticas. A partir de la espectroscopia FTIR (Fig. 7.2) se pueden observar con una alta especificidad los principales grupos funcionales presentes en los materiales grafénicos. Estos grupos funcionales además de brindar diferentes propiedades a estos materiales tienen en el caso del grafeno y sus derivados, ubicaciones altamente preferenciales sobre los bordes o planos basales de las láminas, a partir de las cuales se puede obtener información sobre los procesos y mecanismos de reducción y corte oxidativo. El primer espectro que se presenta de color negro es el de GO obtenido a partir del óxido de grafito precursor, este corresponde a una forma altamente funcionalizada del grafeno con grupos carboxilo, epóxido e hidroxilo predominantemente. En este podemos observar una banda amplia centrada alrededor de  $3200\text{ cm}^{-1}$  que corresponde principalmente a vibraciones O-H que pueden responder tanto a grupos hidroxilo como a moléculas de agua. Las siguientes bandas observables en  $1720$  y  $1590\text{ cm}^{-1}$  se asocian

a modos de enlaces C=O que corresponden a grupos carbonilo y carboxilos, teniendo la segunda, contribuciones asociadas a la vibración del esqueleto de la estructura, el hombro ubicado en  $1350\text{ cm}^{-1}$  corresponde a modos vibracionales C-H, las bandas en  $1200$  y  $1030\text{ cm}^{-1}$  corresponden a modos C-O y C-O-C de grupos epóxido, por último la banda poco definida ubicada en  $970\text{ cm}^{-1}$  responde a vibraciones C-O pertenecientes a carboxilos.

De acuerdo con los mecanismos reportados, el proceso de corte oxidativo aprovecha la presencia de largas regiones con defectos sobre las láminas de GO principalmente causadas por epóxidos y que el diagrama en la Figura 5.5 ilustra como una escalera o cadena de color verde, las cuales son más proclives a ser atacados por los radicales OH provistos por el peróxido de hidrogeno en el medio, llevando a una escisión o fragmentación de las láminas acompañado de la generación de nuevos bordes y la formación de nuevos grupos carboxilo. En el espectro de color azul, correspondiente al tratamiento con peróxido, podemos ver una mayor diferenciación de los modos vibracionales en la banda alrededor de  $3200\text{cm}^{-1}$ , mostrando una mayor definición en la banda central que se ha reportado como asociada a grupos carboxilo. También se observa que la banda asociada a carbonilos en  $1720\text{ cm}^{-1}$  sufre de una disminución en intensidad en comparación con el resto de las bandas en el espectro, además de un incremento importante en la definición e intensidad de una banda ubicada en  $1425\text{ cm}^{-1}$  asociada a vibraciones del esqueleto de la estructura, lo cual puede deberse a las implicaciones que tiene la reducción de tamaño de las láminas. Por último, se observa una menor definición de las bandas asociadas a epóxidos y la aparición o incremento de intensidad de una banda centrada cerca de los  $1122\text{ cm}^{-1}$  la cual resulta de importancia pues corresponde a un modo general de vibraciones carbono oxígeno la cual ha sido reportada en la obtención de GQDs.

En el caso del hidróxido de amonio (NGA, espectro rojo), aunque no se cuenta con los radicales OH y demás especies proporcionadas por el peróxido de hidrogeno que facilitan la escisión de las láminas, existen reportes sobre una fácil formación de grupos nitrogenados sobre el óxido de grafeno en proceso tan simples como el flujo de  $\text{NH}_3$  a temperatura ambiente, lo cual ocurre a través de la adición nucleofílica del nitrógeno

del amoníaco a átomos con carácter electrofílico como serían los carbonos en grupos epóxidos (reacción de apertura de anillo) o en los grupos carboxilos. Este fenómeno podría dar lugar a un mecanismo similar al del corte oxidativo con peróxido, considerando el pH ácido del sistema y el resto de las especies presentes en el medio. Aunque el espectro obtenido para NGA es bastante similar al del NGO, esta muestra presenta incrementos de intensidad, aunque no bandas bien definidas en regiones entre  $1700-1650\text{ cm}^{-1}$ ,  $1520-1480\text{ cm}^{-1}$  y  $1370-1210\text{ cm}^{-1}$  que corresponden precisamente a la presencia de amidas y vibraciones N-H en materiales grafénicos.

**Figura 7.2. Espectros FTIR de las muestras óxido de grafeno precursor GO (negro) y los tratamientos de corte oxidativo asistidos con ultrasonido NGO (azul) y NGA (rojo).**

Los materiales grafénicos presentan dos principales señales características identificadas como bandas D y G, localizadas alrededor de  $1320$  y  $1590\text{ cm}^{-1}$  que brindan información relevante sobre algunas características estructurales asociadas a efectos de borde, así como de la presencia de defectos y la proporción de dominios ( $sp^2$  y  $sp^3$ ) del carbono en la red cristalina de estos materiales.

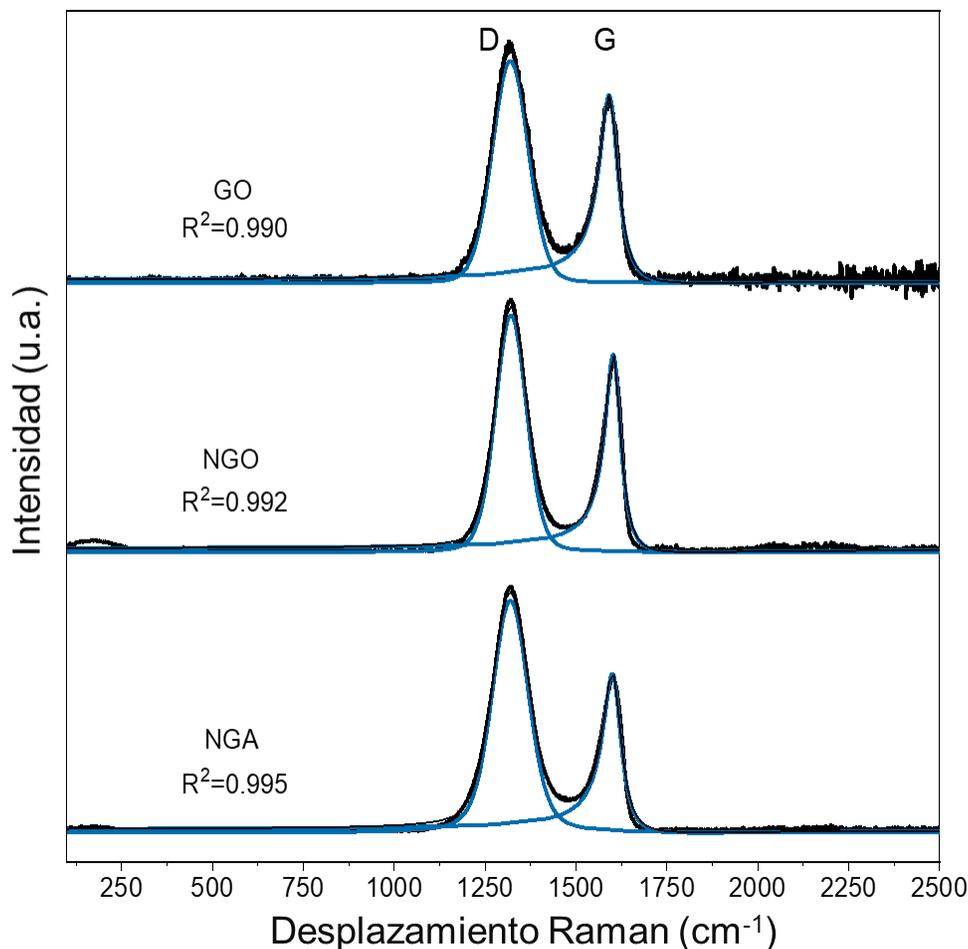


Figura 7.3. Espectros Raman y deconvolución de las bandas D y G del óxido de grafeno precursor GO y los tratamientos de corte oxidativo asistidos con ultrasonido NGO y NGA.

En la Figura 7.3, se presentan la deconvolución de los espectros Raman del óxido de grafeno precursor y los materiales obtenidos a partir de los procesos de corte oxidativo asistido por ultrasonido utilizando el  $H_2O_2$  (NGO) y el  $NH_4OH$  (NGA) como medios oxidantes. A partir de la posición, el ancho medio de pico (FWHM) y la relación entre las intensidades de ambas bandas ( $I_D/I_G$ ) permite estudiar el grado de orden estructural relativo entre estos materiales.

Tabla 7.1. Resumen de datos obtenidos mediante espectroscopia Raman de las muestras GO, NGO y NGA.

Muestra	$I_{(D)}/I_{(G)}$	FWHM (cm <sup>-1</sup> )		Posición (cm <sup>-1</sup> )	
		D	G	D	G
GO	1.182	117.2	65.7	1319.2	1590.9
NGO	1.196	101.2	55.1	1320.9	1602.2
NGA	1.458	117.7	63.8	1319.4	1599.9

## 7.2 Corte oxidativo asistido con ondas de choque (SWNGO)

En la Figura 7.4, se observan los espectros FTIR de los materiales obtenidos a partir de los procesos de corte oxidativo asistido por ondas de choque, los cuales presentan un comportamiento similar al del precursor de óxido de grafeno presentado en la figura 7.2 aunque con cambios importantes en la relación de intensidades de algunas bandas, entre las principales se encuentra una vibración de estiramiento  $\nu$  (-OH) que muestra una banda ancha entre  $3660\text{-}2160\text{ cm}^{-1}$ , debida a la presencia de grupos hidroxilo y carboxilo, formando puentes de hidrógeno intermoleculares, además de la presencia de agua adsorbida y vibraciones  $\nu$  (=CH) centradas en  $3060\text{ cm}^{-1}$ , cuyas contribuciones se observan mejor después de los tratamientos de ondas de choque <sup>71,72</sup>. Además, se observan claramente cambios particulares en la región entre  $1790\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ , en comparación con otros informes del precursor. Las bandas alrededor de  $1704$  y  $1577\text{ cm}^{-1}$  corresponden a  $\nu$  (C=O) y en el plano  $\nu$  (C=C) respectivamente, donde la primera señal se origina en grupos cetona y carboxilo<sup>73-75</sup> y la segunda pertenece a la vibración esquelética de dominios grafénicos  $sp^2$ .<sup>76,77</sup> Luego de los tratamientos con ondas de choque podemos observar una disminución de intensidad muy significativa de la banda en  $1750\text{ cm}^{-1}$ , sin embargo, la presencia de modos vibracionales C-OH asociados con carboxilo y la alta intensidad de la banda a  $1125\text{ cm}^{-1}$  asociada a una asignación general de vibraciones de CO sugieren la presencia de grupos carboxilo con un desplazamiento en este modo vibracional debido a efectos de borde por la exfoliación y proceso de fragmentación.

Comúnmente, el óxido de grafito y el óxido de grafeno exfoliados en agua presentan una banda  $\nu$  (C=C) con una intensidad mayor que la correspondiente a  $\nu$  (C=O),<sup>78-82</sup> caso opuesto al de las intensidades observadas en estos espectros. Además, las intensidades de las bandas  $\nu$  (C-O) y  $\nu$  (C-O-C) en  $1235$ ,  $1205$  y  $1025\text{ cm}^{-1}$  de epóxidos se redujo considerablemente.<sup>74,78</sup> Estos cambios sugieren que las láminas de grafeno sufrieron una fragmentación oxidativa, donde los grupos epoxi actúan como sitios preferenciales de ruptura ante el efecto de la cavitación acústica en presencia de especies oxidantes.<sup>7,80,81,83</sup> Después de los tratamientos de corte oxidativo, la formación de nuevos bordes en las láminas de grafeno conlleva una disminución de grupos

epóxidos que se transforman en nuevos grupos carboxilo e hidroxilo, evidenciados con una menor intensidad de la banda de  $\nu$  (C-O) asociada a epóxidos y un aumento de las bandas asociadas a  $\nu$  (C=O).

**Figura 7.4. Espectros FTIR de los tratamientos de corte oxidativo asistidos con ondas de choque, tratamientos H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (azul) y H<sub>2</sub>O (negro).**

Como se mencionó anteriormente, con respecto a la banda alrededor de  $1097\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a una asignación general de  $\nu$  (CO), es complicado especificar una contribución de un grupo particular, ya que esta región muestra una superposición asociada con especies como epóxido, carboxilo, éter e hidroxilo.<sup>73,75-77,80,81</sup> Finalmente, el hombro encontrado alrededor de  $938\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la contribución total de los anillos epoxi y los dímeros carboxílicos,<sup>71</sup> y por último el pico a  $614\text{ cm}^{-1}$  que se origina principalmente en la oscilación de  $\rho$  (CO<sub>2</sub>) de ácidos aromáticos y ésteres.<sup>73,74</sup>

En la Figura 7.5 se presentan fotografías de los materiales en dispersión obtenidos de los tratamientos de corte oxidativo con  $H_2O_2$  al 30%, utilizando 600 y 1200 ondas de choque con una concentración de GO de 10 mg/ml, las cuales muestran mantenerse aun en dispersión tras un mes desde su obtención, secado y redispersión, en contraste con los materiales precursores GO y rGO cuyas dispersiones precipitan 15 minutos después de su dispersión utilizando baño de ultrasonido. estas muestras a diferencia de los precursores presentan además una fluorescencia importante al ser excitados con una lampara UV con una longitud de onda de 365 nm, la emisión a simple vista parece cubrir un rango amplio de longitudes de onda percibiéndose de color blanco. Adicionalmente se presenta una imagen obtenida mediante microscopia de epifluorescencia con un objetivo de 40X y una fuente de excitación de 380-415 nm de la muestra 600-10-30, la cual muestra que, tras el secado sobre un cubreobjetos de vidrio, el material tiende a aglomerarse en grandes clústers que aún conservan la propiedad de ser fluorescentes.

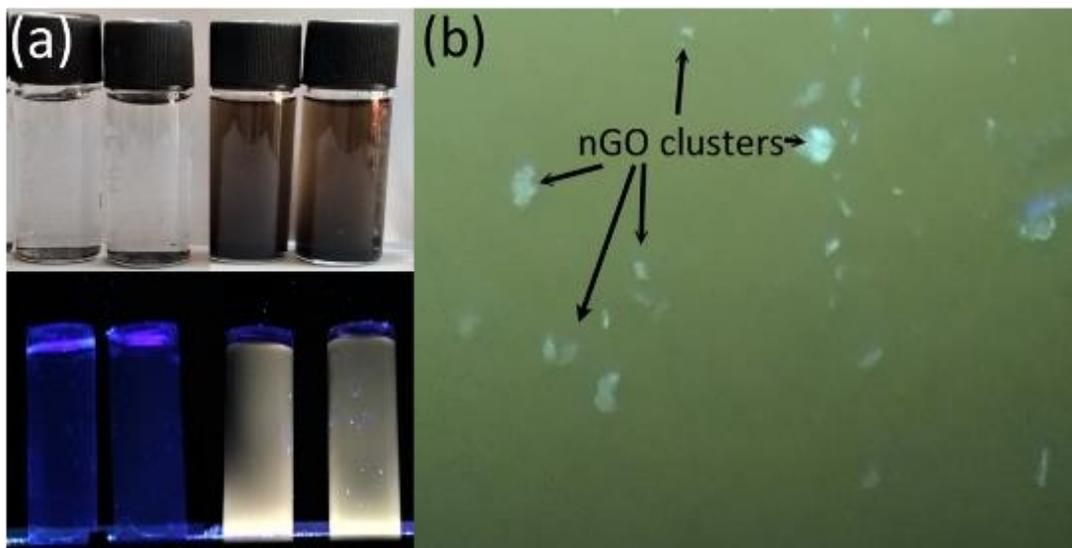


Figura 7.5. Dispersiones de los precursores grafénicos GO, rGO y los materiales obtenidos mediante los tratamientos 600-10-30 y 1200-10-30 presentados de izquierda derecha y sus respectivas imágenes bajo excitación con luz UV de 365 nm (a); imagen de la muestra 600-10-30 obtenida con microscopio de epifluorescencia utilizando un objetivo 40X (b).

Ambas características, estabilidad en dispersión y fluorescencia, se analizaron mediante potencial-zeta y mapeos de emisión-excitación, los cuales se presentan a continuación.

El potencial zeta es un término que hace referencia al potencial electrocinético en dispersiones coloidales y es un indicador clave de su estabilidad. El potencial zeta está determinado por la diferencia de potencial y la concentración de iones en el medio en función de la distancia desde la superficie cargada de una partícula suspendida en un medio, y su magnitud se asocia al grado de repulsión electrostática entre las partículas cargadas adyacentes dentro de la dispersión. Como se puede observar en la Figura 7.6, todos los materiales obtenidos en los tratamientos con ondas de choque presentaron potenciales superiores a los 31 mV, por lo que se pueden considerar como suspensiones con una estabilidad entre moderada y considerablemente buena de acuerdo con los trabajos de Thomas M. Riddick sobre coagulación de sistemas coloidales.

**Figura 7.6. Potencial zeta promedio de los tratamientos de corte oxidativo asistido con ondas de choque, se muestra también la desviación estándar de las 3 repeticiones de cada tratamiento.**

En la tabla 7.2 se presentan los potenciales zeta obtenidos en las tres repeticiones, el promedio y la desviación estándar de cada tratamiento. Tanto en el caso de los tratamientos en agua como con peróxido al 30%, las muestras tratadas con 1200 ondas de choque y una concentración de material de 10mg/ml (1200-[10]-0% y 1200-[10]-

30%) presentaron los potenciales más altos, mientras que los materiales con una concentración de 10mg/ml tratados con 600 ondas de choque resultaron en los menores potenciales y desviaciones estándar más grandes. Aunque los tratamientos realizados sin peróxido muestran potenciales más altos en contraste con los de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30%, se observa que las repeticiones en los tratamientos con peróxido resultan más regulares y presentan valores considerablemente menores de desviación estándar.

**Tabla 7.2. Potencial zeta de las muestras obtenidas por corte oxidativo asistido con ondas de choque.**

Muestra (SWNGO)	Potencial zeta (mV)			Promedio	Desviación estándar ( $\sigma$ )
	Repetición				
	R1	R2	R3		
600-10-0	-45.6	-31	-39.7	-38.8	7.3
600-20-0	-41.5	-39.9	-40.3	-40.6	0.8
1200-10-0	-45.2	-42.5	-43.9	-43.9	1.4
1200-20-0	-42.4	-43.8	-39.8	-42.0	2.0
600-10-30	-37.1	-39.1	-41.4	-39.2	2.2
600-20-30	-39	-40.1	-40.4	-39.8	0.7
1200-10-30	-41.3	-42	-41.9	-41.7	0.4
1200-20-30	-39.6	-40	-41.3	-40.3	0.9

Por otro lado, para analizar la fluorescencia de estos materiales se recurrió al uso de un espectrofluorómetro para la obtención de mapeos de emisión-excitación de los materiales obtenidos mediante los procesos de corte oxidativo con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sometidos a 600 y 1200 ondas de choque en concentraciones de 10 y 20 mg/ml. Los mapeos se realizaron en un rango de excitación de 300 a 450 nm y de 350 a 775 de emisión. En la figura 7.7 se presenta estos mapeos de emisión-excitación, en los cuales se puede observar que en el caso de las muestras con una concentración de GO de 10 mg/mgl tratados con 600 y 1200 ondas de choque (600-10-30 y 1200-10-30), presentan máximos de emisión de 443 y 445 nm respectivamente al ser excitados con una longitud de onda de 330 nm; así como un segundo pico de emisión de menor intensidad de 526 y 527 nm, al ser irradiados con una longitud de onda de 430 nm.

**Figura 7.7. Mapeos de emisión-excitación obtenidos en un espectrofluorómetro Edinburgh FS5 de los materiales grafénicos SWNGO (600-10-30, 600-20-30, 1200-10-30, 1200-20-30).**

En comparación la muestra de 20 mg/ml, tratada con 600 ondas de choque muestra estos mismos picos con una intensidad mayor para el caso de la excitación en 430 nm. Por último, el tratamiento de 1200 ondas de choque muestra una emisión de 450 nm centrada alrededor de 330 nm sin una contribución importante de la excitación en 430 nm. La tabla 7.3 presenta los máximos de emisión-excitación, antes mencionados.

**Tabla 7.3. Máximos obtenidos mediante los mapeos emisión-excitación de los materiales SWNGO.**

Muestra	Máximos	
600-10-30	EX330, EM 443 Cuentas <b>7890</b>	EX430, EM 527 Cuentas 4150
600-20-30	EX340, EM 449 Cuentas 4920	EX430, EM 526 Cuentas <b>6070</b>
1200-10-30	EX330, EM 445 Cuentas <b>9530</b>	EX430, EM 526 Cuentas 4990
1200-20-30	EX330, EM 450 Cuentas <b>9420</b>	EX430, EM 526 Cuentas 3050

### 7.3 Compuestos grafeno-TiO<sub>2</sub>

Como se describió anteriormente, se utilizó un proceso simple de funcionalización solvotermal para la incorporación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> obtenidas mediante sol-gel sobre las láminas de óxido de grafeno, previamente se había realizado un estudio sobre la optimización de los parámetros de síntesis. Las condiciones de síntesis que se analizaron en este trabajo fueron tres temperaturas 60, 90 y 120 °C, así como el uso de metanol (M), agua (W) y una mezcla de ambos (MW) como medio solvente, cabe recordar aquí que el nombre de las muestras indica la temperatura y solvente utilizado en el proceso de obtención de los compositos grafeno-TiO<sub>2</sub> (GT). Estas muestras lograron ser ampliamente caracterizadas y a partir de los resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman, así como el análisis acerca del mecanismo de funcionalización dieron lugar a la publicación de un artículo [ChemistrySelect-Wiley, Volume5, Issue13, April 7, 2020, Pages 3789-3797].<sup>1</sup>

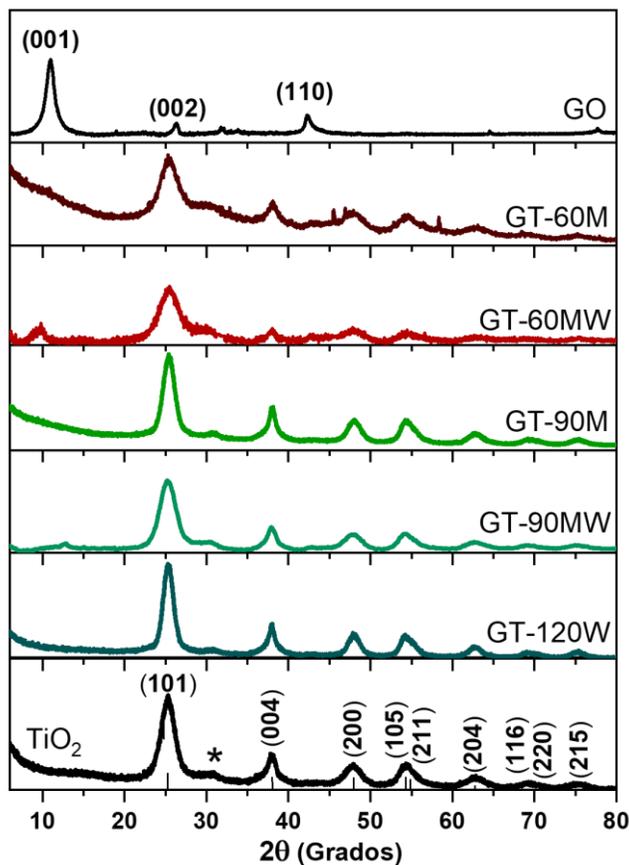


Figura 7.8 Patrones de difracción de rayos-X de los materiales híbridos GO-TiO<sub>2</sub> y sus precursores. [Adaptada de Ayala-Fonseca et. al, ChemistrySelect, Volume5, Issue13, 2020]

Los patrones DRX de los de los precursores GO y el coloide de TiO<sub>2</sub>, así como de los composites obtenidos, presentados en la Figura 7.8. En el caso del GO se presenta un primer pico de difracción característico localizado en  $2\theta \approx 12.3^\circ$ , el cual representa una distancia interplanar de 0.718 nm entre las láminas de grafeno altamente oxidadas. El pico en  $26.4^\circ$  (002) corresponde a una distancia interplanar menor entre las láminas de grafeno con una deficiente oxidación o exfoliación junto con un pico en  $42.3^\circ$  (441) se asocia a un ordenamiento de corto alcance debido al empaquetamiento de láminas. En los patrones de difracción correspondientes a los composites y el coloide precursor de TiO<sub>2</sub>, se puede observar que en todos los casos la fase del TiO<sub>2</sub> obtenida corresponde principalmente a anatasa (JCPDS 89-4921), mostrando picos característicos en  $2\theta \approx 25.5^\circ, 38^\circ, 48^\circ, 54^\circ, 55^\circ, 63^\circ, 68^\circ, 69^\circ, \text{ and } 75^\circ$ . Sin embargo, también se presenta un pico adicional ubicado en  $2\theta \approx 30^\circ$  que sugiere la presencia de brookita o fases reducidas o no estequiométricas denominadas fases Magnéli. A partir de estos patrones y mediante la ecuación de Scherrer se calcularon los tamaños de cristalito obtenidos de los diferentes procesos solvotermales junto a las presiones de vapor de cada sistema de disolventes y se presentan en la tabla 7.4.

**Tabla 7.4. Tamaño de cristalito y presiones de vapor de los procesos solvotermales.**

Muestra	FWHM ( $^\circ$ )	Tamaño (nm)	Vpresión (bar)
GT-60M	2.464	3.3	0.85
GT-60MW	2.603	3.1	0.50
GT-90M	1.565	5.1	2.51
GT-90MW	2.336	3.4	1.59
GT-120W	1.365	5.9	1.99
TiO <sub>2</sub> : 90MW	1.982	4.0	1.59

Entre los datos desplegados en la tabla anterior, cabe destacar que para todos los casos se obtuvieron tamaños de cristalito por debajo de los 10 nm y se observó como era de esperarse una relación directa entre la temperatura del proceso y el crecimiento de los cristalitos, así como un efecto del medio sobre la cristalinidad del material, que se puede observar a través de la diferencia en el ancho medio de pico (FWHM) entre las muestras con metanol puro como medio y las muestras con la mezcla metanol-agua, en los

tratamientos a 60°C y de forma más significativa a 90°C. Efecto asociado tanto al aumento en la presión de vapor del sistema, lo que favorece el crecimiento de los dominios cristalinos, así como a una mayor concentración de iones metoxilo ( $\text{CH}_3\text{O}^-$ ) y el posible efecto reductor que proporcionan estas especies.

En la Figura 7.9 se presentan los espectros FTIR de los compuestos  $\text{GO-TiO}_2$  y sus precursores, para todos los casos se observa una banda ancha entre 3700 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ , la cual corresponde principalmente a vibraciones de tipo stretching de moléculas de grupos OH o moléculas de agua adsorbidas en el material (principalmente en el  $\text{TiO}_2$ ), de la misma forma que se observó para los precursores grafénicos.<sup>65</sup>

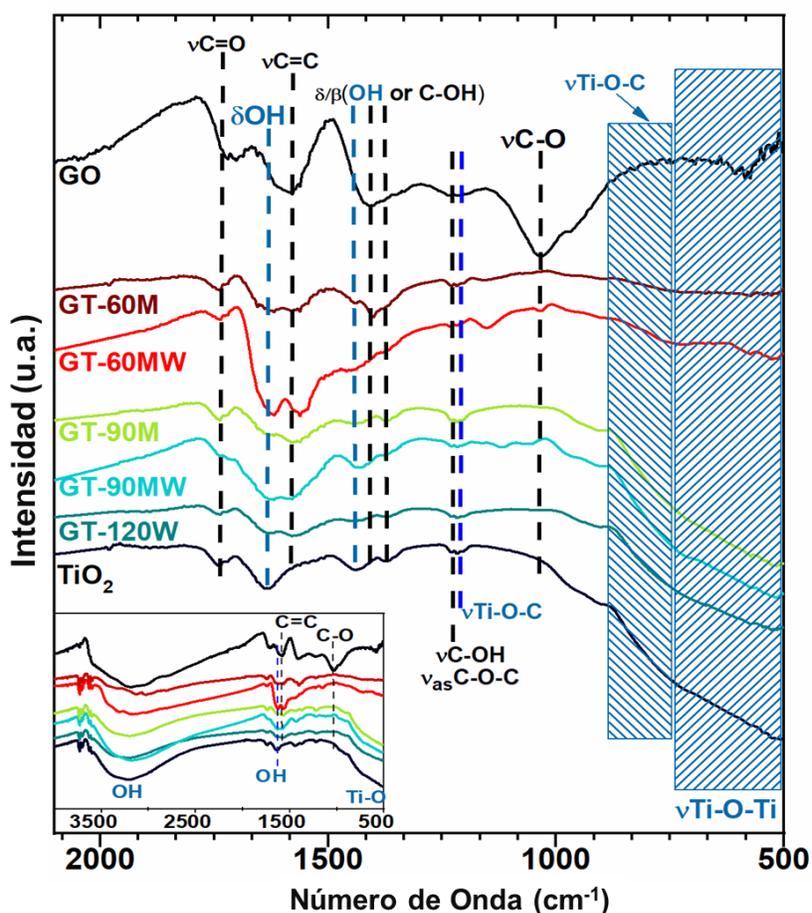


Figura 7.9. Espectros FTIR de los materiales híbridos  $\text{GO-TiO}_2$  y sus precursores, inset de 2100 a 500  $\text{cm}^{-1}$  e imagen en miniatura de los espectros completos. [Adaptada de Ayala-Fonseca et. al, ChemistrySelect, Volume5, Issue13, 2020]

Adicionalmente se observan nuevamente en el GO precursor las bandas identificadas en la sección anterior para los principales grupos funcionales presentes sobre los

bordes y planos basales de este material. Estas son bandas asociadas a grupos carboxilo y carbonilo ( $1728\text{ cm}^{-1}$ ), vibraciones C=C del esqueleto de la estructura ( $1575\text{ cm}^{-1}$ ), grupos hidroxilo y epoxi ( $1224\text{ cm}^{-1}$ ), y una banda amplia centrada en  $1035\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a una asignación general de enlaces carbono-oxígeno. A diferencia del GO precursor los nanocompositos obtenidos mediante los procesos solvotermales muestran una importante reducción química de las láminas de grafeno, lo cual es principalmente evidenciado por la desaparición de la intensa banda centrada en  $1035\text{ cm}^{-1}$ , indicando la transformación de grupos carboxilo y epóxido principalmente como resultado del proceso de funcionalización y la reducción química de estos grupos debido el anclaje de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre estos sitios. Por parte del precursor  $\text{TiO}_2$ , el espectro FTIR exhibe bandas asociadas a grupos OH, mostrando una banda principal en  $1628\text{ cm}^{-1}$  y que se mantiene presente en todos los compositos. La presencia de algunas bandas extras relacionadas con la presencia de enlaces con carbono puede estar asociada a residuos de los solventes utilizados en los procesos.<sup>84</sup>

La espectroscopia Raman es una técnica que provee información de bastante relevancia en el análisis de la estructura de los materiales grafénicos, la cual tiende a ser complementaria con la obtenida mediante FTIR y en el caso del  $\text{TiO}_2$  ha sido reportada una mayor sensibilidad para la identificación de fases que en DRX. Las figuras 7.10 y 7.11 muestran un análisis de los espectros Raman obtenidos de los precursores GO y  $\text{TiO}_2$ , así como de los materiales obtenidos mediante los procesos de funcionalización solvotermal. En el caso del óxido de grafeno se aprecian dos bandas características las cuales han sido ampliamente documentadas, -una primera banda (D) relacionada con el grado de desorden que presenta la red de carbonos o en otros términos la presencia de átomos de carbono con hibridaciones sp así como a ciertos efectos de borde. Por otro lado, la banda G responde a las vibraciones sobre el plano, intrínsecas de la red de carbonos sp<sup>2</sup> del grafeno. Los cambios en la posición, las áreas y la intensidad relativa entre estas dos bandas proporciona información importante sobre los procesos de funcionalización y el grado de oxidación y reducción química (restauración grafftica) de las láminas de GO.<sup>85-87</sup>

En el caso del  $\text{TiO}_2$  existen diversas bandas características, que permiten identificar la presencia de determinadas fases cristalinas. En el caso de la fase anatasa podemos identificar tres bandas  $E_{g(1)}$ ,  $E_{g(2)}$  y  $B_{1g}$  asociadas a modos vibracionales  $\delta(\text{O-Ti-O})$ , así como otras dos  $A_{1g}$  y  $E_{g(3)}$ ,  $\nu(\text{Ti-O})$ . La grafica 7.10 muestra los espectros Raman obtenidos de los precursores y los diferentes materiales compuestos GO- $\text{TiO}_2$  sintetizados, incluyendo regiones de interés amplificadas por diferentes factores para facilitar su visualización, debido a la atenuación provocada por la banda  $E_{g(1)}$ , la cual presenta una intensidad de dispersión considerablemente mayor al resto de señales en la mayoría de las muestras.

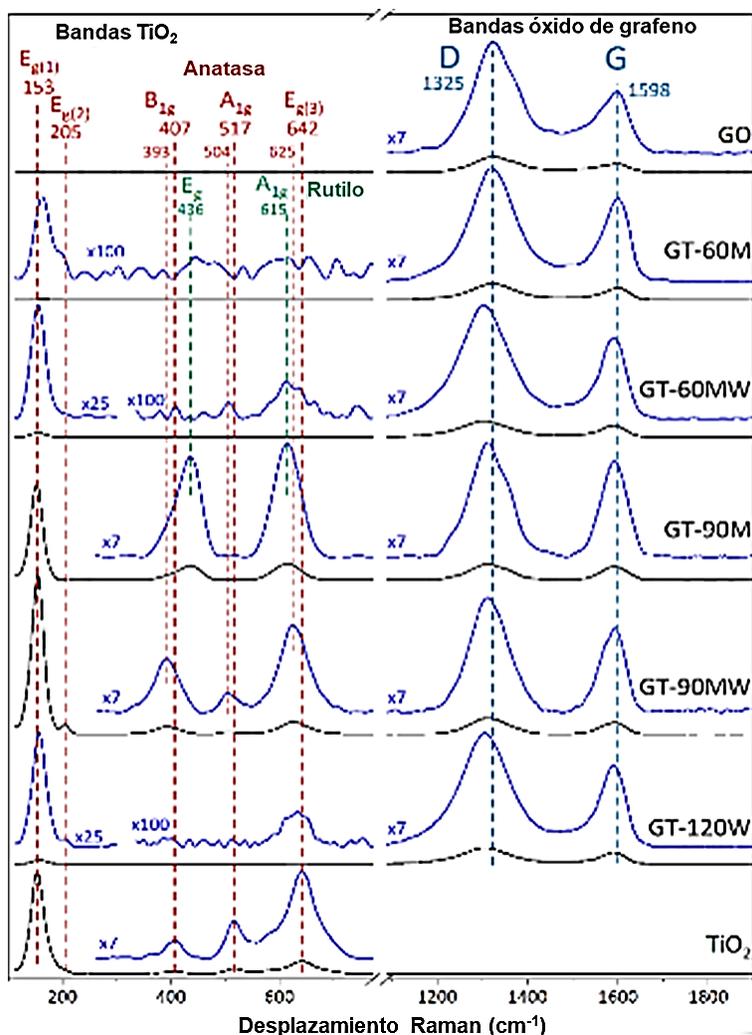


Figura 7.10. Espectros Raman de los composites  $\text{GO/TiO}_2$  y sus precursores, los originales se presentan de color negro y de color azul regiones amplificadas por diferentes factores para facilitar el análisis. [Adaptada de Ayala-Fonseca et. al, ChemistrySelect, Volume5, Issue13, 2020]

Por otro lado, la figura 7.11 muestra un análisis más detallado de las bandas asociadas al TiO<sub>2</sub> y sus diferentes fases, a partir de la deconvolución de los espectros correspondientes al precursor de Titania. Las muestras obtenidas en los procesos solvotermales tratados a 90°C (GT-90M y GT-90MW), demostraron un aumento considerable en la intensidad de las bandas asociadas a TiO<sub>2</sub> respecto a las componentes asociadas a materiales grafénicos, estos resultados adquieren una relevancia importante al contrastarse con los obtenidos mediante microscopia TEM (presentados más adelante) y que sugieren que son estos mismos tratamientos los que presentan una funcionalización más eficiente. Para el caso del precursor y haciendo de lado la banda E<sub>g(1)</sub>, las tres componentes principales del espectro localizadas en 407, 517 y 642 cm<sup>-1</sup> corresponden a la fase anatasa, sin embargo, se identificaron también contribuciones de bandas centradas alrededor de 362, 449, 549 y 579 cm<sup>-1</sup> las cuales podrían estar asociadas nuevamente a lo que se conoce como fases no estequiométricas o fases Magnéli, tales como (Ti<sub>x</sub>O<sub>2x-1</sub>),<sup>88</sup> o a bandas reportadas en el caso de algunas fases de TiO<sub>2</sub> dopadas con nitrógeno (TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>), que pueden ser resultado de la síntesis del coloide la cual involucró el uso de urea.<sup>89</sup>

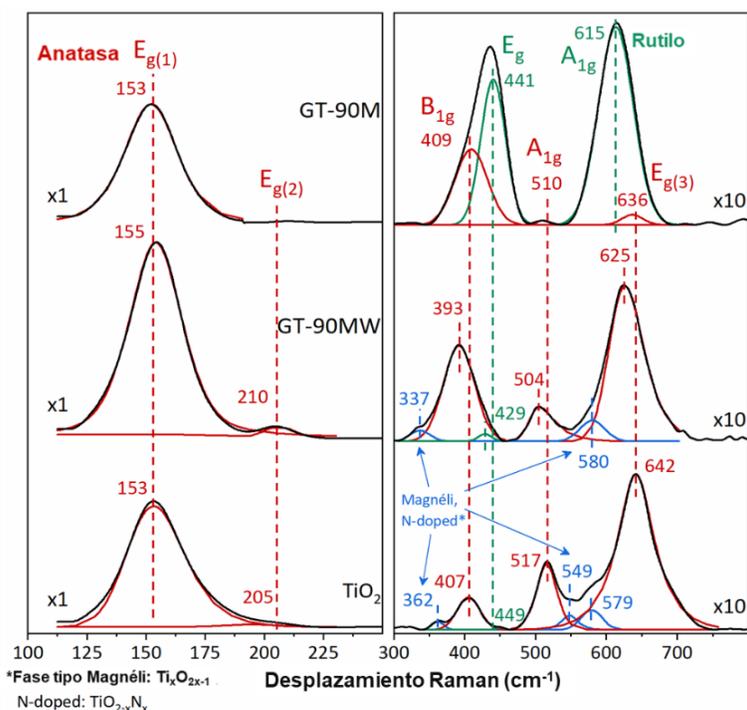


Figura 7.11. Espectros Raman y curvas ajustadas de los procesos de funcionalización a 90°C y del coloide precursor tratado a las mismas condiciones de la muestra 90MW. [Adaptada de Ayala-Fonseca et. al, ChemistrySelect, Volume5, Issue13, 2020]

La muestra GT-90MW, sintetizada en la mezcla metanol-agua presenta las mismas tres bandas características de la anatasa que el precursor de  $\text{TiO}_2$  en forma de nanopartículas, con un desplazamiento de las tres bandas hacia el rojo aproximadamente de  $14 \text{ cm}^{-1}$ , dicho desplazamiento puede estar relacionado entre otros fenómenos, a la formación de enlaces Ti-O-C como resultado de la funcionalización del GO. El proceso de funcionalización y la formación de nuevos enlaces se ven también reflejados en el cambio de intensidades relativas entre la banda asociada al modo vibracional  $A_{1g}$  de estiramiento de Ti-O que disminuye y la banda  $B_{1g}$  que incrementa y está asociada a un modo de flexión de O-Ti-O. Las contribuciones adicionales observadas en la deconvolución en  $337$  y  $580 \text{ cm}^{-1}$  pueden ser asociadas nuevamente a la fase no-estequiométrica antes mencionada.

A diferencia del tratamiento anterior, la muestra GT-90M en el que se utilizó metanol puro como medio solvente presenta cambios más notorios respecto al precursor. Dejando de lado la intensa banda correspondiente al modo  $E_{g(1)}$  de la anatasa centrada en  $153 \text{ cm}^{-1}$ , las bandas principales del  $\text{TiO}_2$  presentes en esta muestra son dos bandas localizadas en  $441$  y  $615 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales se ajustan mejor a lo reportado para el espectro Raman de la fase rutilo. Sin embargo, a partir de la deconvolución de este espectro se logra apreciar también las tres bandas características de la fase anatasa destacadas en los espectros anteriores, presentes aquí como componentes menores en  $409$ ,  $510$  y  $636 \text{ cm}^{-1}$ . Un comportamiento similar se puede apreciar en las muestras tratadas a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , aunque la intensidad de las bandas del  $\text{TiO}_2$  es considerablemente menor en dichas muestras y las señales se ven más afectadas por el ruido de fondo (Fig. 7.10).

El contraste de estos resultados con los obtenidos en DRX que no muestran un cambio de fase importante, llevan a suponer que las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  mantienen en buena medida la estructura cristalina anatasa, sin embargo, cabe la posibilidad de que en la interfaz del material híbrido rGO/ $\text{TiO}_2$  tenga lugar una transformación de fase hacia el rutilo o alguna fase reducida la cual se ve catalizada en los procesos con metanol puro como medio. Un efecto significativo del medio y en particular del metanol sobre la fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  en síntesis solvotermal ha sido reportada con anterioridad.<sup>90,91</sup> Sin embargo, la predominancia de las bandas de la fase rutilo

indicarían un posible efecto de mejora en la dispersión de Raman para identificar fases minoritarias confinadas en la interfaz del material híbrido.

El grado de incorporación de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre las láminas de óxido de grafeno reducido observado en las imágenes de TEM (Fig. 7.13) coincide en tendencia con la intensidad de las bandas de TiO<sub>2</sub> en Raman, esto a pesar de que en todos los tratamientos se mantuvo la misma proporción de peso entre los precursores de TiO<sub>2</sub> y GO. Esta tendencia se puede observar fácilmente comparando la intensidad de la banda E<sub>g(1)</sub> de las muestras obtenidas a partir de los procesos de funcionalización a 90 °C, las cuales presentaron una mayor eficiencia en el proceso de funcionalización y tiene una intensidad hasta 2 órdenes de magnitud mayores a los tratamientos a 60 y 120 °C. Otra forma en la que se buscó analizar la relación del grado de funcionalización con la intensidad de las señales obtenidas en Raman fue a través de la relación entre las intensidades de la banda D del rGO y la banda E<sub>g(1)</sub> del TiO<sub>2</sub>, de acuerdo con los valores de este índice I<sub>D</sub>/I<sub>Eg(1)</sub> presentados en la Tabla 7.5, se observa que la muestra GT-60M presenta el menor grado de funcionalización (mayor índice I<sub>D</sub>/I<sub>Eg(1)</sub>), seguida por las muestras GT-60MW y GT-120W con grados de funcionalización intermedios con índices muy cercanos; por ultimo las muestras obtenidas en los procesos GT-90M y GT-90MW exhiben los índices más bajos indicando los mejores rendimientos en la inmovilización de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 7.5. Características de las bandas Raman D y G del GO precursor y de los materiales compuestos.**

Muestra	Posición (cm <sup>-1</sup> )		FWHM		I <sub>D</sub> /I <sub>G</sub>
	D	G	D	G	
GO	1325	1598	97.3	72.8	2.27
GT-60M	1320	1600	101.4	57.5	2.16
GT-60MW	1302	1591	110.0	54.0	2.61
GT-90M	1311	1593	107.2	71.1	1.74
GT-90MW	1312	1593	105.3	67.5	2.11
GT-120W	1304	1590	111.1	54.4	2.55

Estos resultados evidencian los notables efectos que el solvente y la temperatura durante la funcionalización solvotermal tienen sobre los mecanismos de interacción entre los precursores GO y TiO<sub>2</sub> en esta reacción. La mezcla de solventes metanol-agua

demostró dentro de los parámetros estudiados, un mayor acoplamiento de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  sobre el GO en comparación con lo obtenido a partir de los disolventes puros. Estos resultados son también consistentes con la literatura existente sobre el uso de mezclas metanol-agua como un sistema que resulta ventajoso en procesos de síntesis solvotermal.<sup>90,92</sup> La mezcla de solventes metanol-agua tiene como características una menor tensión superficial con respecto al uso de agua, lo cual podría favorecer la difusión del coloide de  $\text{TiO}_2$  y una funcionalización más homogénea, al mismo tiempo la mezcla previene la aglomeración de las láminas que resulta de la pobre dispersabilidad del GO en el metanol puro.<sup>92,93</sup>

Otro aspecto importante que considerar es la posibilidad de un proceso competitivo entre los mecanismos de funcionalización y la reducción química del GO durante el tratamiento solvotermal. Los tratamientos GT-60MW y GT-120W muestran que a partir de los procesos solvotermales se puede conseguir una reestructuración gráfica parcial, la cual es evidenciada por un corrimiento en las posiciones de las bandas D y G hacia menores frecuencias, así como un aumento del índice  $I_D/I_G$  el cual suele utilizarse como un indicador del grado de desorden en la estructura de los materiales grafénicos (disminución en el tamaño de los dominios  $sp^2$ ).<sup>86</sup> La disminución de grupos funcionales oxigenados a partir de la reducción química, disminuye el número de sitios de anclaje sobre el GO para la inmovilización de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , lo que nuevamente abonaría a considerar un proceso competitivo entre los mecanismos de anclaje y reducción. En contraste las muestras obtenidas en los procesos a  $90^\circ\text{C}$  presentan un incremento en el ancho de las bandas D y G, así como una disminución en el índice  $I_D/I_G$  que sugieren una mayor deformación estructural de la red de carbonos en el grafeno oxidado, lo que indicaría que en estos procesos se logra promover la incorporación de las  $\text{TiO}_2$  por sobre la reducción, o que tiene lugar un proceso simultaneo de reducción y funcionalización.

La figura 7.12 muestra las micrográficas de los precursores de  $\text{TiO}_2$  y GO, en la figura 7.12.a se presenta una imagen de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  obtenidas a partir del coloide tras un tratamiento solvotermal con las mismas condiciones del proceso GT-90MW, estas parecen mostrar una morfología semiesférica y tamaños por debajo de los

10 nm, que coinciden con los resultados obtenidos por DRX. La monocristalinidad de las partículas de  $\text{TiO}_2$ , así como los tamaños estimados a partir de la ecuación de Scherrer lograron ser corroborados al menos en una muestra, a partir de las micrografías de HRTEM que se presentan más adelante. Por otro lado, la imagen 7.12.b corresponde al precursor GO en el cual como se discutió anteriormente se observa la morfología típica reportada para el grafeno y que consiste en laminas delgadas con leves ondulaciones o pliegues, el espesor de las láminas y su densidad electrónica permite observar múltiples capas sobrepuestas dentro de esta micrografía.

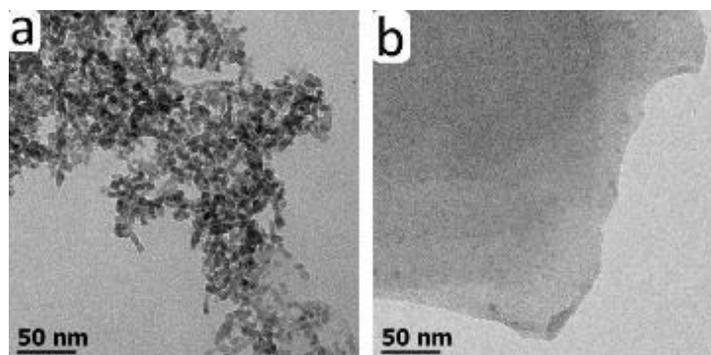


Figura 7.12. Imágenes TEM de los precursores (a) nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , (b) láminas de óxido de grafeno. [Adaptada de Ayala-Fonseca et. al, ChemistrySelect, Volume5, Issue13, 2020]

En el caso de los compuestos GO- $\text{TiO}_2$  obtenidos, se observa que prácticamente en todas las muestras, tanto la morfología como el tamaño de las nanopartículas se conservan en buena medida tras los procesos solvotermales. Sin embargo, existen diferencias significativas respecto a la incorporación del  $\text{TiO}_2$  sobre la superficie del rGO. Como se mencionó previamente, el rendimiento del proceso de funcionalización resulto considerablemente mayor en los tratamientos a  $90^\circ\text{C}$ , tanto en caso del metanol puro como en la mezcla metanol/agua como medio, ambos casos parecen mostrar una funcionalización homogénea, logrando cubrir la superficie de las láminas de rGO en su totalidad para el caso de la muestra GT-90MW.<sup>94</sup>

En el caso de las muestras GT-60M, GT-60MW y GT-120W, por otro lado, se observa que una buena cantidad del material de  $\text{TiO}_2$  se conserva en el medio sin incorporarse, en las imágenes obtenidas no hay evidencia de que estas nanopartículas formen agregados alrededor de las láminas del grafeno, lo que sugiere una débil interacción entre éstas y

el material reducido. En la Figura 7.13 se presentan las micrográficas correspondientes a los compuestos GO-TiO<sub>2</sub> junto a una gráfica del índice  $I_D/I_{Eg(1)}$  discutido anteriormente y que muestra la misma tendencia que las imágenes de TEM respecto al grado de funcionalización de los procesos.

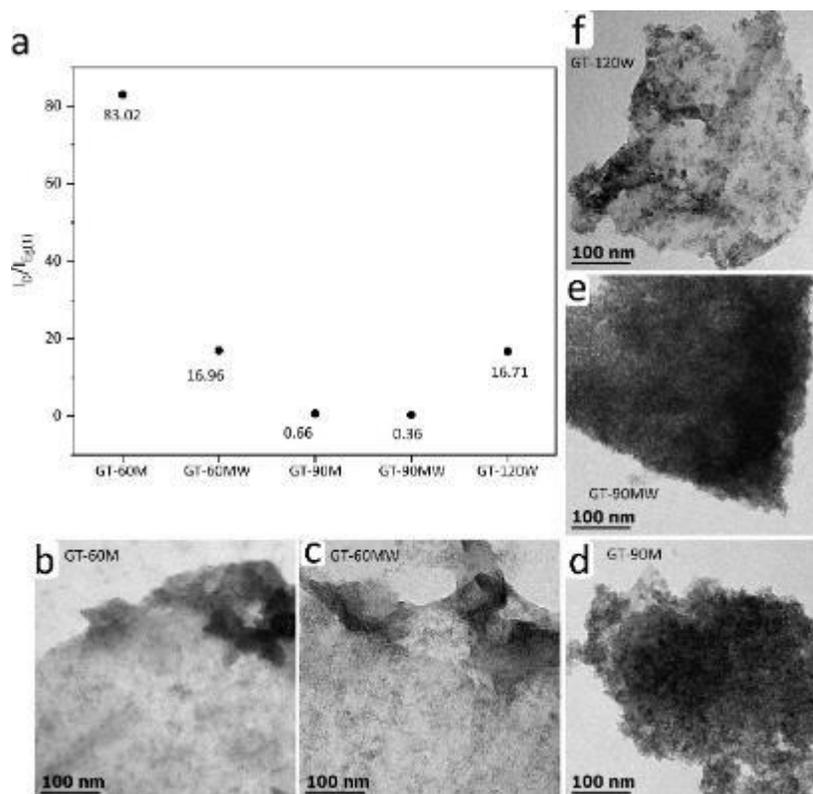


Figura 7.13. (a) Comportamiento del índice  $I_D/I_{Eg(1)}$  en los materiales compuestos GO-TiO<sub>2</sub>, micrografías TEM de las muestras GT-60M (b), GT-60MW (c), GT-90M (d), GT-90MW (e) GT-120W (f). [Adaptada de Ayala-Fonseca et. al, ChemistrySelect, Volume5, Issue13, 2020]

La Figura 7.14 muestra una micrografía y el mapeo químico obtenido de la muestra GT-90M mediante HRTEM, la cual permite observar la distribución de átomos de oxígeno (O), titanio (Ti) y carbono (C) en la muestra. El mapeo en la imagen 7.14.b muestra una alta detección de átomos de oxígeno (puntos amarillos) y titanio (punto cian) en la región más oscura de la micrografía evidenciando la presencia de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> inmovilizadas sobre una región del óxido de grafeno, por el otro lado la región más clara se encuentra conformada prácticamente en su totalidad por átomos de carbono (puntos rojos).

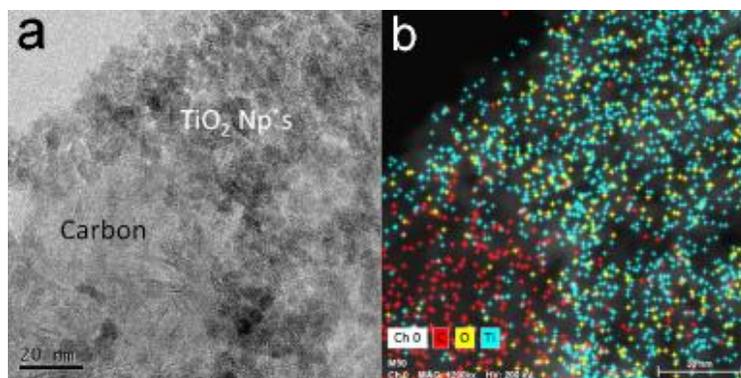


Figura 7.14. (a) Imagen TEM en campo claro mostrando los monocristales de TiO<sub>2</sub> depositados sobre el GO reducido y (b) mapeo químico que muestra la distribución elemental de los diferentes tipos de átomo detectados en la región analizada correspondiente a (a). [Adaptada de Ayala-Fonseca et. al, ChemistrySelect, Volume5, Issue13, 2020]

La evidencia directa de la estructura cristalina de las nanopartículas de dióxido de titanio depositadas sobre la matriz gráfenica se obtuvo a partir del análisis por HR-TEM. La imagen de HR-TEM mostrada en la Figura 7.15 exhibe la presencia de una gran cantidad de nanopartículas monocristalinas con un tamaño promedio de 5 nm, tamaño que coincide con el estimado para los cristalitos a partir de la ecuación de Scherrer en la Tabla 7.1, revelando redes atómicas con un espaciamiento (*d-spacing*) de alrededor de 0.194 nm correspondiente al plano (200) de la fase anatasa de TiO<sub>2</sub>.

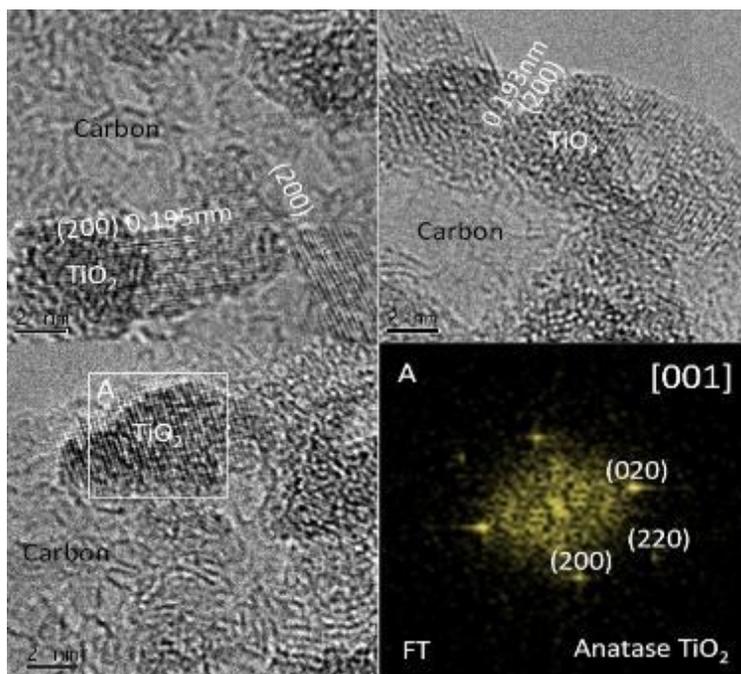


Figura 7.15. Imágenes HR-TEM mostrando el arreglo atómico de los cristales de TiO<sub>2</sub> sobre el rGO. Inset A de un pequeño TiO<sub>2</sub> cristalito y su correspondiente Transformada de Fourier. [Adaptada de Ayala-Fonseca et. al, ChemistrySelect, Volume5, Issue13, 2020]

La misma estructura cristalina se pudo corroborar a partir del análisis de las frecuencias espaciales observadas en la transformada de Fourier (Figura 7.15) obtenida a partir de la imagen de resolución atómica del cristal en la región limitada por el cuadrado A, en donde se observan espaciamientos de 0.194, 0.192 y 0.137 nm que se ajustan considerablemente bien a los planos (200), (020) y (220) de la fase anatasa del  $\text{TiO}_2$  de acuerdo con la tarjeta JCPDS 21-1272., a través del eje de zona [001].

El grado de funcionalización y reducción química de los materiales obtenidos por la vía solvotermal puede ser analizado a partir del comportamiento térmico que la muestra presenta a través de un estudio simultáneo de análisis termogravimétrico (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC). Para el caso del precursor óxido de grafeno se pueden observar cuatro regiones de descomposición como se muestra en los termogramas TGA de la Figura (7.16.a); la primera región ubicada por debajo de los 160 °C representa una pérdida de masa de cerca del 15.5% la cual se debe principalmente a la evaporación de agua fisisorbida, la segunda región ubicada entre 160 y 220 °C representa la mayor pérdida de peso (16.5%) y junto a la región 3 entre 220 y 302 °C se deben a la descomposición de distintos grupos oxigenados lábiles con los que está funcionalizado el GO. Por encima de los 300 °C comienza una pérdida gradual de masa que llega hasta un 10.4% correspondiente a la remoción de los grupos oxigenados más estables, así como a una degradación parcial de la red de carbonos.<sup>95</sup> En suma la pérdida total de masa hasta 750 °C para el caso del óxido de grafeno alcanza un porcentaje importante de alrededor del 50%.

En la curva de DSC del GO (Figura 7.16.b) se aprecia un pequeño pico endotérmico anterior a los 160 °C el cual se asocia a evaporación de agua, seguido de un único e intenso pico exotérmico correspondiente centrado en 205 °C, debido a la reducción térmica del óxido de grafeno correspondiente a las zonas 2 y 3 señaladas en el TGA.<sup>96</sup> Por otro lado el  $\text{TiO}_2$  demuestra una pérdida de masa gradual de alrededor de 9.7% como resultado conjunto de una desorción de agua, la condensación de grupos hidroxilos superficiales y la remoción de especies orgánicas residuales producto de la síntesis.<sup>97</sup> Sin embargo, el DSC no muestra procesos térmicos como transiciones de fase

en el material, confirmando estabilidad en la estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  (fase anatasa). En el caso de los materiales compuestos  $\text{GO}/\text{TiO}_2$ , observamos que las muestras GT-60M y GT-60MW presentan un comportamiento similar al GO con cuatro regiones o procesos de descomposición, cuyas mayores pérdidas de masa son de 18.1% y 22.2% por la pérdida de grupos oxigenados lábiles. En el caso del DSC para estas dos muestras se pueden observar tres procesos con picos exotérmicos, el primero centrado en  $146^\circ\text{C}$  y  $168^\circ\text{C}$  para las muestras GT-60M y GT60MW respectivamente, el segundo alrededor de  $237^\circ\text{C}$  y un tercer hombro a  $288^\circ\text{C}$ . Este comportamiento similar al del GO, se puede atribuir a que las condiciones de estos procesos favorecieron la reducción química parcial de las láminas de óxido de grafeno por sobre el mecanismo de anclaje de las NPs, esta evidencia de baja funcionalización estaría en concordancia con lo observado mediante las imágenes de TEM.

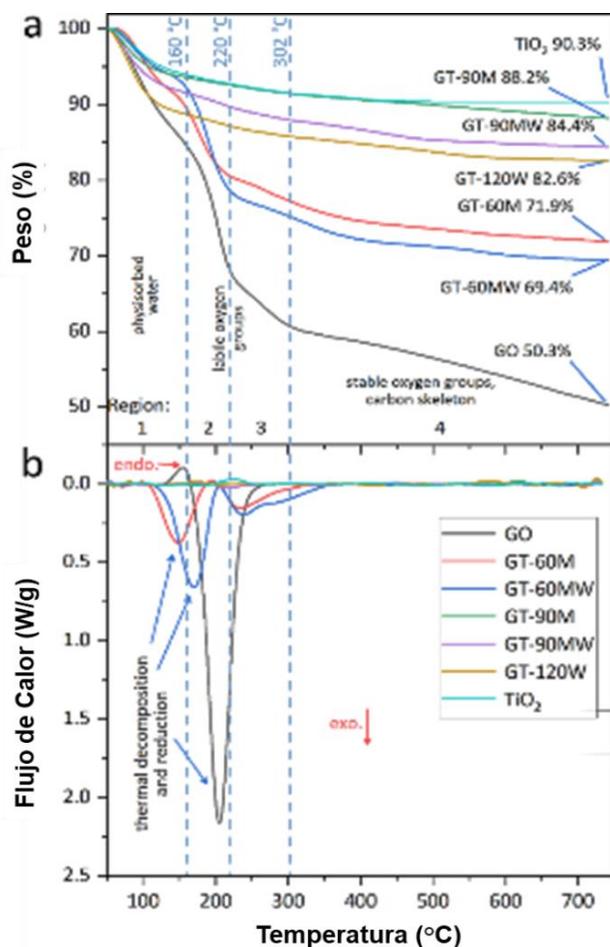


Figura 7.16. (a) TGA y (b) curvas DSC de los precursores  $\text{GO}$ ,  $\text{TiO}_2$  y los nanocompuestos sintetizados en las diferentes condiciones solvotermiales. [Adaptada de Ayala-Fonseca et. al, ChemistrySelect, Volume5, Issue13, 2020]

Las muestras GT-90MW y GT-120W exhiben procesos de descomposición en tres etapas, con pérdidas de solo 5.2% y 4.6% de su masa, respectivamente, asociadas a la pérdida de especies oxigenadas lábiles. Por otro lado, la muestra GT-90M solo presenta una etapa en su curva de descomposición, comportamiento similar al TiO<sub>2</sub>, al mismo tiempo esta muestra presenta la menor pérdida de masa final de todos los nanocompuestos, con una pérdida total de 11,8%, solo 2,1% por debajo del TiO<sub>2</sub> precursor.

Estos resultados sugieren que las muestras sintetizadas a 90°C exhiben un mayor grado tanto de funcionalización de TiO<sub>2</sub> como de reducción química del GO de forma simultánea, lo que resulta en una mayor estabilidad térmica en el material. Lo que contrasta con las muestras sintetizadas a una temperatura de 60°C, las cuales presentan una estabilidad térmica mucho más baja. La estabilidad térmica ligeramente mayor de las muestras tratada con metanol puro por sobre las tratadas con la mezcla metanol-agua debe atribuirse a una reducción química mayor, como lo demuestran los resultados de las espectroscopias FTIR y Raman.

### *7.3.1 Mecanismo competitivo de funcionalización-reducción in situ*

Varios informes describen el metanol como un solvente orgánico efectivo en la reducción de GO y TiO<sub>2</sub> mediante procesos solvotermales en condiciones suaves, esto se debe en buena parte a la gran nucleofilicidad de los iones metoxi (CH<sub>3</sub>O<sup>-</sup>) que el metanol puede proporcionar al medio, así como una mayor difusividad de los reactivos resultado de una menor viscosidad en contraste con el caso de un medio acuoso.<sup>91,98,99</sup> El mecanismo de reducción en un medio ácido de los grupos epoxi ubicados en los planos basales del óxido de grafeno se describe generalmente como un proceso en dos pasos, un primer paso definido por la transformación de grupos epoxi (-O-) en grupos hidroxilo por hidratación, seguido de un segundo paso de deshidratación que resulta en la formación de agua y la recuperación de enlaces sp<sup>2</sup> entre átomos de carbono dentro de la estructura del grafeno.<sup>23</sup>

Este último paso entra en competencia directa con el proceso de incorporación de NP de TiO<sub>2</sub> sobre el grafeno, ya que estos defectos dentro de la estructura funcionan como

sitios de anclaje ideales, con lo que se establece una dinámica de competición entre la reestructuración de la red y la formación de enlaces (C-O-Ti) entre la superficie de las nanopartículas y los dominios  $sp^3$  en la red de carbonos. La mezcla de metanol-agua puede consecuentemente disminuir la eficiencia en la reducción de óxido de grafeno al disminuir el número de aniones ( $CH_3O^-$ ) presentes en el medio, así como su movilidad debido a la mayor viscosidad y tensión superficial del agua, permitiendo así una mayor incorporación de  $TiO_2$ . La evidencia del cambio en la reducción de GO se pudo comprobar ampliamente mediante la espectroscopia FTIR y el análisis térmico por TGA. Por otro lado, las diferencias en la presión de vapor y la movilidad de los iones dispersos entre la mezcla y el solvente puro explican el menor crecimiento de nanopartículas en el caso de los sistemas metanol-agua.<sup>92</sup>

La Figura 7.17 presenta un posible mecanismo del proceso de funcionalización del GO con las NPs de  $TiO_2$  a través de la formación de enlaces C-O-Ti. Antes de que tenga lugar el proceso solvotermal, el pH inicial del sistema es de alrededor de 3-4. A este pH, los grupos carboxilo de GO se encuentran en un estado desprotonado,<sup>100</sup> mientras que la carga superficial de  $TiO_2$  es principalmente positiva debido a la protonación de las especies de oxigenadas.<sup>101</sup> De esta forma, se produce una interacción electrostática entre GO y  $TiO_2$ , resultando esta una posible ruta para la formación de enlaces C-O-Ti, con la condensación de moléculas de agua. Sin embargo, los grupos carboxilo solo se encuentran en el borde de las hojas de GO, y esto no explica la distribución uniforme de las NP de  $TiO_2$  en rGO, obtenidas en algunas de las condiciones de reacción. Aunque los grupos epoxi solo presentan una carga parcial ( $\delta^-$ ), de acuerdo con nuestras observaciones, la desaparición de la principal banda en FTIR asociada a una vibración característica de los grupos epoxi, sugiere que estos grupos pueden actuar como puntos de anclaje reactivos.

De forma adicional y como se mencionó anteriormente, teniendo en cuenta el efecto reductor del metanol en los procesos solvotermales, se podría propiciar una apertura de anillo-epoxi para la unión con Ti. Aunque no se descarta la posibilidad de la unión de  $TiO_2$  a través de funcionalidades hidroxilo y carbonilo de GO, sin embargo, el

mecanismo propuesto se basa únicamente en los resultados obtenidos más relevantes y tomando en cuenta los reportes disponibles encontrados sobre el tema.<sup>95,102-104</sup>

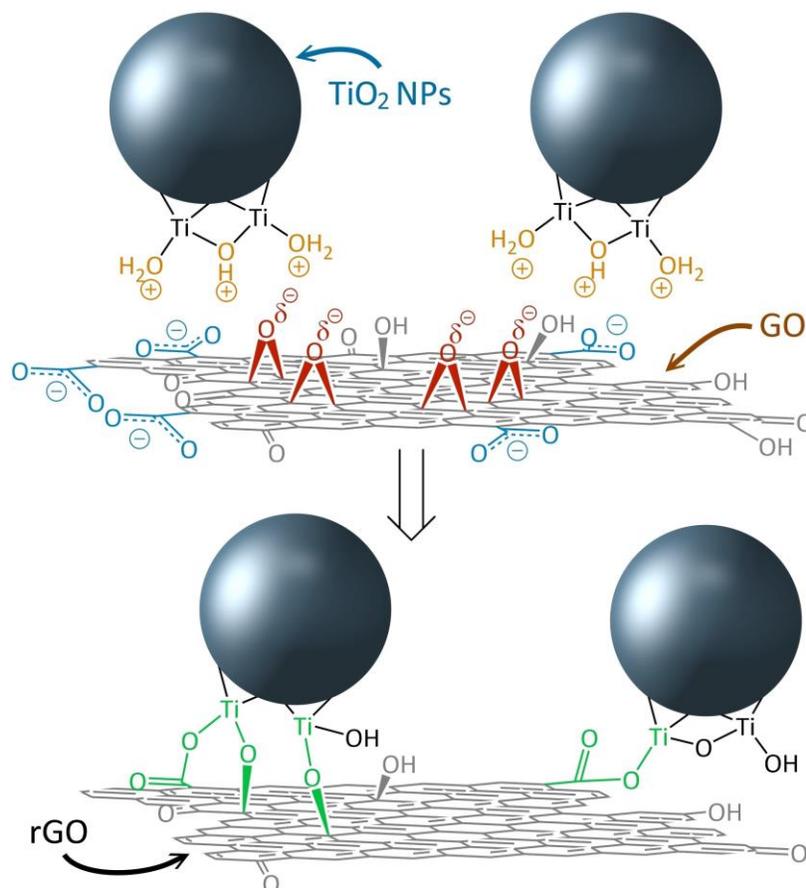


Figura 7.17. Diagrama esquemático del mecanismo de acoplamiento de las NPs de  $\text{TiO}_2$  sobre las láminas de GO. [Adaptada de Ayala-Fonseca et. al, ChemistrySelect, Volume5, Issue13, 2020]

### 7.3.2 GO-TiO<sub>2</sub> Efecto de Mejora de Señal Raman

Como es lógico suponer, no todas las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se unieron de manera efectiva a las hojas de rGO para cada síntesis. Por lo tanto, las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  restantes no ancladas deben estar presentes como una fase separada en los productos finales. Todas las muestras se sintetizaron utilizando la misma proporción en peso de precursores, y después del tratamiento térmico, cada muestra se secó sin procesos que llevaran a una separación entre las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  inmovilizadas y las segregadas o de purificación adicionales. No obstante, se observó que las bandas de Raman para el  $\text{TiO}_2$  en los nanocompuestos muestran un aumento de intensidad que

ocurre a medida que las nanopartículas están unidas a la superficie del rGO, y, por lo tanto, sugiere que la intensidad de dispersión del TiO<sub>2</sub> está directamente relacionada con el grado relativo de funcionalización (Figura 7.13).

El hecho de que la fase de TiO<sub>2</sub> segregada dé una señal débil o nula se atribuye a una mejora en la dispersión Raman solo para los TiO<sub>2</sub>-NP inmovilizados. Se ha reportado anteriormente que en el caso de los defectos generados en el grafeno obtenido mediante deposición química en fase vapor, estos facilitan la transferencia de carga entre el grafeno y las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> adsorbidas.<sup>63</sup> En este caso, lo que se sugiere es que el TiO<sub>2</sub> se incorpora en zonas de defecto a través de los grupos oxigenados en el GO. Como lo demuestra la caracterización espectroscópica, GO se redujo efectivamente. Por lo tanto, el rGO recién formado está conformado por dominios sp<sup>3</sup> oxidados o funcionalizados (zonas de defecto) y un mayor número de dominios graffíticos sp<sup>2</sup>, que se asemeja al del grafeno prístino con defectos inducidos. Por tanto, los nanocompuestos de rGO / TiO<sub>2</sub> pueden presentar una mejora debido a un mecanismo químico de transferencia de carga.

Es un desafío discutir cambios particulares en la forma, intensidad y posición de las bandas de grafeno Raman como resultado del efecto de mejora, considerando que usamos un GO en lugar de grafeno prístino como precursor, y que la reducción y funcionalización ocurren simultáneamente.

#### 7.4 Funcionalización de Nanoláminas de óxido de grafeno (NGOTiO<sub>2</sub>)

Adicionalmente se realizó la funcionalización de las nanoláminas de óxido de grafeno obtenidas a partir del corte oxidativo asistido por ultrasonido, utilizando las condiciones determinadas como óptimas a partir de los procesos de funcionalización de óxido de grafeno (GT-90MW). En la Figura 7.18, la muestra obtenida a partir de la funcionalización solvotermal de las nanoláminas demuestra que las condiciones de síntesis (18h, 90°C, metanol-agua) resultaron efectivas para los materiales obtenidos mediante la fragmentación por corte oxidativo.

No obstante, las nanoláminas de óxido de grafeno mostraron un grado de funcionalización menor que en el caso del GO, lo cual podría asociarse a la disminución de grupos funcionales sobre los planos basales a partir del proceso de corte oxidativo. Cabe señalar que la funcionalización de las nanoláminas permitió un mejor contraste y facilitó la obtención de imágenes mediante TEM.

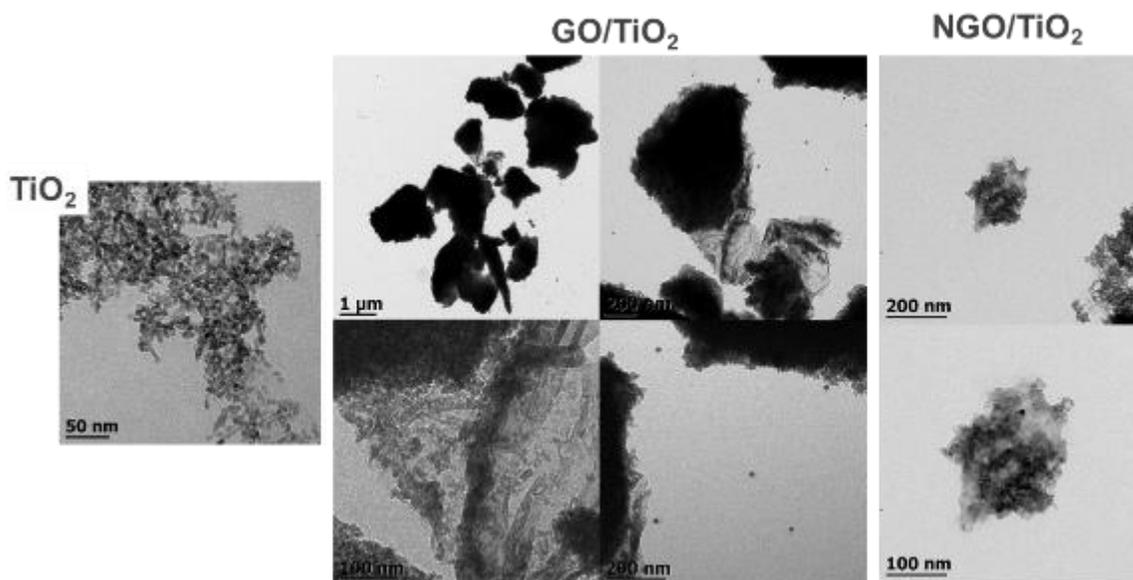


Figura 7.18. Imágenes TEM de (a) nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, (b) compuesto GT90-MW, (c) funcionalización de nanoláminas de óxido de grafeno, NGOTiO<sub>2</sub>.

## 7.5 Morfología de Nanopartículas de Oro

En el caso de las nanopartículas de oro, se obtuvieron imágenes de TEM y los espectros de absorción UV-visible de los coloides obtenidos mediante el método Turkevich y de las nanopartículas con morfología de estrella obtenidas mediante el crecimiento anisotrópico guiado por iones de plata. A partir de estos análisis se logró llevar a cabo una primera exploración sobre la efectividad de las estrategias implementadas para la normalización de los coloides y el control de la morfología de las nanoestrellas de oro, así como los efectos de estas características sobre sus propiedades ópticas.

### 7.5.1 Semillas Turkevich

A partir de las síntesis basadas en la metodología de Turkevich, se obtuvieron nanopartículas de oro de 15 nm con una distribución de tamaños homogénea (Figura 7.19), tanto en el caso estándar como en la síntesis de adición inversa de reactivos. La estrategia reportada por Sankar et al., basada en mejorar la monodispersidad de los

coloides obtenidos por la metodología de Turkevich a partir de modificar el orden de adición de los reactivos de esta síntesis, dieron como resultado la obtención de nanopartículas con el mismo tamaño promedio que las obtenidas a partir de la metodología convencional, sin embargo, de acuerdo al análisis realizado mediante el paquete Fiji de procesamiento de imágenes basado en el software ImageJ y las micrografías TEM obtenidas, se encontró que la distribución de tamaños presenta en efecto una menor dispersión de tamaños.

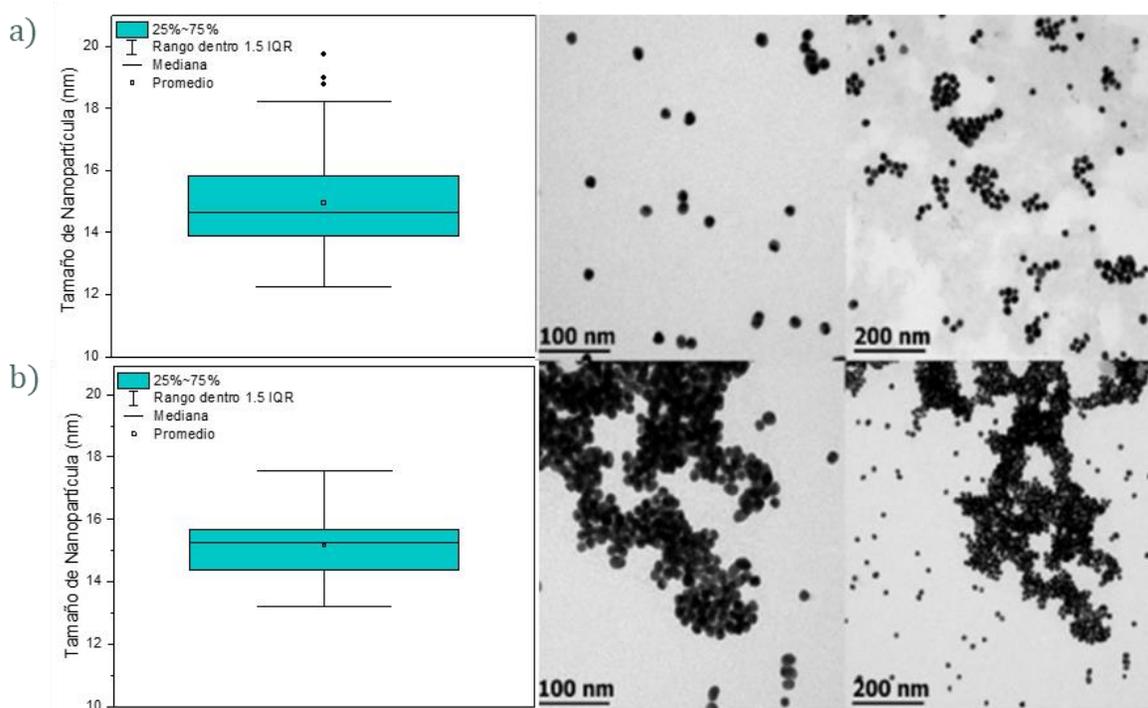


Figura 7.19. Diagrama de caja de la distribución de tamaño de las nanopartículas de oro y las imágenes TEM obtenidas de la síntesis de Turkevich con orden normal (a) e inverso (b) de adición de reactivos.

### 7.5.2 Nanopartículas con Morfología de estrella

Las micrografías obtenidas mediante TEM de las nanopartículas de oro con morfología de estrellas se presentan en la Figura 7.20. En estas imágenes correspondientes a las muestras obtenidas mediante las variaciones de la relación molar de las nanopartículas semilla y la sal de oro precursora  $[HAuCl_4]/[AuNPs]$ , se observan cambios importantes en el tamaño y la relación de aspecto en las nanopartículas a partir de la modificación de este parámetro.

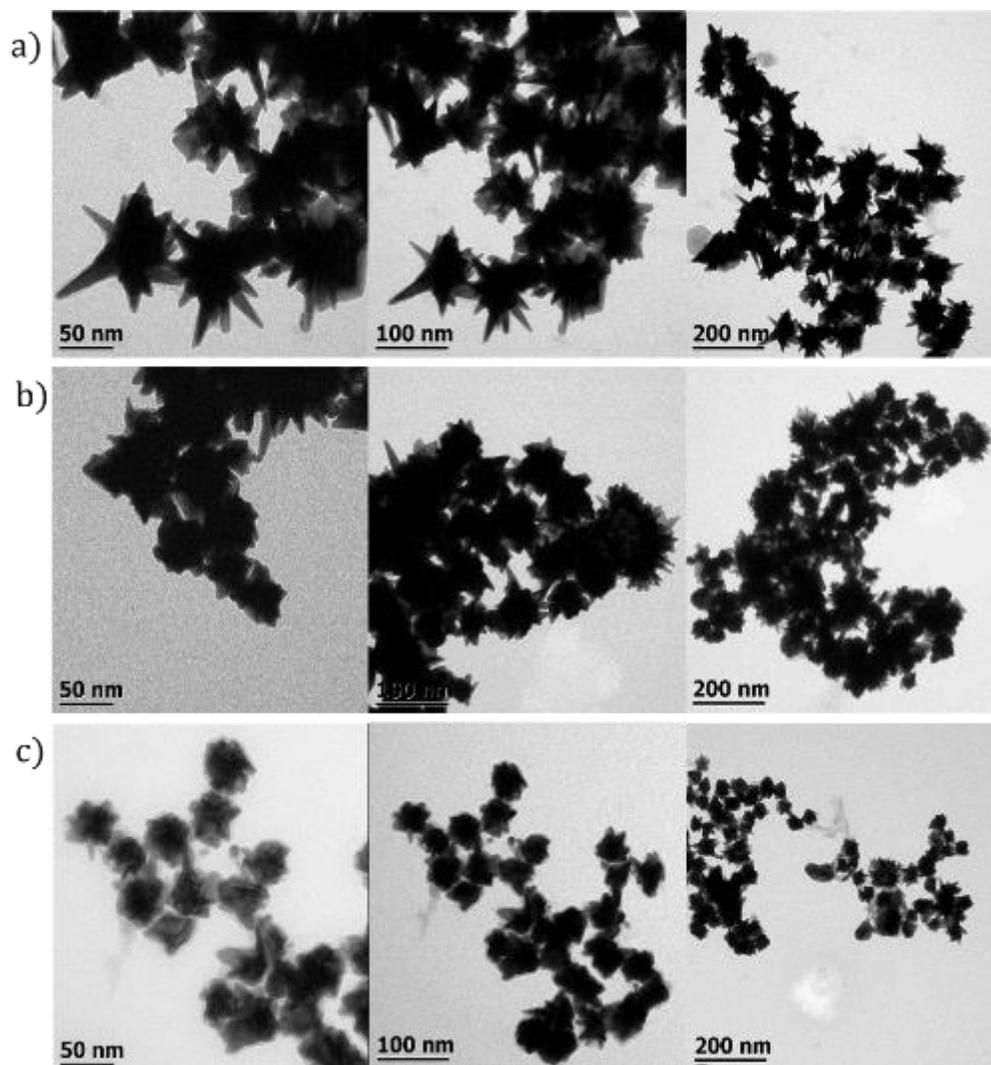


Figura 7.20. Imágenes TEM de las nanopartículas de oro con morfología de estrella obtenidas del crecimiento anisotrópico de las NPs semilla, SAuNP-50 (a), SAuNP-25 (b) y SAuNP-12.5.

Como era de esperarse el crecimiento de las nanopartículas aumenta a la par que la relación entre las semillas y el precursor de oro, pues este índice representa de forma indirecta la disponibilidad de iones de oro a partir de los cuales crecerán las nanopartículas. En el caso de la muestra SAuNP-12.5 se observan las nanopartículas de menor tamaño (45 nm), las cuales presentan además de picos poco definidos en la mayoría de las NPs observadas, las poblaciones menos homogéneas. Por el otro lado las nanopartículas SAuNP-50 obtenidas a partir de la relación molar más alta ( $[HAuCl_4]/[AuNPs] = 50$ ), muestran una distribución de tamaños más regular en comparación con las muestras SAuNP-25 y SAuNP-12.5, presentando un tamaño promedio de aproximadamente 100 nm (de punta a punta), estas nanopartículas muestran además

un mayor número de puntas bien definidas. Estos cambios pueden explicarse debido a una mayor disponibilidad tanto de iones de oro, como de los iones de plata que dirigen el crecimiento anisotrópico, estos en relación con la cantidad de nanopartículas semilla en la dispersión, parámetro cuyo valor fue el menor para este experimento.

También se analizaron mediante espectroscopia UV-Vis los tres lotes de soluciones coloidales de nanoestrellas de oro (SAuNPs) sintetizadas. Los espectros obtenidos se presentan en la Figura 6.21, los cuales muestran plasmones con picos máximos a 784 nm (SAuNPs-12.5), 865 nm (SAuNP-25) y 729 nm (SAuNP-50). Esta información resulta muy útil y es un primer paso para comprender el efecto de la morfología (tamaño, relación de aspecto) de las nanopartículas obtenidas por esta ruta sobre las propiedades ópticas que poseen y los posibles factores de mejora para propósitos de SERS y, por tanto, en la viabilidad de su implementación en aplicaciones optoelectrónicas a partir de su acoplamiento a los compuestos GO/TiO<sub>2</sub>. Entre estas nanopartículas, hay una clara diferencia en el número, tamaño y definición de picos, dónde la muestra SAuNP-50 posee claramente una mayor cantidad de picos bien definidos, cuyo tamaño también es considerablemente mayor y tiene un efecto importante en el espectro de absorción del material.<sup>105</sup>

**Figura 7.21. Espectros UV-Vis de las nanopartículas de oro con morfología de estrella obtenidas del crecimiento anisotrópico de las NPs semilla, SAuNP-50 (a), SAuNP-25 (b) y SAuNP-12.5.**

## 8 Conclusiones

En este proyecto se desarrollaron diferentes estrategias para el control de las características químicas y morfológicas de diferentes nanoestructuras basadas en grafeno, TiO<sub>2</sub> y oro, con la finalidad de potencializar su implementación en aplicaciones optoelectrónicas. Los experimentos realizados para la fragmentación de láminas de óxido de grafeno mediante procesos de corte oxidativo llevaron a establecer un protocolo sencillo para la obtención de nanoláminas altamente dispersables mediante un proceso asistido por ultrasonido, los resultados obtenidos aportan información sobre los mecanismos de escisión que actualmente se encuentran aún en discusión y las características de los materiales obtenidos muestran potencial para la obtención de películas delgadas con aplicaciones en el diseño de sustratos SERS y otros dispositivos de sensado. Así mismo se desarrolló un proceso nuevo basado en el corte oxidativo asistido con ondas de choque que llevó a la obtención de nanoláminas fluorescentes a partir del cual se encuentra un artículo en proceso de publicación. Por otro lado, el trabajo realizado sobre la síntesis solvotermal de materiales compuestos basados en grafeno y dióxido de titanio llevaron a la obtención de láminas de óxido de grafeno reducido altamente funcionalizados con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> menores a 10 nm que muestran una distribución homogénea, a partir de una mezcla de solventes metanol/agua con condiciones de síntesis suaves ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ), la caracterización de estos materiales dio evidencia de una mejora de la dispersión raman del TiO<sub>2</sub> a partir de su acoplamiento a la matriz grafénica, resultados que fueron publicados en abril del 2020. Adicionalmente se establecieron condiciones de síntesis en el laboratorio, óptimas para el crecimiento anisotrópico guiado por iones de plata de nanopartículas de oro con morfología de estrella, esto con la finalidad de desarrollar nuevas nanoestructuras híbridas a partir de su acoplamiento con los materiales basados en grafeno y TiO<sub>2</sub>, y probar su desempeño en plataformas SERS multifuncionales.

### 8.1 Fragmentación de láminas de GO por corte oxidativo

Se sintetizaron con éxito láminas de GO altamente dispersables con un potencial Z entre -38 y -44 mV, a partir de procesos de corte oxidativo asistidos por ultrasonido empleando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y NH<sub>4</sub>OH como medios, y mediante un nuevo método utilizando ondas de choque relativamente débiles en un sistema focalizado, los datos obtenidos resultan prometedores para la discusión sobre los mecanismos de escisión de las láminas. Las diferentes técnicas de caracterización (microscopía TEM y AFM y espectroscopía FTIR), indican procesos diferenciados dependiendo del medio y la forma de suministrar

energía al sistema (ondas de choque, ultrasonificación), los cuales resultan en materiales con diferentes características morfológicas y químicas. Se observó la obtención de materiales grafénicos con dimensiones laterales reducidas (nanométricas) e incluso con una dirección preferencial en el caso del tratamiento con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (Fig. 7.1), así como la formación de láminas que presentan estructuras grafiticas restauradas en el plano basal y bordes altamente oxidados, lo que propicia la alta estabilidad en medios acuosos (Fig. 7.2-7.5). Adicionalmente se observaron algunas propiedades emergentes interesantes, tales como una importante fluorescencia al ser excitado con luz UV, y que en conjunto los hacen ideales para la obtención de imágenes biológicas, en aplicaciones no solo optoelectrónicas dadas sus nuevas características ópticas, sino como portadores potenciales para la administración y liberación controlada de fármacos gracias a su mayor estabilidad coloidal y el control de los grupos funcionales en sus bordes y superficies.

## 8.2 Síntesis solvotermal de compuesto GO-TiO<sub>2</sub>

Mediante un proceso solvotermal con condiciones suaves de síntesis ( $T < 100^\circ\text{C}$ ) en una mezcla de solventes metanol-agua, se obtuvo una alta funcionalización y reducción simultánea de láminas de GO, logrando un anclaje químico con una distribución homogénea de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> sobre su superficie. Así mismo, se obtuvieron NP monocristalinas de TiO<sub>2</sub>, con un tamaño máximo de 6 nm en todos los nanocompuestos.

Se obtuvo evidencia de una mejora en la señal de dispersión Raman para TiO<sub>2</sub> como resultado de la ruta de funcionalización química, mostrando una disminución de la relación entre las intensidades de las bandas de grafeno y titania  $I_D/I_{Eg(1)}$  de 83.02 en el caso de la muestra GT-60MW hasta 0.36 en el caso de la muestra GT-90MW, mostrando una mayor intensidad de señal de las NPs ancladas sobre el grafeno en comparación con las NPs de TiO<sub>2</sub> que no son inmovilizadas y se encuentran segregadas en la muestra. Adicionalmente, estos resultados muestran que un cambio de fase del TiO<sub>2</sub> de anatasa a rutilo tiene lugar solo en la interfaz rGO / TiO<sub>2</sub>, inducido principalmente en los tratamientos con metanol puro, lo cual podría ser resultado del efecto reductor del metanol en el proceso solvotermal. Sin embargo, el sistema metanol-agua mostró una mayor eficiencia en el proceso de incorporación de los NP de TiO<sub>2</sub> en la superficie GO,

promoviendo la funcionalización sobre el proceso de reducción, debido a la disminución de la concentración y movilidad de aniones metoxi en el medio. Estos nanocompuestos rGO/TiO<sub>2</sub> pueden encontrar uso en células solares, dispositivos de almacenamiento de energía y aplicaciones fotocatalíticas.

### 8.3 Nanopartículas de oro (AuNPs y SAuNPs)

A partir de dos estrategias para la optimización del control de la morfología de nanopartículas de oro, se llevó a cabo las síntesis de nano partículas esféricas (AuNPs) mediante dos rutas basadas en el método de Turkevich, una síntesis estándar y otra invirtiendo el orden de adición de los precursores, obteniendo nanopartículas con un tamaño de 15 nm ( $\pm 0.5$  nm=60% adición estándar, 80% adición inversa) con una baja polidispersidad. Por otro lado, los experimentos para la síntesis de nanopartículas de oro con morfología de estrella a partir de crecimiento anisotrópico guiado por iones de plata variando la relación molar de las nanopartículas semilla y la sal de oro precursora [ $H AuCl_4$ ]/[AuNPs], mostro que es posible un amplio rango de control del plasmón de superficie de las nanopartículas a partir de este único parámetro y del efecto que tiene sobre la relación de aspecto de las mismas.

## 9 Referencias

1. Ayala-Fonseca, L. A. *et al.* Enhanced Raman Effect of Solvothermal Synthesized Reduced Graphene Oxide/Titanium Dioxide Nanocomposites. *ChemistrySelect* **5**, 3789–3797 (2020).
2. Wang, Z. *et al.* Crystal facets controlled synthesis of graphene@TiO<sub>2</sub> nanocomposites by a one-pot hydrothermal process. *CrystEngComm* **14**, 1687–1692 (2012).
3. Shakeel Ahmad, M., Pandey, A. K. & Abd Rahim, N. Advancements in the development of TiO<sub>2</sub> photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **77**, 89–108 (2017).
4. Wei, L. *et al.* Construction of efficient photoanodes for dye sensitized solar cells: TiO<sub>2</sub> films with a gradient content of graphene. *Sustain. Energy Fuels* **1**, 1112–1122 (2017).
5. Li, W. *et al.* Sol-gel design strategy for ultradispersed tio<sub>2</sub> nanoparticles on graphene for high-performance lithium ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18300–18303 (2013).

6. Zhu, Z. *et al.* Stable and Size-Tunable Aggregation-Induced Emission Nanoparticles Encapsulated with Nanographene Oxide and Applications in Three-Photon Fluorescence Bioimaging. *ACS Nano* **10**, 588–597 (2016).
7. Wen, J. *et al.* Novel oxidative cutting graphene oxide to graphene quantum dots for electrochemical sensing application. *Mater. Today Commun.* **8**, 127–133 (2016).
8. Gonçalves, G. *et al.* Breakdown into nanoscale of graphene oxide: Confined hot spot atomic reduction and fragmentation. *Sci. Rep.* **4**, 6735 (2015).
9. Aliofkhazraei, M. *et al.* *Graphene Science Handbook. Graphene Science Handbook* (CRC Press, 2016). doi:10.1201/b19460
10. Bak, S., Kim, D. & Lee, H. Graphene quantum dots and their possible energy applications: A review. *Current Applied Physics* **16**, 1192–1201 (2016).
11. Sousa-Castillo, A. *et al.* Boosting Hot Electron-Driven Photocatalysis through Anisotropic Plasmonic Nanoparticles with Hot Spots in Au-TiO<sub>2</sub> Nanoarchitectures. *J. Phys. Chem. C* **120**, 11690–11699 (2016).
12. Cao, Y. *et al.* Modification of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Organodiboron Molecules Inducing Stable Surface Ti<sup>3+</sup> Complex. *iScience* **20**, 195–204 (2019).
13. Janani, M., Srikrishnarka, P., Nair, S. V. & Nair, A. S. An in-depth review on the role of carbon nanostructures in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* **3**, 17914–17938 (2015).
14. Banerjee, S., Dionysiou, D. D. & Pillai, S. C. Self-cleaning applications of TiO<sub>2</sub> by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* **176–177**, 396–428 (2015).
15. Liu, Y., Zhang, D., Shang, Y., Zang, W. & Li, M. Construction of multifunctional films based on graphene-TiO<sub>2</sub> composite materials for strain sensing and photodegradation. *RSC Adv.* **5**, 104785–104791 (2015).
16. Yu, X. *et al.* Graphene/TiO<sub>2</sub> hybrid layer for simultaneous detection and degradation by a one-step transfer and integration method. *RSC Adv.* **7**, 14959–14965 (2017).
17. Shi, X., Zheng, S., Wu, Z. S. & Bao, X. Recent advances of graphene-based materials for high-performance and new-concept supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry* **27**, 25–42 (2018).
18. Chen, J., Shi, J., Wang, X., Cui, H. & Fu, M. Recent progress in the preparation and application of semiconductor/graphene composite photocatalysts. *Cuihua Xuebao/Chinese Journal of Catalysis* **34**, 621–640 (2013).

19. Gupta, B. & Melvin, A. A. TiO<sub>2</sub>/RGO composites: Its achievement and factors involved in hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **76**, 1384–1392 (2017).
20. Wu, W. M., Zhang, C. S. & Yang, S. Bin. Controllable synthesis of sandwich-like graphene-supported structures for energy storage and conversion. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials* **32**, 1–14 (2017).
21. Randviir, E. P., Brownson, D. A. C. & Banks, C. E. A decade of graphene research: Production, applications and outlook. *Materials Today* **17**, 426–432 (2014).
22. Wick, P. *et al.* Classification framework for graphene-based materials. *Angewandte Chemie - International Edition* **53**, 7714–7718 (2014).
23. Khan, M. *et al.* Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: synthesis, properties and their applications. *J. Mater. Chem. A* **3**, 18753–18808 (2015).
24. Panikar, S. S. *et al.* Ultrasensitive SERS Substrate for Label-Free Therapeutic-Drug Monitoring of Paclitaxel and Cyclophosphamide in Blood Serum. *Anal. Chem.* **91**, 2100–2111 (2019).
25. Zalduendo, M. M. *et al.* Au Nanoparticles-Mesoporous TiO<sub>2</sub> Thin Films Composites as SERS Sensors: A Systematic Performance Analysis. *J. Phys. Chem. C* **122**, 13095–13105 (2018).
26. Liu, Y., Yu, H., Wang, H., Chen, S. & Quan, X. Efficient H<sub>2</sub> production over Au/graphene/TiO<sub>2</sub> induced by surface plasmon resonance of Au and band-gap excitation of TiO<sub>2</sub>. *Mater. Res. Bull.* **59**, 111–116 (2014).
27. Ghasemi, S., Hashemian, S. J., Alamolhoda, A. A., Gocheva, I. & Rahman Setayesh, S. Plasmon enhanced photocatalytic activity of Au@TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposite under visible light for degradation of pollutants. *Mater. Res. Bull.* **87**, 40–47 (2017).
28. Qu, L. L. *et al.* Facile fabrication of ternary TiO<sub>2</sub>-gold nanoparticle-graphene oxide nanocomposites for recyclable surface enhanced Raman scattering. *Talanta* **186**, 265–271 (2018).
29. Shen, J. *et al.* One step hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide sheets. *J. Mater. Chem.* **21**, 3415–3421 (2011).
30. Atta, S., Pennington, A. M., Celik, F. E. & Fabris, L. TiO<sub>2</sub> on Gold Nanostars Enhances Photocatalytic Water Reduction in the Near-Infrared Regime. *Chem* **4**, 2140–2153 (2018).
31. Wang, M., Han, J., Xiong, H. & Guo, R. Yolk@Shell Nanoarchitecture of Au@r-

- GO/TiO<sub>2</sub> Hybrids as Powerful Visible Light Photocatalysts. *Langmuir* **31**, 6220–6228 (2015).
32. Xu, F., Xiao, W., Cheng, B. & Yu, J. Direct Z-scheme anatase/rutile bi-phase nanocomposite TiO<sub>2</sub> nanofiber photocatalyst with enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 15394–15402 (2014).
  33. Hu, K. *et al.* Characteristics and performance of rutile/anatase/brookite TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O multiphase mixed crystal for the catalytic degradation of emerging contaminants. *CrystEngComm* **22**, 1086–1095 (2020).
  34. Bai, S., Jiang, W., Li, Z. & Xiong, Y. Surface and Interface Engineering in Photocatalysis. *ChemNanoMat* **1**, 223–239 (2015).
  35. Wang, X. *et al.* Enhanced photocatalytic hydrogen evolution by prolonging the lifetime of carriers in ZnO/CdS heterostructures. *Chem. Commun.* 3452–3454 (2009). doi:10.1039/b904668b
  36. Liu, G., Wang, L., Yang, H. G., Cheng, H. M. & Lu, G. Q. Titania-based photocatalysts - Crystal growth, doping and heterostructuring. *J. Mater. Chem.* **20**, 831–843 (2010).
  37. Surface Science of Photocatalysis, Volume 31 - 1st Edition. Available at: <https://www.elsevier.com/books/surface-science-of-photocatalysis/978-0-08-102890-2>. (Accessed: 14th September 2020)
  38. Shafraniuk, S. *Graphene*. (Jenny Stanford Publishing, 2015). doi:10.1201/b18258
  39. Li, X. Synthesis, Separation, Transfer, and Structural Characterization of Graphene-Based Woven Fabric. in 27–54 (2015). doi:10.1007/978-3-662-47203-3\_2
  40. Aliofkhazraei, M. *et al.* *Graphene Science Handbook. Graphene Science Handbook* (CRC Press, 2016). doi:10.1201/b19460
  41. Shang, J. *et al.* The Origin of Fluorescence from Graphene Oxide. *Sci. Rep.* **2**, 792 (2012).
  42. Wang, X., Bai, H. & Shi, G. Size fractionation of graphene oxide sheets by pH-assisted selective sedimentation. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 6338–6342 (2011).
  43. Luo, Y. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of sulfur-doped graphene quantum dots decorated with TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Mater. Res. Bull.* **97**, 428–435 (2018).
  44. Lakhera, S. K., Watts, A., Hafeez, H. Y. & Neppolian, B. Interparticle double charge transfer mechanism of heterojunction  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cu<sub>2</sub>O mixed oxide

- catalysts and its visible light photocatalytic activity. *Catal. Today* **300**, 58–70 (2018).
45. Kusiak-Nejman, E. *et al.* Graphene oxide-TiO<sub>2</sub> and reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Insight in charge-carrier lifetime measurements. *Catal. Today* **287**, 189–195 (2017).
  46. Hu, K. *et al.* Characteristics and performance of rutile/anatase/brookite TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)·H<sub>2</sub>O multiphase mixed crystal for the catalytic degradation of emerging contaminants. *CrystEngComm* **22**, 1086–1095 (2020).
  47. Tayel, A. *et al.* Titanium Dioxide/Graphene and Titanium Dioxide/Graphene Oxide Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Applications for Water Decontamination. *Catalysts* **8**, 491 (2018).
  48. Zhou, Q. *et al.* Graphene-TiO<sub>2</sub> Functional Nanocomposite: From Synthesis to Applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **16**, 9327–9345 (2016).
  49. Zhang, Z. *et al.* One-pot, solvothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>-graphene composite nanosheets. *J. Colloid Interface Sci.* **386**, 198–204 (2012).
  50. Yadav, H. M. & Kim, J. S. Solvothermal synthesis of anatase TiO<sub>2</sub>-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance. *J. Alloys Compd.* **688**, 123–129 (2016).
  51. Shaikh, A., Mishra, S. P., Mohapatra, P. & Parida, S. One-step solvothermal synthesis of TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced visible light photoreduction of Cr(VI). *J. Nanoparticle Res.* **19**, 206 (2017).
  52. Ton, N. N. T. *et al.* One-pot synthesis of TiO<sub>2</sub>/graphene nanocomposites for excellent visible light photocatalysis based on chemical exfoliation method. *Carbon N. Y.* **133**, 109–117 (2018).
  53. Vajedi, F. S. & Dehghani, H. Synthesis of titanium dioxide nanostructures by solvothermal method and their application in preparation of nanocomposite based on graphene. *J. Mater. Sci.* **51**, 1845–1854 (2016).
  54. Wang, Y.-C. & Cho, C.-P. Application of TiO<sub>2</sub>-graphene nanocomposites to photoanode of dye-sensitized solar cell. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **332**, 1–9 (2017).
  55. Li, M., Liu, Y., Zeng, G., Liu, N. & Liu, S. Graphene and graphene-based nanocomposites used for antibiotics removal in water treatment: A review. *Chemosphere* **226**, 360–380 (2019).
  56. Albelda, J. A. , Uzunoglu, A., Santos, G. N. C. & Stanciu, L. A. Graphene-titanium dioxide nanocomposite based hypoxanthine sensor for assessment of meat

- freshness. *Biosens. Bioelectron.* **89**, 518–524 (2017).
57. Shirgholami, M. A., Karimi, L. & Mirjalili, M. Multifunctional modification of wool fabric using graphene/TiO<sub>2</sub> nanocomposite. *Fibers Polym.* **17**, 220–228 (2016).
  58. Haruta, M. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *CATTECH* **6**, 102–115 (2002).
  59. Ishida, T., Murayama, T., Taketoshi, A. & Haruta, M. Importance of Size and Contact Structure of Gold Nanoparticles for the Genesis of Unique Catalytic Processes. *Chemical Reviews* **120**, 464–525 (2020).
  60. Taketoshi, A. & Haruta, M. Size-and structure-specificity in catalysis by gold clusters. *Chemistry Letters* **43**, 380–387 (2014).
  61. Reguera, J., Langer, J., Jiménez De Aberasturi, D. & Liz-Marzán, L. M. Anisotropic metal nanoparticles for surface enhanced Raman scattering. *Chemical Society Reviews* **46**, 3866–3885 (2017).
  62. Lai, H., Xu, F., Zhang, Y. & Wang, L. Recent progress on graphene-based substrates for surface-enhanced Raman scattering applications. *J. Mater. Chem. B* **6**, 4008–4028 (2018).
  63. Naumenko, D., Snitka, V., Snopok, B., Arpiainen, S. & Lipsanen, H. Graphene-enhanced Raman imaging of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Nanotechnology* **23**, 465703 (2012).
  64. Stankovich, S., Piner, R. D., Nguyen, S. B. T. & Ruoff, R. S. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets. *Carbon N. Y.* **44**, 3342–3347 (2006).
  65. Shahriary, L. & Athawale, A. A. *Graphene Oxide Synthesized by using Modified Hummers Approach. International Journal of Renewable Energy and Environmental Engineering* **02**, (2014).
  66. Hummers, W. S. & Offeman, R. E. Preparation of graphitic oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 1339 (1958).
  67. Sivaraman, S. K., Kumar, S. & Santhanam, V. Monodisperse sub-10nm gold nanoparticles by reversing the order of addition in Turkevich method - The role of chloroauric acid. *J. Colloid Interface Sci.* **361**, 543–547 (2011).
  68. Nehl, C. L., Liao, H. & Hafner, J. H. Optical properties of star-shaped gold nanoparticles. *Nano Lett.* **6**, 683–688 (2006).
  69. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society* **11**, 55–75 (1951).

70. FRENS, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nat. Phys. Sci.* **241**, 20–22 (1973).
71. Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy*. (Elsevier, 2011).  
doi:10.1016/C2010-0-68479-3
72. Shen, J. *et al.* Covalent attaching protein to graphene oxide via diimide-activated amidation. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **81**, 434–438 (2010).
73. Socrates, G. *Infrared and raman characteristic group frequencies : tables and charts*. (John Wiley & Sons, 2004).
74. Nakanishi, K. *Infrared absorption spectroscopy*. (Emerson-Adams Press, 1977).
75. Zhang, C. *et al.* Combined Effects of Functional Groups, Lattice Defects, and Edges in the Infrared Spectra of Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C* **119**, 18167–18176 (2015).
76. Acik, M. *et al.* Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide. *Nat. Mater.* **9**, 840–845 (2010).
77. Choi, E.-Y. *et al.* Noncovalent functionalization of graphene with end-functional polymers. *J. Mater. Chem.* **20**, 1907 (2010).
78. Jimenez-Cervantes Amieva, E. *et al.* Graphene oxide and reduced graphene oxide modification with polypeptide chains from chicken feather keratin. *J. Alloys Compd.* **643**, S137–S143 (2015).
79. Emadi, F., Amini, A., Gholami, A. & Ghasemi, Y. Functionalized Graphene Oxide with Chitosan for Protein Nanocarriers to Protect against Enzymatic Cleavage and Retain Collagenase Activity. *Sci. Rep.* **7**, 42258 (2017).
80. Li, Z., Zhang, W., Luo, Y., Yang, J. & Hou, J. G. How Graphene Is Cut upon Oxidation? *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6320–6321 (2009).
81. Pan, S. & Aksay, I. A. Factors Controlling the Size of Graphene Oxide Sheets Produced *via* the Graphite Oxide Route. *ACS Nano* **5**, 4073–4083 (2011).
82. Kim, C.-J., Khan, W. & Park, S.-Y. Structural evolution of graphite oxide during heat treatment. *Chem. Phys. Lett.* **511**, 110–115 (2011).
83. Shin, Y., Park, J., Hyun, D., Yang, J. & Lee, H. Generation of graphene quantum dots by the oxidative cleavage of graphene oxide using the oxone oxidant. *New J. Chem.* **39**, 2425–2428 (2015).
84. Zhang, Y., Hou, X., Sun, T. & Zhao, X. Calcination of reduced graphene oxide decorated TiO<sub>2</sub> composites for recovery and reuse in photocatalytic applications. *Ceram. Int.* **43**, 1150–1159 (2017).

85. Ferrari, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Commun.* **143**, 47–57 (2007).
86. Stankovich, S. *et al.* Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon N. Y.* **45**, 1558–1565 (2007).
87. Rajender, G., Kumar, J. & Giri, P. K. Interfacial charge transfer in oxygen deficient TiO<sub>2</sub>-graphene quantum dot hybrid and its influence on the enhanced visible light photocatalysis. *Appl. Catal. B Environ.* **224**, 960–972 (2018).
88. Pougin, A. *et al.* Probing Oxide Reduction and Phase Transformations at the Au-TiO<sub>2</sub> Interface by Vibrational Spectroscopy. *Top. Catal.* **60**, 1744–1753 (2017).
89. Ye Cong, †, Jinlong Zhang, \*, †, Feng Chen, † and Anpo, ‡, M. Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity. (2007). doi:10.1021/JPO685030
90. Nam, C. T., Yang, W.-D. & Duc, L. M. Study on photocatalysis of TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared by methanol-thermal synthesis at low temperature. *Bull. Mater. Sci.* **36**, 779–788 (2013).
91. Yin, S., Fujishiro, Y., Wu, J., Aki, M. & Sato, T. Synthesis and photocatalytic properties of fibrous titania by solvothermal reactions. *J. Mater. Process. Technol.* **137**, 45–48 (2003).
92. Zhu, G. *et al.* Effect of mixed solvent on the morphologies of nanostructured Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> prepared by solvothermal synthesis. *Mater. Lett.* **62**, 2335–2338 (2008).
93. Zhou, D., Cheng, Q.-Y. & Han, B.-H. Solvothermal synthesis of homogeneous graphene dispersion with high concentration. *Carbon N. Y.* **49**, 3920–3927 (2011).
94. Mou, Z. *et al.* TiO<sub>2</sub> nanoparticles-functionalized N-doped graphene with superior interfacial contact and enhanced charge separation for photocatalytic hydrogen generation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 13798–13806 (2014).
95. Chang, B. Y. S. *et al.* Facile hydrothermal preparation of titanium dioxide decorated reduced graphene oxide nanocomposite. *Int. J. Nanomedicine* **7**, 3379–3387 (2012).
96. Shen, Y. *et al.* Revealing hidden endotherm of Hummers' graphene oxide during low-temperature thermal reduction. *Carbon N. Y.* **138**, 337–347 (2018).
97. Shamsabadi, A. A. *et al.* Efficient CO<sub>2</sub>-removal using novel mixed-matrix membranes with modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Mater. Chem. A* **5**, 4011–4025 (2017).

98. Nunes, D. *et al.* TiO<sub>2</sub> Nanostructured Films for Electrochromic Paper Based-Devices. *Appl. Sci.* **10**, 1200 (2020).
99. Tindall, G. W. Mobile-Phase Buffers, Part III — Preparation of Buffers. *LCGC North Am.* **20**, 1028–1032 (2002).
100. Che Man, S. H., Ly, D., Whittaker, M. R., Thickett, S. C. & Zetterlund, P. B. Nano-sized graphene oxide as sole surfactant in miniemulsion polymerization for nanocomposite synthesis: Effect of pH and ionic strength. *Polymer (Guildf)*. **55**, 3490–3497 (2014).
101. Beranek, R. (Photo)electrochemical methods for the determination of the band edge positions of TiO<sub>2</sub>-based nanomaterials. *Advances in Physical Chemistry* **2011**, (2011).
102. Yan, J. *et al.* Understanding the effect of surface/bulk defects on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>: anatase versus rutile. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 10978 (2013).
103. Sun, H., Cao, L. & Lu, L. Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: One step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants. *Nano Res.* **4**, 550–562 (2011).
104. Wang, P. *et al.* One-step, solvothermal synthesis of graphene-CdS and graphene-ZnS quantum dot nanocomposites and their interesting photovoltaic properties. *Nano Res.* **3**, 794–799 (2010).
105. Indrasekara, A. S. D. S. *et al.* Gold nanostar substrates for SERS-based chemical sensing in the femtomolar regime. *Nanoscale* **6**, 8891–8899 (2014).
100. Ouyang, W., Santiago, A. R. P., Cerdán-Gómez, K. & Luque, R. Nanoparticles within functional frameworks and their applications in photo(electro)catalysis. in *Photoactive Inorganic Nanoparticles: Surface Composition and Nanosystem Functionality* 109–138 (Elsevier, 2019).
101. Nunes, D. *et al.* Synthesis, design, and morphology of metal oxide nanostructures. in *Metal Oxide Nanostructures* 21–57 (Elsevier, 2019).