



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

**Síntesis y Caracterización de Nanocompuestos de Óxido de
Grafeno/Dióxido de Titanio para la Evolución Fotocatalítica de
Hidrógeno a partir de la Molécula del Agua**

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

**Presenta:
Ing. Blanca Cristina Hernández Majalca**

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

CHIHUAHUA, CHIH.

FEBRERO, 2018

RESUMEN

La obtención de hidrógeno a partir de la disociación de la molécula agua “water splitting” mediante energía solar se ha considerado como una de las soluciones para sustentar la demanda de energía a nivel mundial y más aún en busca de la preservación del medio ambiente.

En los últimos años, el óxido de grafeno ha hecho una gran contribución a la mejora del rendimiento generación de hidrógeno mediante fotocátalisis.

Este documento proporciona un panorama general del estudio del arte en la investigación de materiales combinados con óxido de grafeno para el desprendimiento de hidrógeno a partir de la disociación del agua por fotocátalisis. Comienza con una breve introducción de la situación actual y los principios básicos de generación de hidrógeno por esta técnica y las propiedades del óxido de grafeno para su aplicación en esta área con la correspondiente justificación del uso de GO/TiO₂ como material fotocatalítico, así mismo la discusión y análisis correspondiente a los productos obtenidos durante el proceso de síntesis, tomando como referencia datos proporcionados por la literatura.

ABSTRACT

Hydrogen generation from the dissociation of the water molecule (water-splitting) by means of solar energy has been considered as one of the solutions to sustain the demand for energy worldwide and even more in search of the preservation of the environment.

In recent years, graphene oxide has made a great contribution to improving the hydrogen generation yield through photocatalysis.

This document provides an overview of the state of the art related with research of materials combined with graphene oxide for the evolution of hydrogen from the dissociation of water by photocatalysis. It begins with a brief introduction of the current situation; the basic principles of hydrogen generation by this technique and the properties of graphene oxide for its application in this area with the corresponding justification for the use of GO/TiO₂ as a photocatalytic material; as well as analysis and discussion of the corresponding products obtained during the synthesis process, taking as reference data provided by the current literature in the field.

AGRADECIMIENTOS

A la persona que admiro por su templanza, fuerza y honestidad, a quien me enseñó a luchar y ser independiente, a quien más le duele verme caer, pero tiene fé en que su ejemplo me muestra como levantarme, no habrá manera de devolver tanto que me ha ofrecido desde incluso antes de nacer. Mujer que simplemente me hace llenar de orgullo y amor. Esta tesis es un logro más que llevo a cabo, y sin lugar a dudas ha sido en gran parte gracias a usted; no sé en donde me encontraría de no ser por su ayuda, compañía y sobre todo su amor.

Mi más sincero agradecimiento a Cony Majalca, mí adorada madre.

RECONOCIMIENTOS

A la Dra. Virginia Collins Martínez, por el apoyo durante el desarrollo de esta tesis, por compartir su conocimiento y amistad.

Deseo agradecer a los doctores Dania Alemán Meza, Alfredo Aguilar Elguezabal, José G. Murillo Ramírez y José Alberto Duarte Moller, por estar dispuestos en todo momento en la revisión de la tesis y sugerencias aportadas.

Mi agradecimiento a los técnicos: Miguel Méndez, Jesús Salinas, Wilber Antúnez, Karla Campos, Carlos Ornelas, Ernesto Guerrero y Luis de la Torre por sus comentarios, enseñanzas y consejos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para la realización del posgrado.

Finalmente al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV) por la oportunidad de hacer uso de sus instalaciones.

CONTENIDO

RESUMEN.....	ii
ABSTRACT	iii
AGRADECIMIENTOS.....	iv
RECONOCIMIENTOS	v
CONTENIDO	6
LISTA DE FIGURAS	8
LISTA DE TABLAS	9
Capítulo 1. Introducción	10
1.1 ENERGÍA.....	10
1.1.1 <i>Problemas energéticos</i>	10
1.1.2 <i>Energía Solar</i>	12
1.2 HIDRÓGENO	12
1.3 FOTOCATALIZADORES	14
1.3.1 <i>Grafeno y óxido de grafeno</i>	16
1.3.2 <i>Óxido de grafeno y TiO₂</i>	16
1.4 JUSTIFICACIÓN	17
1.5 HIPÓTESIS	20
1.6 OBJETIVO GENERAL.....	21
1.6.1 <i>Objetivos particulares</i>	21
Capítulo 2. Antecedentes	22
2.1 FOTOCATÁLISIS	22
2.2 DISOCIACIÓN DEL AGUA POR FOTOCATÁLISIS.	25
2.2.1 <i>Agente de sacrificio</i>	27
2.3 PROPIEDADES DEL FOTOCATALIZADOR.....	28
2.3.1 <i>Ancho de Banda prohibida adecuado</i>	28
2.3.2 <i>Transferencia de portadores de carga y tiempo de recombinación</i>	29
2.3.3 <i>Área superficial</i>	30
2.3.4 <i>Fotoestabilidad</i>	30
2.4 PROPIEDADES DEL TiO ₂	30
2.4.1 <i>Síntesis del TiO₂</i>	31
2.5 GRAFENO Y ÓXIDO DE GRAFENO	31
2.5.1 <i>Síntesis del grafeno y óxido de grafeno</i>	33
2.5.1.1 <i>Método Brodie y Staudenmaier</i>	33
2.5.1.2 <i>Hummers y sus modificaciones</i>	35
2.5.1.3 <i>Método Tour</i>	36
2.5.2 <i>Exfoliación del GO por microondas</i>	37
2.6 GO/TiO ₂ COMO FOTOCATALIZADOR.....	38
Capítulo 3. Metodología.....	42
3.1 MÉTODO DE SÍNTESIS DEL GO/TiO ₂	42
3.1.1 <i>Oxidación del grafito</i>	42
3.1.2 <i>Nanocompuesto de óxido de grafeno reducido anclado en TiO₂</i>	42
3.2 MATERIALES.....	43
3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	43

3.4	CARACTERIZACIÓN	46
3.4.1	<i>Difracción de rayos X</i>	46
3.4.2	<i>Isoterma de adsorción / desorción de N₂ (área BET)</i>	46
3.4.3	<i>Espectroscopia de Reflectancia Difusa en polvos</i>	47
3.4.4	<i>Microscopia Electrónica de Barrido emisión de campo y transmisión.</i> ...	48
3.4.5	<i>Evaluación fotocatalítica</i>	49
Capítulo 4.	RESULTADOS Y DISCUSION	51
4.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	51
4.2	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	52
4.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)	56
4.4	ESPECTROSCOPIA UV-VIS REFLECTANCIA DIFUSA	61
4.5	ISOTERMAS DE ADSORCIÓN Y ÁREA BET	63
4.6	CARACTERIZACIÓN DE LA LÁMPARA.	65
4.7	EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA.....	65
Capítulo 5.	CONCLUSIONES	68
Capítulo 6.	REFERENCIAS	69



LISTA DE FIGURAS

Fig. 2-1 Clasificación de materiales de acuerdo a su estructura de bandas.	23
Fig. 2-2 Fotólisis electroquímica del agua por un electrodo semiconductor. 1) electrodo de TiO_2 , 2) electrodo de platino; 3) separador conductor de iones, 4) bureta, 5) resistencia de carga, 6) Voltímetro. Esta figura es una réplica de (Fujishima & Honda 1972).....	26
Fig. 2-3 Posiciones de los bordes de banda en fotocatalizadores de semiconductores seleccionados en relación con los niveles de energía de varias parejas redox a pH 7 en solución acuosa. Figura reproducida de (Xiang et al. 2015)	27
Fig. 2-4 Posiciones de las bandas de valencia y de conducción del Ag_2CrO_4 y del GO (Xu et al. 2015)	29
Fig. 2-5 Clasificación de materiales grafénicos y grafíticos.	32
Fig. 3-1 Diagrama esquemático de la preparación de óxido de grafito por el método Tour.....	44
Fig. 3-2 Diagrama esquemático de la preparación de nanocompuestos de GO/TiO_2 mediante anclaje foto asistido.	45
Fig. 3-3 Caracterización de la lámpara Hg de 250W.....	49
Fig. 3-4 Diagrama para evaluación fotocatalítica.....	50
Fig. 4-1 a) Gráfica comparativa de los patrones de difracción de rayos X GR, HM1, HM2, MWGO. b) Patrones de difracción de rayos X TiO_2 (P25), MWGO y $\text{GO}/\text{P25}$ 10% en peso.	52
Fig. 4-2 Micrografía tomada en el microscopio electrónico de emisión de campo modo electrones secundarios del GO	53
Fig. 4-3 Micrografía tomada en el microscopio electrónico de emisión de campo modo electrones secundarios del $\text{GO}/\text{P25}$	55
Fig. 4-4 Micrografía HTEM del GO	56
Fig. 4-5 Micrografía HTEM del GO	57
Fig. 4-6 TiO_2 (P25), MWGO y $\text{GO}/\text{P25}$ 10% en peso.	58
Fig. 4-7 Separación de las hojas de $\text{GO}/\text{P25}$	59
Fig. 4-8 a) Micrografía TEM del nanocompuesto $\text{GO}/\text{P25}$. b) ampliación.....	61
Fig. 4-9 a) Espectrometría UV-Vis. Determinación de la brecha electrónica mediante el patrón de absorbancia de las muestras P25, MWGO y $\text{GO}/\text{P25}$. b) Estimación de la banda prohibida indirecta por el gráfico Tauc mediante la aproximación del coeficiente de Kubelka-Munk	61
Fig. 4-10 Isotermas de adsorción a) GR, b) GO, c) P25, d) $\text{GO}/\text{P25}$	64
Fig. 4-11 Caracterización de la lámpara de 250W (Hg).	65
Fig. 4-12 Evaluación fotocatalítica del P25, MWGO, $\text{GO}/\text{P25}$	66

LISTA DE TABLAS

Tabla 2-1 Sumario de síntesis química usadas para la generación de GO	36
Tabla 2-2 Condiciones para la exfoliación por microondas de GICs (T. Kim <i>et al.</i> 2014).	37
Tabla 2-3 Fotocatalizadores a base de GO, en la evolución de hidrógeno, (Xie et al. 2013).	41
Tabla 3-1 Sustancias empleada para realizar la síntesis por método Tour modificado...	43
Tabla 3-2 Optimización de la oxidación de grafito	44
Tabla 4-1 Estimación de la distancia interfoliar en las hojas de GO.	59
Tabla 4-2 Estimación de la distancia interfoliar en las hojas de GO.	60

Capítulo 1. Introducción

La presente tesis se enfoca en la síntesis de nanocompuestos de óxido de grafeno y dióxido de titanio, así como el estudio de sus propiedades fotocatalíticas, principalmente se discute el proceso de optimización para la síntesis de GO y la mejora en las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 mediante el decorado con hojuelas de GO y favorecer así, la producción de hidrógeno en el rango visible del espectro electromagnético, mediante la división molecular del agua.

En este capítulo se pretende crear un contexto, que acorde a la situación actual en el campo energético, se pueda establecer los antecedentes y justificación para abordar este proyecto de investigación.

1.1 Energía

1.1.1 Problemas energéticos

La rapidez con la que la nanotecnología se ha desarrollado en el s. XXI ha generado nuevas líneas de investigación en materia de semiconductores fotocatalíticos, especialmente los aplicados para resolver problemas ambientales, pero sobre todo y para este caso los problemas energéticos.

La demanda mundial y el consumo de energía han estado aumentando significativamente debido a la rápida expansión de la economía por parte de las naciones desarrolladas y las que están en vías del desarrollo.

Las fuentes tradicionales de combustibles fósiles como el petróleo, el gas natural y el carbón siguen siendo la principal fuente de energía, que representa alrededor del 80.8% a nivel mundial en el año 2015 y en México 90.4% (Bank 2014).

Sin embargo, la reserva de combustible fósil es finita, por tanto, el uso continuo y desmedido de combustibles fósiles dará como resultado su agotamiento. La disminución de la reserva de combustibles fósiles generará fluctuación en los precios de los mismos, así como en su suministro, lo que provocará inestabilidad económica.

Por otro lado, la combustión de combustibles fósiles emite gases contaminantes de efecto invernadero que se cree que son responsables del calentamiento global. Debido a estas razones, la generación de energía barata, limpia y renovable como fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles, se está volviendo más viable y se está posicionando en la lista de temas prioritarios en el campo de la investigación e industrial.

Las opciones alternas para la obtención de energía se han investigado e implementado en escalas más pequeñas a lo largo de los años, varios métodos han utilizado los fenómenos naturales, por ejemplo, eólica, hidráulica o la geotérmica, sin embargo, debido a la producción de energía comparativamente baja o al alto costo, tales métodos solo pueden proporcionar un pequeño porcentaje de la demanda energética.

Un proceso de producción de energía a mayor escala y energéticamente más eficiente es el de la energía nuclear, no obstante, esto tiene claras implicaciones ambientales propias, como la eliminación del uranio y plutonio procesados. Lo que actualmente se realiza es enterrarlos bajo tierra. También existe un alto riesgo de operar reactores nucleares, por dar algunos ejemplos está Chernóbil en Ucrania en 1986 (Parmentier & Nenot 1989) y la planta de Fukushima en Japón, tras el terremoto de 2011.



1.1.2 Energía Solar

Ciertamente la energía solar es el recurso de energía más abundante existente, es limpia y respetuosa con el medio ambiente; su fuente es prácticamente inagotable y posee el potencial de satisfacer la creciente demanda de energía. La celda fotovoltaica tanto de Silicio como la de base orgánica se han utilizado ampliamente para explotar el potencial de la energía solar (Paracchino et al. 2011), sin embargo, su contribución en la producción global de energía es menor al 1%.

1.2 Hidrógeno

En otra instancia, el hidrógeno se ha identificado como un posible combustible alternativo limpio para reducir nuestra dependencia de los combustibles fósiles (Pagliaro et al. 2010) debido a que su combustión solo produce agua, por lo que sus emisiones son libres de carbono. El hidrógeno tiene un alto poder calorífico, y esta reacción no produce ningún subproducto contaminante.



Para usar hidrógeno como combustible, por lo general, se implementa en una celda de combustible; simplemente quemar hidrógeno como combustible conduce a temperaturas muy elevadas, y una desventaja de esto es, que los motores de combustión estándar no están diseñados para ser sometidos a dichas condiciones, por lo que es más práctico usar hidrógeno como alimentación en las celdas de combustible.

Una celda de combustible es una celda electroquímica en donde la energía química de un combustible se convierte directamente en energía eléctrica y el concepto se descubrió hace más de 160 años (Steele & Heinzl 2001). Existen varios tipos de celdas



de combustible, (Steele & Heinzl 2001), que funcionan a altas temperaturas (p. Ej., Carbonato fundido).

Aunque la eficiencia teórica de la celda de combustible es 80-85%, se sabe que 10 celdas de combustible PEM actuales producen eficiencias de 30-50% (Barbir 1996; Sørensen 2007), que son aún más eficientes que los motores de combustión interna (ICE).

Sin embargo, Honda informa que su automóvil impulsado por hidrógeno produjo una eficiencia de 60%, en la conversión de la energía química en potencia (“Fuel Cell Efficiency - How Fuel Cells Work | HowStuffWorks” 2017), pese a lo anterior existen dos problemas principales con el uso de hidrógeno como combustible; el almacenamiento y la producción de hidrógeno.

Existe una variedad de métodos utilizados para producir hidrógeno al separar la molécula de agua por radiación solar (Turner 1999; Akhavan 2010); la electrólisis fotovoltaica del agua que utiliza membranas de intercambio de protones (Millet 1996) y electrolitos alcalinos (Kreuter 1998), lo cual es costoso, el método termoquímico que necesita temperaturas muy altas 700-1000°C (Pregger et al. 2009) y la fotocatalisis del agua utilizando radiación de longitudes de onda específicas para promover la separación del portador de carga en un semiconductor; permitiendo la división del agua a través de un voltaje fotogenerado, lo cual resulta tan interesante debido a su simpleza, así como el potencial de desarrollo en el futuro (Walter et al. 2010).



1.3 Fotocatalizadores

Otro método de recolección de energía solar es mediante el uso de semiconductores fotocatalíticos para experimentar una reacción de división de la molécula de agua, publicada por Fujishima y Honda en el año 1972.

Desde el momento en que fue reportada la disociación del agua por procesos fotoelectroquímicos con un electrodo de TiO_2 (Fujishima & Honda 1972) la obtención fotocatalítica del H_2 ha sido caso de gran interés. Muchos semiconductores inorgánicos son simplemente óxidos, nitruros, o sulfuros metálicos, que por lo general su nivel de toxicidad es bajo, son baratos y abundantes; sus propiedades fotocatalíticas han sido estudiados, por nombrar algunas investigaciones se encuentran: C_3N_4 (Wang et al. 2009), TiO_2 (Shunxing Li et al. 2014; Zuo et al. 2012), BiVO_4 (Jia et al. 2012), CdS (Li et al. 2009), WO_3 (Higashi et al. 2009) y ZnO (Lu et al. 2012; Gao et al. 2013) sin olvidarnos del uso del Pt como dopante para estos materiales, cabe mencionar que el Pt es un elemento de alto costo, lo cual sería una gran desventaja de estos materiales, lo que pondría en inferioridad a esta tecnología para la obtención de hidrógeno.

El TiO_2 , fotocatalizador de referencia, es el primer material utilizado para la obtención del H_2 , es simplemente el más investigado debido a su alta eficiencia, bajo costo, no toxicidad, y fotoestabilidad (Zhang et al. 2014), sin embargo, la actividad fotocatalítica del TiO_2 está limitada por sus desventajas, como la rápida recombinación de los pares electrón-hueco fotogenerados y la absorción en la región UV (Lee & Park 2013), que es aproximadamente un 4% del espectro solar, por tal motivo es imperante el diseño de materiales fotocatalíticos que se activen bajo el rango de luz visible, esto



con la intención de utilizar al máximo la luz solar y permitir la “producción en masa” de dicho material.

La tendencia de usar nanomateriales, como base, en la elaboración de tecnologías para el almacenaje de la energía fotónica, ha abierto camino a innovadoras técnicas para utilizar los recursos renovables, esto; como consecuencia de sus grandes áreas superficiales y diversas morfologías (Fujishima et al. 2007).

En el afán de resolver los distintos inconvenientes que se presentan en el uso de nanomateriales, se han implementado varias propuestas como: dopado de iones metálicos (Amir et al. 2015), dopaje de carbón y nitrógeno (Asahi et al. 2001), adición de agentes de sacrificio, ya sea como donadores de electrones o generadores de huecos (Xiang et al. 2011), entre otros.

Entre la gama de materiales que se pueden seleccionar para preparar nanocompuestos con TiO_2 y mejorar su eficiencia fotocatalítica se encuentra la introducción de materiales de carbono nanoestructurados como: nanotubos de carbono, fulerenos, nanoláminas de Grafeno, etc. (Sampaio et al. 2011; Yu et al. 2011; Wang & Zhang 2012), que ofrecen ventajas únicas, por dar algunos ejemplos: estabilidad química, considerando medios básicos y ácidos, así como propiedades texturales ajustables.

Recientemente los ya mencionados materiales nanoestructurados, en especial el Óxido de Grafeno, han tomado gran interés en este contexto, a causa de sus inusuales propiedades estructurales y electrónicas (Shibin Li et al. 2014).



1.3.1 Grafeno y óxido de grafeno

El óxido de grafeno se obtiene a partir de la oxidación del Grafeno, que es una estructura bidimensional (2D) formada por átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes en una superficie uniforme y semiplana de un átomo de espesor (aprox. 1.42 Å) (Novoselov et al. 2004), exhibe como ya se mencionó, excepcionales cualidades electrónicas, ópticas, mecánicas y químicas.

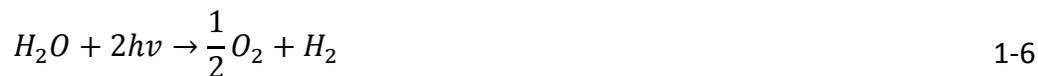
El Grafeno responde al potencial electrostático (Novoselov et al. 2005; Zhang et al. 2005), puede tener una superficie activa muy grande ($2,630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Stoller et al. 2008), alta conductividad ($5000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) (Balandin et al. 2008), la movilidad de sus portadores puede ser del orden de $200,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Geim & Novoselov 2007); esto hace al Grafeno un material muy promisorio para la siguiente generación de fotocatalizadores a utilizarse en la producción de H_2 , sin embargo, el Grafeno es un material que no reacciona fácilmente a pesar del hecho de que cada átomo está expuesto a su entorno, dada esta condición, si se desea utilizar Grafeno en algún nanocompósito, es necesario alterar las propiedades del mismo, ya que Yeh en su investigación corrobora que el GO es un material multifuncional y exhibe un destacado desempeño en la disociación del agua (Yeh et al. 2013)

Por lo anterior mencionado, los nanocompósitos de grafeno pueden formarse mediante la oxidación del grafeno y así unirse a otros materiales como el TiO_2 .

1.3.2 Óxido de grafeno y TiO_2

El mecanismo fotocatalítico del TiO_2 bajo radiación visible, para división del agua es resumido en los siguientes pasos:





En el proceso de la reacción foto-química, los electrones (e^-) de la banda de conducción y los huecos (h^+) de la banda de valencia son generados cuando la suspensión acuosa del TiO_2 es irradiada con luz energéticamente mayor al valor de banda prohibida $E_g=3.2$ eV (Fujishima et al. 2008). El GO es un semiconductor de banda prohibida modelable, donde sus hojas son particularmente efectivas en separar las cargas, debido a su perfil 2D, aunado a esto, los electrones π no apareados en GO se pueden unir con átomos Ti superficiales de TiO_2 para formar enlaces Ti-O-C y ampliar el rango de absorción de luz de TiO_2 (H. Zhang et al. 2010; Dreyer et al. 2010)

En la mayoría de los casos, GO se desarrolla como un receptor de electrones para facilitar la separación del excitón y almacenar los electrones separados, así como inclusión de estados intermedios cercanos la banda de valencia, permite la modulación de la banda de energía prohibida del TiO_2 (Yeh et al. 2010), lo que resulta en una mejora de sus propiedades fotocatalíticas.

1.4 Justificación

La obtención de hidrógeno es un tema científico y tecnológico de punta, el cual despierta un gran interés ya que es un elemento capaz de entregar 142 kJ/g de energía



cuando se oxida, mayor al valor que se obtiene de la gasolina, además de que genera agua como subproducto de esta reacción.

Actualmente la producción de hidrógeno está basada en combustibles fósiles principalmente, el más común es el reformado de gas natural, sin embargo, contribuye en gran medida a las emisiones de gases de efecto invernadero (Pregger et al. 2009), para lo cual la elección ideal podría ser la obtención de este gas mediante una fuente de energía alterna tal como la solar y disociando la molécula del agua a través de la fotocatalisis.

En este campo de la investigación hay dos formas principales de generar hidrógeno fotocatalítico, una de ellas es mediante la construcción de una celda fotoelectroquímica, la cual emplea vías eléctricas para generar fotoelectrones a lo largo de un circuito y así generar fotocorriente. La segunda manera, es mediante una suspensión coloidal, propuesta en esta investigación debido a que es más barata y sencilla de implementar, puesto que el semiconductor fotocatalítico es dispersado en agua y la evolución tanto de hidrógeno como de oxígeno es monitoreada mediante un cromatógrafo de gases.

No obstante que es una opción que utiliza energía solar, existen muchos retos a vencer para que esta sea una tecnología viable a gran escala, entre estos y uno de los más importantes es el de eficientar los fotocatalizadores, como es el caso el TiO_2 , cuyas limitaciones se centran en la energía necesaria para su activación, la cual se encuentra en el espectro UV y su tiempo de recombinación corto.

Por otro lado, se ha reconocido que el acoplamiento de dos materiales para formar una heterounión es un enfoque viable para abordar los retos, que hace que un solo



semiconductor como el TiO_2 , sea apenas eficiente para procesos fotocatalíticos. El diseño de un fotocatalizador híbrido hecho de heterouniones semiconductoras, suprime perceptiblemente la recombinación de cargas fotogeneradas, así como la extensión del rango de absorción de las frecuencia visibles del espectro electromagnético, mejorando sustancialmente la eficiencia del proceso fotocatalítico (Yuan et al. 2014), y una investigación de punta involucra a los nanocompuestos con óxido de grafeno, presentando este último retos propios para su obtención.

Como ya se ha mencionado, en la actualidad existen muchos métodos para obtener grafeno, sin embargo, Yeh et al. (2013) establecen que las hojas de grafeno son hidrofóbicas. Esta propiedad hace al grafeno inadecuado para ser empleado directamente en la disociación molecular del agua, mientras que las hojas de GO son hidrofílicas y sus propiedades pueden ser ajustadas según la aplicación.

Haciendo una comparación entre los métodos que proporcionan láminas de grafeno, por un lado obteniendo alta calidad, baja producción y altos costos y otros métodos de producción que generan altos rendimientos, resultando grafeno con mayor número de defectos, el método de oxidación de grafito Tour, es aquel que ofrece un producto de mayor calidad a menor costo y a menor tiempo.

Este proyecto propone una variación en la síntesis, utilizando el método Tour (Tour et al. 2010) añadiendo un pretratamiento de microondas al grafito al inicio de la síntesis. El uso del microondas para la síntesis de GO tiene varias ventajas: es altamente eficiente en tiempo y sin procedimientos de síntesis complicada, por ello, tal proceso puede llegar a ser muy rentable por la disminución en el tiempo total de producción.



Como ha sido mencionado con anterioridad, la gran variedad de métodos para obtener nanocompuestos de óxido de grafeno y TiO_2 hace que se despierte un gran interés en su investigación. Entre los métodos más novedosos y que existen pocos estudios al respecto se encuentra el anclaje fotoasistido, el cual ha sido reportado de forma preliminar como una reducción del GO (Williams et al. 2008). Asimismo el análisis de la cantidad optima de GO y TiO_2 utilizada para conformar el nanocompuesto ha sido escasamente investigada. Zhang y colaboradores, hacen un estudio para determinar el porcentaje optimo a utilizar en la sintetizar del GO/ TiO_2 , donde fueron variando el porcentaje del GO entre 0 y 50% con un paso de 10 % para posteriormente evaluar la degradación fotocatalítica de azul de metileno. Los resultados de este estudio concluyeron que la mejor actividad fotocatalítica fue obtenida por el nanocompuesto que contenía un 10% de GO (Zhang et al. 2011). Es de hacer notar, que los estudios de estos nanocompuestos para la generación fotocatalítica de hidrógeno son escasamente reportados, por lo que resulta de gran importancia realizar una investigación novedosa y sistemática que permita discernir si estos materiales son candidatos potenciales para ser aplicados como fotocatalizadores en la reacción de la descomposición de la molécula del agua bajo luz visible. Además de realizar una comparación de las eficiencias en el desempeño del TiO_2 y los nanocompuestos de GO/ TiO_2 .

1.5 Hipótesis.

El nanocompuesto de dióxido de titanio con óxido de grafeno (GO/ TiO_2) obtenido a partir de óxido de grafeno sintetizado a través del método Tour modificado asistido por microondas y anclaje fotónico, puede presentar un ancho de banda menor al del TiO_2 y así presentar mejores propiedades fotocatalíticas bajo luz visible para realizar



eficientemente la reacción de disociación de la molécula de agua para la evolución de hidrógeno.

1.6 Objetivo general

Sintetizar y caracterizar nanocompuestos de dióxido de titanio con óxido de grafeno (GO/TiO₂), utilizando el método Tour modificado asistido por microondas y anclaje fotónico. Además de evaluar sus propiedades fotocatalíticas bajo luz visible hacia la evolución de hidrógeno a partir de la disociación de la molécula del agua.

1.6.1 Objetivos particulares.

- Sintetizar el GO mediante el método tour modificado por microondas.
- Caracterizar el GO mediante técnicas básicas como difracción de rayos X (DRX), espectrometría UV-vis.
- Preparar el nanocompuestos GO/TiO₂ por anclaje fotoasistido.
- Caracterizar el GO/TiO₂ por DRX, determinación del área superficial mediante la técnica BET, espectrometría UV-vis, microscopia electrónica de barrido y transmisión
- Evaluar la actividad fotocatalítica en la disociación de la molécula del agua realizando el seguimiento de los productos mediante cromatografía de gases en condiciones atmosféricas.



Capítulo 2. Antecedentes

En este capítulo se fundamenta la investigación dirigiendo los temas a los inherentes a este estudio. Comienza con aspectos fundamentales de la fotocatalisis heterogénea, mecanismo y pasos elementales para la división de la molécula del agua por este método para la producción de hidrógeno y como GO/TiO₂ puede ayudar en ello. Los retos actuales en la fotocatalisis, así como las áreas de oportunidad en el desarrollo de fotocatalizadores y finalmente una técnica basada en la respuesta a la exposición a ondas electromagnéticas de ambos materiales.

2.1 Fotocatálisis

Fotocatálisis es concerniente a la serie de reacciones químicas que ocurren usando luz como fuente de activación. Los fotocatalizadores se activan mediante la absorción de la luz esto hace posible la fotogeneración de electrones y huecos, los cuales son capturados por otras especies para completar las reacciones secundarias. Los materiales tienen como característica su clasificación debido a su conductividad eléctrica y para nuestro interés hablamos de los semiconductores. Los materiales semiconductores tienen una peculiar estructura de bandas de energía, que para la fotocatalisis resulta apropiada.

Como ya se mencionó, los materiales se clasifican en tres diferentes grupos basados en su estructura de bandas como se muestra en la Fig. 2-1 donde los materiales conductores muestran la banda de valencia (BV) superpuesta con la banda de conducción (BC) haciendo que la diferencia energética entre estas dos bandas sea cero ($\Delta E_g = E_{BC} - E_{BV} = 0$), de esta manera los electrones tienen mayor libertad de movimiento, a diferencia de los aislantes donde la distancia entre las dos bandas es considerablemente

mayor, haciendo más difícil que el electrón sea promovido a la BC, esta diferencia en la posición es la brecha electrónica llamada banda prohibida; que es la brecha entre dos estados de energía donde ningún electrón puede existir y su valor numérico representa la cantidad de energía requerida para que un electrón sea promovido de la BV a la BC (Chen et al. 2010).

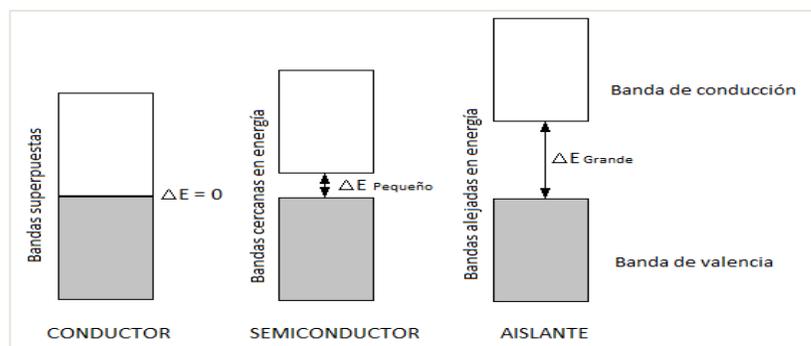


Fig. 2-1 Clasificación de materiales de acuerdo a su estructura de bandas.

Los semiconductores tienen una banda prohibida relativamente pequeña, estos materiales no son conductores, sin embargo, la banda de valencia de estos materiales posee electrones que en presencia de una fuente de energía externa absorben la necesaria para ser promovidos a la BC, esto genera la conductividad parcial del semiconductor, al ser promovido el electrón a la BC se genera un hueco en la BV, en lo sucesivo par electrón-hueco (par e-h).

La generación del par e-h y el proceso de la absorción de la luz son la primera condición para el proceso de fotocatalisis heterogénea, una vez que se da la fotogeneración del par e-h como portadores de carga activos deben ser separados y desplazarse a un sitio activo para la superficie, sin embargo, al originarse el par e-h hay varias posibilidades para estos portadores de carga; tomando en cuenta que la

naturaleza del electrón es minimizar su energía mientras los huecos incrementa su potencial energético, lo cual significa que el par e-h son más propensos a la recombinación que a la separación.

La recombinación de los portadores de carga compite fuertemente con el proceso de separación y transferencia de portador de carga deseado a la superficie, y por lo tanto disminuye la eficiencia del proceso fotocatalítico (Linsebigler et al. 1995). La energía se disipará en forma de emisión de calor o de fotones debido a la recombinación del portador de carga.

Es difícil cuantificar la cantidad de energía generada por la recombinación no radiativa (calor), pero esta energía puede ser medida mediante estudios de fotoluminiscencia (Henderson 2011), estos estudios fueron desarrollados para evaluar la dinámica del portador de carga y estimar su tiempo de vida en el semiconductor (Murillo et al. 2016), si el par e-h logra hacer la migración con éxito, la siguiente etapa son las reacciones redox.

Las reacciones redox superficiales son reacciones químicas que envuelven dos procesos de transferencia de electrones: reducción y oxidación, donde el estado de oxidación de un átomo o ion cambia; es por ello que para que la reacción se lleve a cabo es de suma importancia que la transferencia de los portadores de carga entre la superficie del catalizador y las especies químicas adsorbidas se optimice; esto depende en gran medida de la posición de los niveles energéticos en los semiconductores, es decir su estructura de bandas; y las especies adsorbidas; con el fin de propiciar la transferencia del electrón en la BC al material aceptor y que la foto reducción ocurra, la



posición de la BC del semiconductor debe ser más alta que el potencial de reducción del aceptor, así mismo la transferencia de los huecos en la BV, a los materiales donadores, requiere que esta sea menor que el potencial de oxidación que la del donador adsorbido (Henderson 2011).

En resumen, los pasos que pueden describir el mecanismo de fotocátalisis heterogénea son: a) Absorción de la luz para fotogeneración del par e-h, b) separación y movimiento de los portadores de carga hacia los sitios activos de la superficie del fotocatalizador y c) las reacciones redox entre la superficie y las especies adsorbidas.

La fotocátalisis puede usarse para diferentes propósitos dependiendo del tipo de reacción contemple, la parte de oxidación puede aplicarse para la degradación de contaminantes (Bhanvase et al. 2017) o evolución de oxígeno, reducción metálica (Hu et al. 2013), reducción CO₂ (Cheng et al. 2014) y para nuestro caso de estudio el proceso de foto reducción para la producción de hidrogeno (Cheng et al. 2012).

2.2 Disociación del agua por fotocátalisis.

La descomposición de agua en hidrógeno y oxígeno usando una celda electroquímica fue realizada por primera ocasión por Fujishima and Honda (Fujishima & Honda 1972), reportando que el TiO₂ y Pt podían actuar como ánodo y cátodo en una celda electroquímica mostrada en la Fig. 2-2.

La disociación del agua se refiere a la separación de las moléculas del agua en hidrógeno y oxígeno gaseosos, de acuerdo a la siguiente reacción 2-1.



Esta reacción posee una energía libre de Gibbs positiva ($\Delta G^\circ=237$ kJ/mol), así que es considerada una reacción que no es de naturaleza espontánea (Maeda & Domen 2010).

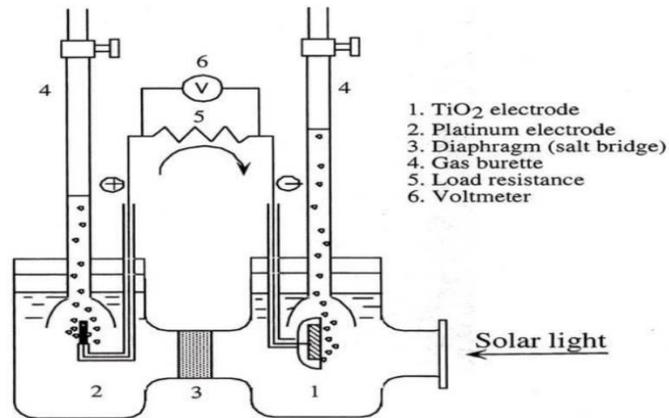


Fig. 2-2 Fotólisis electroquímica del agua por un electrodo semiconductor. 1) electrodo de TiO_2 , 2) electrodo de platino; 3) separador conductor de iones, 4) bureta, 5) resistencia de carga, 6) Voltímetro. Esta figura es una réplica de (Fujishima & Honda 1972)

Como ya se mencionó, la estructura de bandas de un semiconductor típico es que la BC y BV estén separadas por una banda prohibida, de modo que fotones con energía mayor al valor de esta banda son los requeridos para activar al semiconductor, resultando así la generación de electrones y huecos; el potencial eléctrico necesario para la disociación del agua (correspondiente al ΔG) es de 1.23 eV, por lo tanto esta energía debe ser provista por el material semiconductor en el cual inciden los fotones, de esta manera la reacción de separación del agua tendrá la energía necesaria para llevarse a cabo.

En la disociación del agua, el electrón en la BC es usado para reducir el H^+ a H_2 mientras el hueco en la BV participa en la oxidación para producir O_2 , para facilitar estas reacciones la banda prohibida y los potenciales de ambas bandas deben empatar (por lo

menos), el fondo de la BC debe ser más negativo que el potencial de reducción del H^+/H_2 y la BV debe ser más positiva que el potencial de oxidación de O_2/H_2O (Osterloh 2008)

Adicional a esto en orden de mejorar las propiedades fotocatalíticas de los materiales semiconductores como su activación, también es importante la eficiencia en este proceso, por ello se recurre a otros materiales (co-catalizadores) en aras de mejorar el tiempo de recombinación, estos materiales generalmente poseen un potencial más pequeño que el de los semiconductores, facilitando de esta manera la oxidación o reducción (Carp et al. 2004).

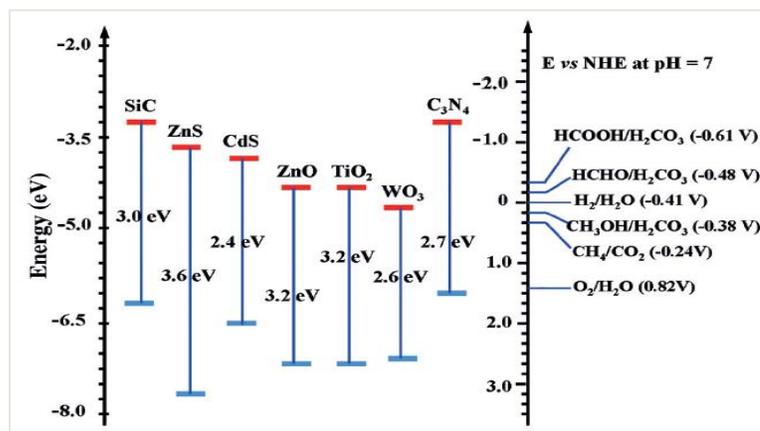


Fig. 2-3 Posiciones de los bordes de banda en fotocatalizadores de semiconductores seleccionados en relación con los niveles de energía de varias parejas redox a pH 7 en solución acuosa. Figura reproducida de (Xiang et al. 2015)

2.2.1 Agente de sacrificio

La adición de un agente de sacrificio en el agua tiene la función de suprimir en gran medida la recombinación del par e-h (Chen et al. 2010). Este agente, donador de electrones o aceptor de huecos, reacciona de manera irreversible con huecos generados o con el oxígeno, lo cual favorece la formación de hidrógeno.

Tomando en cuenta que los productos de la disociación de la molécula del agua (H_2 y O_2) fácilmente se recombinan, es necesaria la adición de un agente de sacrificio para incrementar la eficiencia de la evolución de hidrógeno, es decir, el agente de sacrificio es oxidado por los huecos fotogenerados y la reducción del agua es impulsada por los electrones fotogenerados yacientes en la banda de conducción.

2.3 Propiedades del fotocatalizador

Una material fotocatalítico como material protagonista en la fotocatalisis debe cumplir con ciertos requisitos esenciales en lo sucesivo descritos.

2.3.1 Ancho de Banda prohibida adecuado.

Uno de los principales requisitos para una fotocatalisis exitosa es la capacidad de absorción de la luz en el rango visible, esto para aprovechar al máximo la radiación solar, esta brecha energética es una propiedad característica de los semiconductores, la cual determina el rango de absorción.

Un ancho banda prohibida pequeño propicia la absorción de longitudes de onda más grandes y considerando que la mayoría de los semiconductores absorben en el rango del ultravioleta, pues solo se aprovecha un mínimo del espectro solar (Chen et al. 2010). Como el TiO_2 , su fase anatasa tiene una banda prohibida con valor de 3.2 eV y solo absorbe luz en el rango UV. Muchas investigaciones han surgido para modificar su rango de absorción al rango visible, la absorción del espectro puede incrementarse, creando estados intermedios en la banda prohibida, la posición adecuada de la BV y la BC.

Un ejemplo de este comportamiento se presenta en la Fig. 2-4, en la cual se denota la posición de las bandas del GO en el nanocompuesto Ag_2CrO_4 -GO. (Xu et al. 2015).



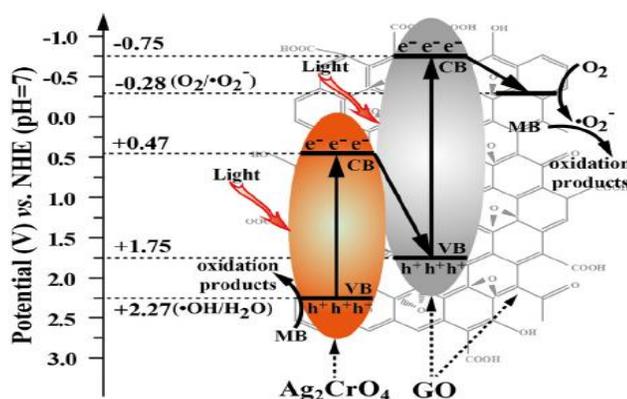


Fig. 2-4 Posiciones de las bandas de valencia y de conducción del Ag_2CrO_4 y del GO (Xu et al. 2015).

2.3.2 Transferencia de portadores de carga y tiempo de recombinación.

La transferencia de portadores de carga es de suma importancia para una fotocatalisis eficiente; si el par e-h migra a la superficie el catalizador rápidamente y reacciona con las especies adsorbidas, la recombinación del mismo será minimizada.

La conductividad eléctrica es que los electrones se desplazan fácilmente en un materiales es decir, su coeficiente dieléctrico es alto, mientras más alta sea su movilidad electrónica su conductividad será mayor por tanto más conductivo, por ejemplo los metales son conductivos debido a la ubicación de su nivel de fermi, donde teóricamente es el nivel de energía con un 50% de probabilidad de ser ocupado por un electrones en equilibrio termodinámico, de este modo los niveles energéticos cercanos al nivel de fermi pueden ser ocupados por electrones (Kittel 2005).

Para los materiales fotocatalíticos, que son por naturaleza semiconductores, pues los niveles energéticos no están cerca del nivel de fermi, lo que significa que la fotocatalisis tiene baja conductividad. Lo que muestra un área de oportunidad de

mejora creando un nanocompósito con un material muy conductivo como lo es un material a base de carbono (Morales-Torres et al. 2012).

2.3.3 Área superficial

El área superficial de un fotocatalizador es importante debido a que es proporcional a la superficie activa, como fue mencionado el par e-h, una vez que se logra la separación de los portadores de carga estos migran a las zonas activas para establecer las condiciones óptimas y se lleve a cabo las reacciones redox, es así de esta manera que al incrementar los sitios activos los portadores de cargas se alojan justo antes de la recombinación (Carp et al. 2004).

2.3.4 Fotoestabilidad

Es importante destacar que para la fotocatalisis la propiedad de estabilidad química y resistencia fotocorrosión para evitar su descomposición durante la reacción, de no ser así el fotocatalizador podría ocasionar una nueva catálisis y la formación de productos peligrosos debido a su descomposición (Henderson 2011).

2.4 Propiedades del TiO₂

TiO₂ se utiliza tradicionalmente como pigmento blanco, que está contenido en un amplio surtido de productos incluyendo pinturas, papel, plásticos, cosméticos, alimenticios y farmacéuticos, por dar alguno ejemplos. El TiO₂ nanocrystalino es un candidato prometedor para aplicaciones de producción de hidrogeno, debido a sus propiedades ópticas y eléctricas únicas, estas propiedades concernientes a la fotocatalisis fueron realizadas (Fujishima et al. 2008).

Se ha utilizado ampliamente como fotocatalizador estándar debido a su alta estabilidad, bajo costo, toxicidad relativamente baja, y excelente rendimiento



fotocatalítico en comparación con otros materiales semiconductores (Fujishima et al. 2008), así como su resistencia a la corrosión química y a la fotocorrosión, además de su particular transferencia de electrones y propiedades de difusión, las cuales son determinadas por su tamaño de cristal, morfología y dimensiones, juegan un papel crucial en el desarrollo de las propiedades inherentes a la fotocatalisis (Chen et al. 2016).

2.4.1 Síntesis del TiO₂

El TiO₂ puede ser sintetizado usando varias combinaciones de técnicas y procesos que han sido extensamente analizados en la literatura (Carp et al. 2004), esto incluye precipitación, sol-gel, emulsión, solvotérmica, hidrotérmico, electroquímica, aerosol pirolítico química y deposición química y física de vapor entre otros

2.5 Grafeno y óxido de grafeno

El grafeno es una estructura bidimensional (2D) formada por átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes en una superficie uniforme y semiplana de un átomo de espesor (aprox. 1.42 Å) (Novoselov et al. 2004), exhibe como ya se mencionó, excepcionales cualidades electrónicas, ópticas, mecánicas y químicas. El grafeno responde al potencial electrostático (Novoselov et al. 2005; Zhang et al. 2005), puede tener una superficie activa muy grande (2,630 m²g⁻¹) (Stoller et al. 2008), alta conductividad (5000 Wm⁻¹K⁻¹) (Balandin et al. 2008), la movilidad de sus portadores puede ser del orden de 200,000 cm²V⁻¹s⁻¹ (Geim & Novoselov 2007). El diagrama de la Fig. 2-5 resume la clasificación de los diferentes materiales a base de grafeno que han sido reportados en base al número de monocapas que lo constituyen, de este modo la interrogante de muchos científicos es cuál es el límite de monocapas apiladas para que el material obtenido sea considerado grafeno (Bianco et al. 2013).



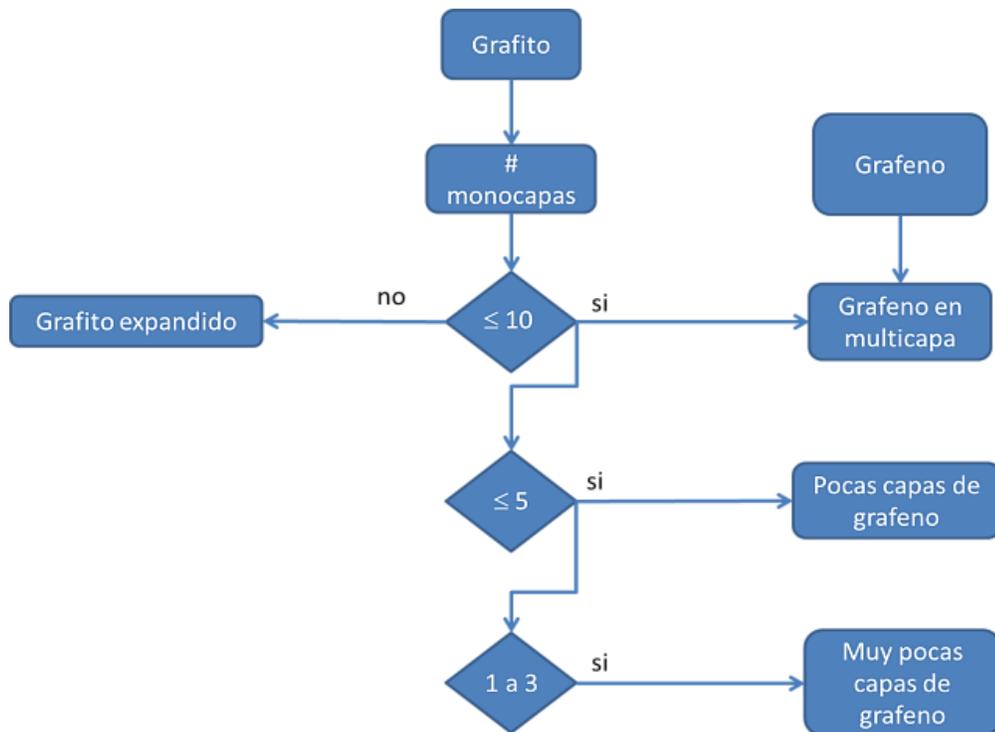


Fig. 2-5 Clasificación de materiales grafénicos y gráfiticos.

Las dimensiones físicas de las lámina asegura que la estructura electrónica sea bidimensional, de esta forma hay una pequeña sobre posición entre la BC y BV por lo que el grafeno exhibe comportamiento de un semimetal, en complemento las propiedades superficiales del grafeno pueden ajustarse por vías químicas, lo cual facilita su uso en materiales nanocompuestos (Williams et al. 2008), las propiedades mecánicas y térmicas son realmente benéficas, lo cual abre posibilidades de aplicación en una gran variedad de campos como materiales nanocompuestos , celdas de combustible, baterías, detectores químicos y celdas solares (Paula A. A. P. Marques, Gil Gonçalves, Sandra Cruz & Manoj K. Singh 2011; Zhu et al. 2010; Stoller et al. 2008).

2.5.1 Síntesis del grafeno y óxido de grafeno.

Las principales técnicas para sintetizar grafeno pueden ser clasificadas en cuatro rutas principalmente, a) métodos basados en sustratos ejemplo crecimiento epitaxial y deposición química de vapor, b) exfoliación mecánica c) basadas en la reducción del óxido de grafeno, d) exfoliación directa del grafito por medio de solventes. (Parviz et al. 2016; Li et al. 2016; Wang et al. 2011; Shulga et al. 2014; Parvez et al. 2014; Yi & Shen 2015).

Para este trabajo se guiara la atención a los basados en la reducción del óxido de grafeno debido a que la exfoliación química del grafito, tiene mejor tendencia a producir grandes cantidades, (J. Shen et al. 2011; Liu et al. 2014a), este método involucra la oxidación del grafito y exfoliación para obtener óxido de Grafeno, material con características aislantes dependiendo de su nivel de oxidación (Yeh et al. 2010), cuya hoja contiene grupos funcionales oxidados como epóxido, alcoholes, carbonilos cetónicos y grupos carboxilos (Dreyer et al. 2010), la oxidación del grafito por exposición a agentes altamente oxidantes con algunas variaciones detalladas a continuación.

2.5.1.1 Método Brodie y Staudenmaier.

Brodie fue el primero en preparar GO cuando estudiaba la química del grafito en 1859 (Brodie 1859). Usando KClO_3 y humo de HNO_3 realizando oxidaciones de forma repetida el lote de producto experimentó un cambio de aspecto en los siguientes tres tratamientos repetidos, y finalmente dio como resultado una sustancia con un "color amarillo claro" que no cambiaría con ningún tratamiento de oxidación adicional. Hizo hincapié en que el producto no podía ser producido por un tratamiento prolongado, y



que uno tenía que promover el proceso de oxidación con la restauración de las condiciones originales en cada ocasión.

De acuerdo con su análisis elemental realizado por Brodie, la fórmula molecular para el producto final fue $C_{11}H_4O_5$. La acidez débil y la dispersabilidad leve en la solución básica fueron observadas. Sin embargo, se observó que la caracterización de goniometría reflexiva falló debido al pequeño tamaño, espesor limitado y estructura imperfecta. También reaccionó el producto final con "protocloruro de cobre y protocloruro de estaño" para obtener sales de GO, y siguió con un análisis detallado de la composición y la descomposición térmica. Sin embargo, sus observaciones y conclusiones estuvieron limitadas por las teorías y técnicas de caracterización de entonces, lo que nos dejó un gran espacio para trabajar y mejorar hoy.

Staudenmaier hizo unas mejoras al método de Brodie e 1898 (Staudenmaier 1899): a) agregó ácido sulfúrico para incrementar la acidez de la mezcla, b) la adición de múltiples alícuotas de una solución de clorato de potasio en la reacción conforme avanzaba la reacción. Estos cambios aumentaron la oxidación obteniendo así una composición parecida a la que Brodie tuvo, pero en un solo paso.

Sin embargo, el método de Staudenmaier consumía mucho tiempo y era peligroso: la adición de clorato de potasio típicamente duró más de una semana, y el dióxido de cloro desarrollado necesitaba ser eliminado por un gas inerte, mientras que la explosión era un peligro constante. Por lo tanto, una mayor modificación o desarrollo de este proceso de oxidación aún era digna de investigación.



2.5.1.2 Hummers y sus modificaciones.

Casi 60 años después de la estrategia de Staudenmaier, los químicos Hummers y Offeman (Hummers and Offeman 1958) en Mellon Institution of Industrial Research desarrolló un método diferente para hacer GO.

Se preparó una mezcla libre de agua de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio y se mantuvo por debajo de 45 °C para la oxidación con grafito. Según su descripción, todo el proceso de oxidación finalizó en dos horas y dio lugar a un producto final con mayor grado de oxidación que el producto de Staudenmaier.

Sin embargo, las personas encontraron que el producto de Hummers generalmente tiene un núcleo de grafito oxidado con cubierta de GO, y un proceso de pre-expansión es útil para lograr un mayor grado de oxidación.

La primer modificación fue hecha por Kovtyukhova en 1999 agregando un pretratamiento a 80°C en una mezcla de H_2SO_4 , $K_2S_2O_8$ y P_2O_5 por varias horas, después realizo la oxidación de Hummers. Las modificaciones más reportadas incluyen el incremento del permanganato de potasio, modificación que es la más utilizada para preparar GO, obteniendo por este medio hojas de 1nm de grosor (lo que corresponde a una hoja de GO) y 1 μm de dimensiones laterales.

El grado de oxidación y el rendimiento de GO se han mejorado ampliamente en comparación con el primer producto de Brodie. Sin embargo, los procesos de separación y purificación en el método Hummers modificado todavía son bastante tediosos y lentos.



2.5.1.3 Método Tour

A medida que la fiebre del oro de la investigación del grafeno comenzó en 2004, el GO ha saltado a el centro de la investigación de materiales de carbono, y muchas publicaciones han surgido sobre su estructura, reducción y aplicaciones. En 2010, una nueva receta fue presentada por el grupo del Profesor Tour (Tour et al. 2010) en Rice University, que eliminó el nitrato de sodio y aumentó la cantidad de permanganato de potasio, y también introdujo un nuevo ácido en el recipiente de reacción: ácido fosfórico.

Reportaron un producto GO con mayor grado de oxidación al hacer reaccionar grafito con seis equivalentes de KMnO_4 en una mezcla 9: 1 de H_2SO_4 / H_3PO_4 . Una de las mayores ventajas de este protocolo es la ausencia de NaNO_3 , por lo tanto, no genera gases tóxicos como NO_2 , N_2O_4 o ClO_2 en la reacción y lo hace más ecológico. Además, se cree que el ácido fosfórico ofrece planos basales grafiticos más intactos y el rendimiento final es mucho mayor que el método de Hummers, en resumen varias técnicas de oxidación han sido empleadas para la síntesis del GO detalladas en la Tabla 2-1 (Dreyer et al. 2014)

Tabla 2-1 Sumario de síntesis química usadas para la generación de GO

Método	Oxidante	Medio de reacción	Relación carbono-oxígeno	Raman I_D/I_G	R_{CT} ($k\Omega$)	Notas
Staudenmaier (Staudenmaier 1899)	KClO_3	Humo de HNO_3	1.17	0.89	1.74	-
Brodie (Brodie 1859)	KClO_3	H_2SO_4 + HNO_3	-	-	-	KClO_3 es agregado poco a poco en lugar de una sola exhibición
Hofman (Hofmann & Frenzel 1934)	KClO_3	HNO_3 (ac)	1.15	0.87	1.68	-
Hummers (Hummers & Offeman 1958)	KMnO_4 + NaOH	H_2SO_4 conc.	0.84	0.87	1.98	Las modificaciones de este método puede prescindir del NaOH
Tour (Tour et al. 2010)	KMnO_4	H_2SO_4 + H_3PO_4	0.74	0.85	2.15	-

2.5.2 Exfoliación del GO por microondas

El uso del microondas en síntesis de materiales a base de carbón, en este caso GO se ha enfocado a la intercalación de compuestos en el grafito durante la síntesis, exfoliación de los GO después de la oxidación y a la reducción del GO, pero solo ha sido reportado una única vez el uso como pre-oxidación, Lui y colaboradores producen hojas gigantes atribuyendo esto al tratamiento previo del grafito en microondas (Liu et al. 2014a). T. Kim en 2014 hace un concentrado del uso del calor proporcionado por el microondas en materiales carbonosos y propone que el rápido ascenso en el calor por microondas es lo que busca la comunidad científica por su efectividad en la exfoliación de GICs, esto es condensado en la tabla 2-2, sin embargo, no hay un registro concreto de cómo es posible esta exfoliación, o para el caso de la hojas gigantes creadas por Liu como la exposición a microondas de grafito contribuye a la generación de estas hojas.

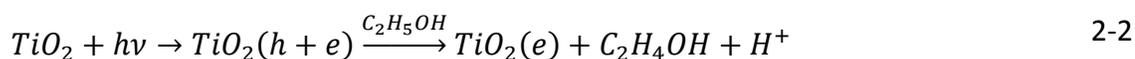
Tabla 2-2 Condiciones para la exfoliación por microondas de GICs (T. Kim *et al.* 2014)

año	intercalante	Condiciones	Ref
2003	SO ₃	2.45 GHz / 5 min	O. Kwon <i>et al.</i> 2003
2005	K, Cs, NaK ₂	2.45 GHz / 1150 W / 5-60 s	L. Viculis <i>et al.</i> 2005
2005	H ₂ SO ₄	2.45 GHz / 1150 W / 5-60 s	B. Tryba <i>et al.</i> 2005
2007	K, THF	-	E. Falcao <i>et al.</i> 2007
2009	HNO ₃	2.45 GHz / 700 W / 60 s	T. Wei <i>et al.</i> 2009
2009	H ₂ SO ₄	2.45 GHz / 750 W / 10 s	X. Yu <i>et al.</i> 2009
2010	H ₂ SO ₄	2.45 GHz / 750 W / 10 s	V. Sridhar et al 2010
2010	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	2.45 GHz / 500 W / 90 s	G. Xin et al 2010
2011	H ₂ SO ₄ , FeCl ₃	2.45 GHz / 450-800 W / 30 s	Y. Geng et al 2011
2013	HNO ₃	2.45 GHz / 800 W / 20 s	X. Chuan et al 2013

2.6 GO/TiO₂ como fotocatalizador.

Los nanocompósitos de GO/TiO₂ se han utilizado recientemente para la fotodegradación de contaminantes, pero también se han aplicado en muchos otros campos, incluidas las celdas solares y la producción de hidrógeno, que están relacionados con la preservación del medio ambiente. Pueden ser sintetizados por: reducción fotoasistida, método que usa la naturaleza fotocatalítica del TiO₂, por agentes reductores como la hidracina, glucosa, varios solventes incluida el agua (Dreyer et al. 2010). Por mezcla o sonicación este método es el más sencillo, sin embargo, la interacción entre ambos materiales es débil pues no se espera un enlace químico (Morales-Torres et al. 2012), sol-gel es el más empleado para obtener una interacción química entre el GO y el TiO₂, generalmente las hojas de GO están disponibles para interactuar con los precursores del TiO₂ debido a la solubilidad del GO, sin embargo, el GO contenido en solución acuosa no son muy adecuadas pues inducen a la precipitación de TiO₂, por ello el uso de etanol.(X.-Y. Zhang et al. 2010), hidrotérmico y solvotérmico involucran presión y temperatura controlada, no son muy recomendables pues la fase cristalina del TiO₂ puede cambiar y en ocasiones la reducción del óxido de grafeno no es adecuada (Shibin Li et al. 2014).

El primer trabajo encontrado en la literatura acerca de GO/ TiO₂ por reducción foto asistida fue reportada por Williams et al, donde fue observado como el GO fue reducido por aceptar los electrones generados por el TiO₂ al momento de ser irradiado las siguientes ecuaciones muestra en mecanismo planteado(Williams et al. 2008).





Cuando el GO está presente, la nube electrónica interactúa con las hojas de grafeno, propiciando la reducción de ciertos grupos en la superficie del GO, así una fracción de electrones es usada en la reducción de GO para obtener RGO y los restantes son deslocalizados (aprox. 16%) a través del plano basal de las hojas de óxido de grafeno (Lightcap et al. 2010), sin embargo, otras investigaciones establecen que el nivel de reducción no es tal, que en realidad debido a la interacción de los electrones π no apareados en el GO se forman enlaces Ti-O-C (Lee, J. S. et al. 2012, Y. Kim, et al. 2012, H. Zhang, et al. 2010), ya que ha sido reportado que el GO actúa como receptor de electrones, pues este puede promover la separación del par e-h fotogenerado en el TiO_2 , sin embargo, el papel del GO se ha visto afectado por varios factores, incluyendo el contenido de grafeno en el nanocompuesto, la interacción interfacial y el área de contacto del TiO_2 y el GO.

Con el fin de mejorar lo antes mencionado se han realizado muchas investigaciones para alcanzar una producción fotocatalítica del nanocompuesto controlable. Cui y colaboradores en el 2010 estudiaron el desarrollo fotocatalítico del RGO/ TiO_2 como fotocatalizador con una relación en peso que variaba de 0 a 50% (Zhang et al. 2011) para la degradación de azul de metileno, quedando con mejor desempeño el nanocompuesto poseedor del 10% de GO. Reportando que el incremento del porcentaje del RGO mermaba la actividad fotocatalítica del TiO_2 . Resultados similares han sido obtenidos para los nanocompuestos sintetizados por métodos hidrotermales, realizados por el grupo de investigación de Zhang et al., los cuales suponen que la actividad fotocatalítica



es debido a las propiedades optoelectrónicas del GO y que se ven muy afectadas por la interacción interfacial del TiO_2 con el GO (H. Zhang et al. 2010).

Como la interacción interfacial siempre está relacionada con el enfoque sintético, esto puede mejorarse a través del diseño apropiado la síntesis del nanocompuesto. Fan y colaboradores prepararon varios fotocatalizadores de P25/GO por varias técnicas, incluida la reducción fotocatalítica asistida por UV, la reducción de hidracina y el método hidrotermal (Shibin Li et al. 2014). Ellos proponen que se formara un contacto más íntimo entre P25 y GO por el método hidrotermal, lo cual aceleró la transferencia de los electrones fotogenerados del P25 al GO aprovechando la capacidad de aceptor/transportador de electrones del grafeno, mejorando así la actividad fotocatalítica del compuesto, considerando la condiciones establecidas para la síntesis, en esta investigación se propone una mejora en el método de síntesis del nanocompuesto mediante el anclaje fotoasistido, como resumen de las investigaciones realizadas en este ámbito la Tabla 2-3 Fotocatalizadores a base de GO, en la evolución de hidrógeno, (Xie et al. 2013). muestra un concentrado de las condiciones y los resultados obtenidos hasta el momento en la producción de hidrógeno. Como fue planteado, el método de síntesis por anclaje foto asistido no ha sido estudiado a fondo, considerando que las evaluaciones fueron realizadas durante lapsos cortos de tiempo, para la reducción de óxido de grafeno (Williams et al. 2008).



Tabla 2-3 Fotocatalizadores a base de GO, en la evolución de hidrógeno, (Xie et al. 2013).

Fotocatalizador	Contenido de óxido de grafeno en peso %	Met. de síntesis Nanocompó sito	Fuente de Luz	Agente de sacrificio	Evolución H ₂		
					Co-catalizador	Actividad (μmol/h ⁻¹)	Estabilidad
TiO ₂ /RGO	2	Hidrotermal	UV-vis. (Xe)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	Ninguno	5.4	N/A
TiO ₂ /RGO	N/A	Sol-gel	UV-vis. (Xe)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	Ninguno	8.6	N/A
TiO ₂ /RGO	5	Sol-gel	UV-vis. (Xe)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	Ninguno	8.6	N/A
TiO ₂ /RGO	N/A	Hidrotermal	UV (Xe)	Na ₂ S, Na ₂ SO ₃	Ninguno	20	N/A
TiO ₂ /RGO	0.7	Mezcla	λ > 320 nm (Xe)	Metanol	Pt	50	N/A
P25/RGO	2	Hidrotermal	UV-vis. (Xe)	Metanol	Ninguno	74	>12 h
TiO ₂ /RGO	2	Hidrotermal	λ ≥ 420 nm (Xe)	TEOA	Pt	380	N/A
TiO ₂ /RGO	1	Microondas Hidrotermal	UV-vis. (Xe)	Metanol	RGO	736	N/A
RGO	100	Hummers	UV-vis. (Hg)	Metanol	Ninguno	2833	N/A
TiO ₂ /RGO	N/A	Auto-ensamble	UV-vis. (Xe)	Metanol	Ninguno	~16	N/A
TiO ₂ /RGO	N/A	Hidrotermal	UV-vis. (Xe)	Metanol	RGO	~55	N/A
N-TiO ₂ /RGO	N/A	Hidrotermal	UV (Hg) Vis. (Xe)	Metanol	Ninguno	716 (UV) 112 (Vis.)	N/A
TiO ₂ /RGO	1	Mezcla de soluciones	λ > 320 nm (Xe)	Metanol	RGO/Pt	60	>9 h

Capítulo 3. Metodología.

En este capítulo se aborda la metodología experimental utilizada para la síntesis de los fotocatalizadores, objeto de este estudio.

3.1 Método de síntesis del GO/TiO₂

3.1.1 Oxidación del grafito

Hummers es el método más común para sintetizar hojas de grafeno, se realiza a través de tres etapas 1) la oxidación del grafito en solución, 2) exfoliación, esta etapa tiene un amplia gama de posibilidades, en este caso sonicación, y 3) reducción, esta etapa será llevada a cabo en la formación del nanocompuesto, se pretende variar este método en la etapa de reducción la cual generalmente lleva un tratamiento térmico durante mínimo de 24 horas, se pretende disminuir el tiempo de síntesis, haciendo de un paso la reducción, exfoliación y anclaje y con la inclusión de un pretratamiento al grafito asistido con microondas, la disminución del tiempo en la etapa de oxidación.

3.1.2 Nanocompuesto de óxido de grafeno reducido anclado en TiO₂

Se investigaron diferentes métodos de síntesis para la obtención de nanocompuestos basados en grafeno del TiO₂, puesto que es nanocompuestos pueden ser preparados por diferentes métodos ya sea por simple mezcla o sonicación, sol-gel, hidrotérmico, solvotérmica, entre otros, se opta por el método foto asistido, recurriendo a la propiedad fotocatalítica de ambos materiales.

3.2 Materiales

Tabla 3-1 Sustancias empleada para realizar la síntesis por método Tour modificado

Material	Proveedor
Grafito natural en polvo (99.9995%) base metálica	Alfa Aesar
Ácido sulfúrico 98%	Sigma Aldrich
KMnO ₄	Sigma Aldrich
H ₃ PO ₄ 98%	J.T. Baker
H ₂ O ₂ 30%	Monterrey
HCl 98%	J.T. Baker
Agua tridestilada	J.T. Baker
Etanol 98%	J.T. Baker
TiO ₂ (P25)	Evonik

3.3 Procedimiento experimental.

El óxido de grafito fue sintetizado a partir de grafito en polvo mediante una modificación del método Tour (Hummers & Offeman 1958; Tour et al. 2010).

En la Fig. 3-1 Diagrama esquemático de la preparación de óxido de grafito por el método Tour se muestra el diagrama esquemático del proceso para la oxidación del grafito, 1 g de grafito fue sometido a un pretratamiento de microondas (Liu et al. 2014a) durante 15s inmediatamente después del tratamiento con microondas, se agregó a solución concentrada con una relación 9:1 de H₂SO₄ y H₃PO₄ (43.2 mL y 4.8 mL respectivamente), dicha mezcla se mantuvo en agitación magnética y baño frío (4 °C) durante 3 h, pasado ese tiempo se agregaron 6 g de KMnO₄ durante 2 h, finalmente una solución de H₂O₂ (12 mL) y HCl al 10% (13 mL) fue agregada, por goteo; a la mezcla con agitación durante 0.5 h; aun en hielo debido a la naturaleza exotérmica de la reacción (Dehghanzad et al. 2016); siguiente paso se procede al lavado y filtrado del GO con agua

tridestilada, actividad auxiliada por una bomba de vacío hasta haber retirado los restos de ácido y permanganato presentes en la mezcla, una vez concluido este paso el GO es llevado a sequedad en una mufla a 65°C.

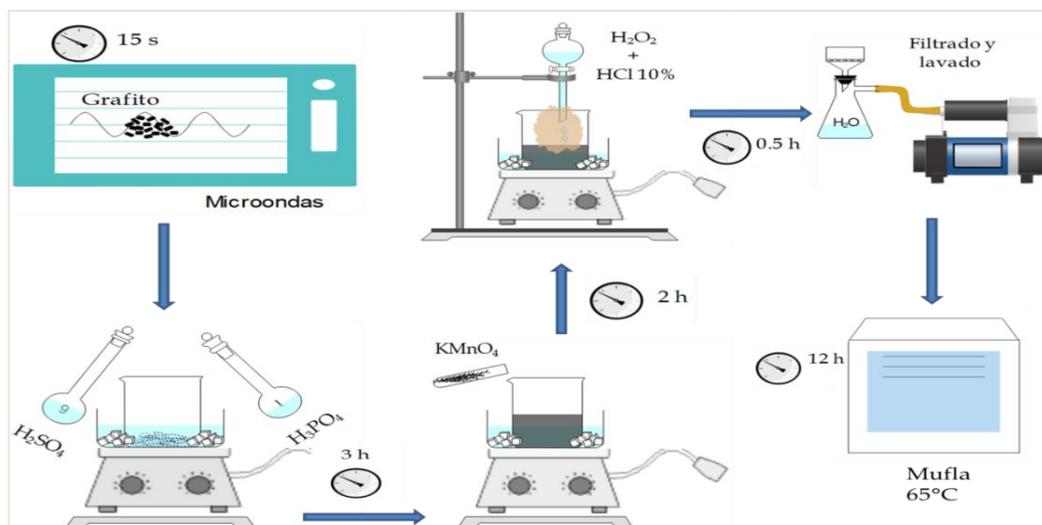


Fig. 3-1 Diagrama esquemático de la preparación de óxido de grafito por el método Tour.

Se realizaron síntesis a distintos tiempos y añadiendo tratamiento electromagnético y ajustar el proceso a condiciones óptimas de operación, se procedió a la etapa de fijación al P25 en la muestra MWGO, pues denoto ser más homogénea, las variantes solo se aplicaron en el tiempo de residencia en solución acida en la muestra HM2 respecto a la HM1, y la adición de un pretratamiento a la MWGO con respecto a la HM2, descrito brevemente en la Tabla 3-2.

Tabla 3-2 Optimización de la oxidación de grafito

Muestra	Microondas	$H_2SO_4 + H_3PO_4$	$KMnO_4$
HM1	-	2 h	2 h
HM2	-	3 h	2 h
MWGO	15 s	3 h	2 h

Para el objetivo de este estudio será utilizado dióxido de titanio comercial, TiO_2 -P25 Evonik. Para sintetizar el nanocompósito de óxido de grafeno /dióxido de titanio (GO/TiO_2), cierta cantidad de GO y TiO_2 (lo necesario para obtener 10 % en peso de óxido de grafeno (GO)) fue suspendida en una solución acuosa al 30% de etanol y utilizando un baño ultrasónico (Branson 2510) a una frecuencia de 40 kHz por 15 min, por separado 1 g de dióxido de titanio (P25) al igual que el GO el P25 también es sometido a ultrasonido para obtener una suspensión homogénea, transcurridos los 15 min la suspensión de GO es vertida en la suspensión de TiO_2 , continuando la exposición al ultrasonido hasta alcanzar 40 min. La muestra se colocó dentro de un sistema de fotorreacción bajo radiación visible de una lámpara de halogenuros metálicos de 250 W y agitación continua por 24 h. la solución resultante fue secada en una parrilla a 80°C por 12h, tal como se muestra en la Fig. 3-2.

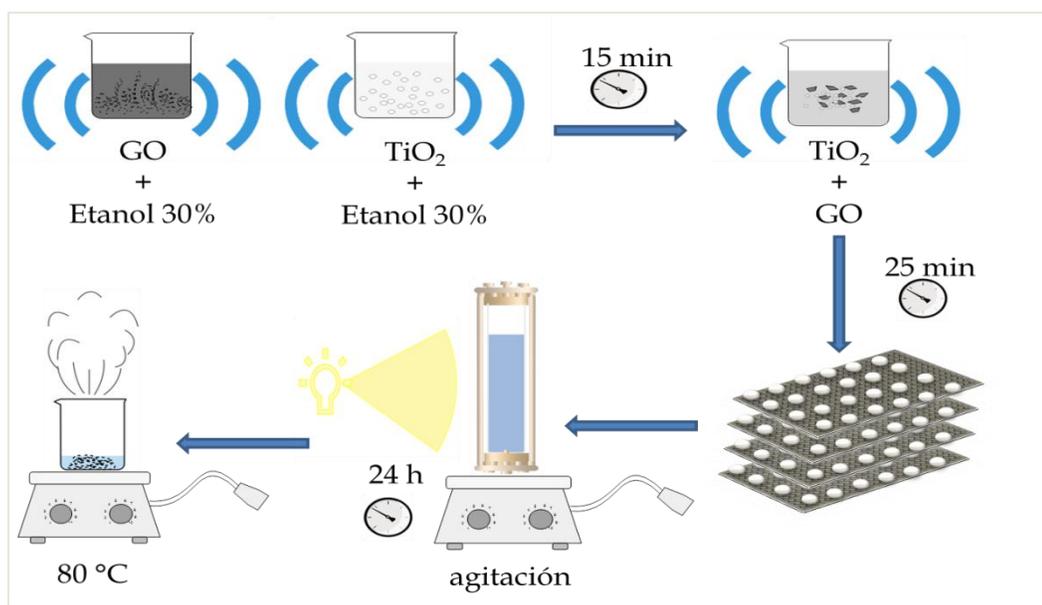


Fig. 3-2 Diagrama esquemático de la preparación de nanocompuestos de GO/TiO_2 mediante anclaje foto asistido.

3.4 Caracterización

3.4.1 Difracción de rayos X

Es una técnica de caracterización no destructiva, útil para la determinación de la estructura de materiales con orden periódico. Esta técnica permite obtener información cualitativa de la muestra en forma de polvo cristalino.

La información que esta técnica aporta sobre las fases cristalinas presentes en la muestra, se interpreta a partir de la siguiente ecuación, llamada Ley de Bragg (Fuentes 2004).

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad 3-1$$

Los términos de la ecuación corresponden a:

d: distancia interplanar.

n: número entero que representa el orden de difracción.

2θ : longitud de onda de la fuente de rayos X.

En este estudio se determinó por la técnica de difracción de rayos X para la fase cristalina presente en cada uno de los materiales sintetizados, haciendo uso de un difractómetro Phillips XPERT PRO, el cual utilizó una radiación de cobre Cu K α con un monocromador de grafito. Para obtener los patrones de difracción, con un barrido angular 2θ de 5 a 90°, con un paso de 0.05° y tiempo de exposición de 1 segundo.

3.4.2 Isotherma de adsorción / desorción de N₂ (área BET)

Es una técnica usada para analizar el área superficial y el análisis de poros del material sintetizado y así poder determinar la superficie específica (Dhaubhadel et al. 2007) consiste en la determinación de la cantidad necesaria de un gas por lo general



nitrógeno que se adsorba para cubrir la superficie de poros, esto se realiza a temperatura de ebullición de gas usado, en el caso del nitrógeno es -200°C sobre la superficie de la muestra. A partir de ahí se puede analizar la cantidad de gas que ha sido adsorbido por el material sólido, en el proceso se mantiene como constante la temperatura, la evaluación de polvo se hizo mediante el equipo Autosorb-1 marca Quantachrome utilizando el método de adsorción de N_2 de 0.05 hasta 0.3 de presión relativa (p/p_0).

3.4.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa en polvos

Es una técnica de emisión de fotones, utilizando radiación electromagnética de la región visible y ultravioleta cercana del espectro electromagnético, su mecanismo está basado en la interacción entre la luz y la materia.

La Reflectancia difusa es la fracción de radiación incidente que es reflejada en todas las direcciones por la muestra (Murillo et al. 2016; Torrent & Barrón 2008), lo cual es complicado de medir, es por ello que se requiere de una esfera integradora, para mejorar la ocurrencia y así poder hacer una estimación de gap, más confiable.

La caracterización para la obtención de los espectros de luz se llevó a cabo con un espectrofotómetro UV Visible Evolution 220 Thermo con esfera de integración, el rango utilizado en esta técnica fueron longitudes de onda del visible y adyacentes (UV cercano y parte del IR cercano) 190-1100 nm, los valores de banda prohibida se puede estimar mediante la técnica de Tauc graficando contra energía en electrón volts (eV) considerando la siguiente ecuación:

$$\alpha_b = \frac{B(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad 3-2$$



α_b : Coeficiente de absorción.

$h\nu$: Energía absorbida.

B: Constante de absorción.

n: $\frac{1}{2}$ si es transición directa o 2 para indirecta.

Para determinar el valor de la banda de energía prohibida de las muestras utilizamos la aproximación por Kubelka-Munk de la ecuación 3-2, esta estimación es extrapolada donde $\alpha=0$ (Cheng et al. 2012)

3.4.4 Microscopia Electrónica de Barrido emisión de campo y transmisión.

La caracterización de nanoestructuras depende en gran medida de la superficie técnica de imagen morfológica. Con el fin de ver dimensiones de estructuras en el intervalo de submicras a nano, un microscopio óptico ya no es aplicable debido a la resolución límite. Para analizar la morfología de la superficie de estos nanomateriales se hace uso de herramientas como el microscopio de barrido electrónico, esto se debe a que el microscopio electrónico da mucha mejor resolución y profundidad de enfoque debido al comportamiento natural del electrón comparado con el fotón.

La muestra fue analizada por microscopia electrónica de barrido emisión de campo (SEM) en un JEM-2200FS Microscopio Electrónico de Transmisión de Emisión de Campo, donde la muestra será expuesta a un haz de electrones generado de una filamento de tungsteno, para minimizar pérdidas de energía o desviaciones del haz, la columna debe tener un vacío ultra alto 10^{-8} Torr, una serie de lentes electromagnéticas, dirigen y centran el haz, lentes objetivas y las condensadoras, las cuales trabajan en conjunto para desmagnificar el haz y así modular la cantidad de electrones que llegan a la muestra y dependiendo del tipo de interacción que tenga el haz con la muestra, debido a que hay una gran variedad de señales gracias a esa interacción, la respuesta de la



muestra pueden ser electrones retrodispersados, difractados, transmitidos, rayos x, fotones , entre otros (Goldstein & Yakowitz 1975)

Para obtener información mediante el TEM este hace incidir un haz de electrones donde se analizan aquellos que traspasan una muestra sólida. Siendo los electrones no desviados y los elásticos los que ayudan a la formación de la imagen.

Para determinar la separación de las hojas de GO y el número de hojas las muestras son analizadas en el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución JEOL JEM-2200FS.

3.4.5 Evaluación fotocatalítica

La actividad fotocatalítica fue evaluada en base en el desempeño del material en la producción de hidrógeno para la disociación de la molécula del agua, usando como fuente de energía una lámpara de halogenuros metálicos que fue caracterizada en un espectrómetro de fibra óptica, la Fig. 3-3 muestra en que longitudes de onda emitidas por la lámpara empleada para la evaluación fotocatalítica.

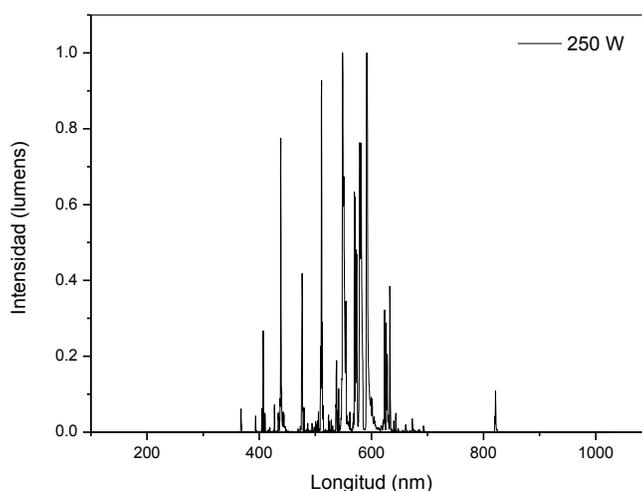


Fig. 3-3 Caracterización de la lámpara halogenuros metálicos de 250W

Se preparó una suspensión de 200 mg de muestra en 200 mL de agua tridestilada y 4 mL de Metanol al (2% en volumen) el cual fue utilizado como agente de sacrificio.

El seguimiento de reacción se realizó por medio de cromatografía de gases en un cromatógrafo Perkin Elmer Clarus 500.

Se tomaron alícuotas de 0.2 mL con una jeringa cada hora por 8 repeticiones, bajo agitación e irradiación constante. En la Fig. 3-4 se muestra un diagrama de la configuración utilizada.

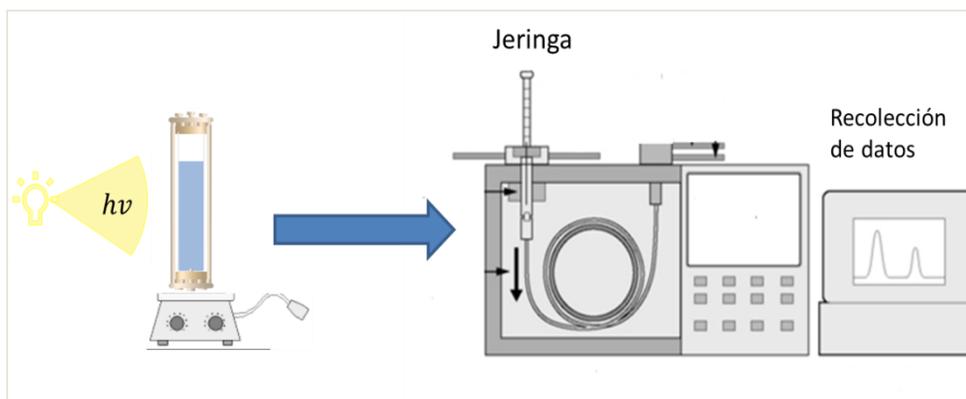


Fig. 3-4 Diagrama para evaluación fotocatalítica

Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSION

4.1 Difracción de Rayos X

La fase y estructura de las muestras fueron analizadas por difracción de rayos X. La Fig. 4-1 a) muestra el patrón de difracción del grafito, así como el de las muestras HM1, HM2 y MWGO, las cuales fueron sintetizadas por el método Tour con unas ligeras variaciones que fueron mencionadas anteriormente, el GR muestra una señal mayoritaria en el ángulo $2\theta = 28^\circ \cong 3.18\text{\AA}$, la cual corresponde típicamente a grafito. La muestra HM1 presenta un pico en $2\theta = 12^\circ \cong 7.36\text{\AA}$, característica del óxido de grafito; mostrando otra señal alrededor de $2\theta = 22^\circ$ atribuida a fases no definidas que puedan deberse a zonas grafiticas con oxidación moderada (Lee et al. 2010; Yeh et al. 2010) y el pico en $2\theta = 44^\circ$ que se asocia a GrO formando un bloque cristalino, que de acuerdo a Hontoria y colaboradores (Hontoria-Lucas et al. 1995; Ishii & Kaneko 1997) posiblemente sea óxido de grafeno altamente orientado, donde Zhang y colaboradores asocian que esa señal corresponde al plano cristalino (100) del grafeno (C. Zhang et al. 2014; Shanmugam et al. 2016). También sugieren que este pico se incrementa con el tiempo de oxidación, indicando que hubo un cambio de estructura, así como posibles microtensiones en la red cristalina debido al reacomodo de la estructura, (Dreyer et al. 2010; Gadipelli & Guo 2015). El difractograma de la muestra HM2 exhibe un pico en el ángulo $2\theta = 12.5^\circ \cong 7.07\text{\AA}$, que puede ser asociado a óxido de grafito con un incremento en su espacio interplanar debido a la incorporación de varios grupos oxigenados (Yeh et al. 2010). El patrón de difracción de MWGO presenta una señal en $2\theta = 17^\circ \cong 5.02\text{\AA}$, correspondiente a óxido de grafeno. Sin embargo, se aprecia un aumento en el ancho del pico, principalmente asociado a la descomposición parcial de los grupos oxigenados del óxido de grafeno y a la exfoliación de las hojas de GO por la remoción de dichos grupos oxigenados (Dave et al. 2015). Igual que para las muestras HM1 y HM2, el difractograma de la MWGO presenta un pico en $2\theta = 44^\circ$ atribuido a GO en bloque cristalino, sin embargo, el incremento en el ancho del pico se atribuye a la generación de una estructura laminar más separada, lo cual facilita la intercalación física y química, (Gao 2015).

La Fig. 4-1 b) presenta los patrones de difracción del TiO_2 P25, el óxido de grafeno sintetizado y el nanocompósito GO/P25. El patrón de difracción del P25 denota la presencia de la fase anatasa y la fase rutilo cristalino, fases estables del TiO_2 y características de este material (P25). En el difractograma del nanocompósito se observa claramente el desvanecimiento de la señal que corresponde al óxido de grafeno mostrando principalmente los picos característicos del P25, manteniendo la fase amorfa asociada al óxido de grafeno.

Este comportamiento principalmente puede ser atribuido a dos procesos; reducción del óxido de grafeno por el fotoanclaje del TiO_2 y a la exfoliación del óxido de grafeno durante la sonicación (dispersión de las suspensiones).

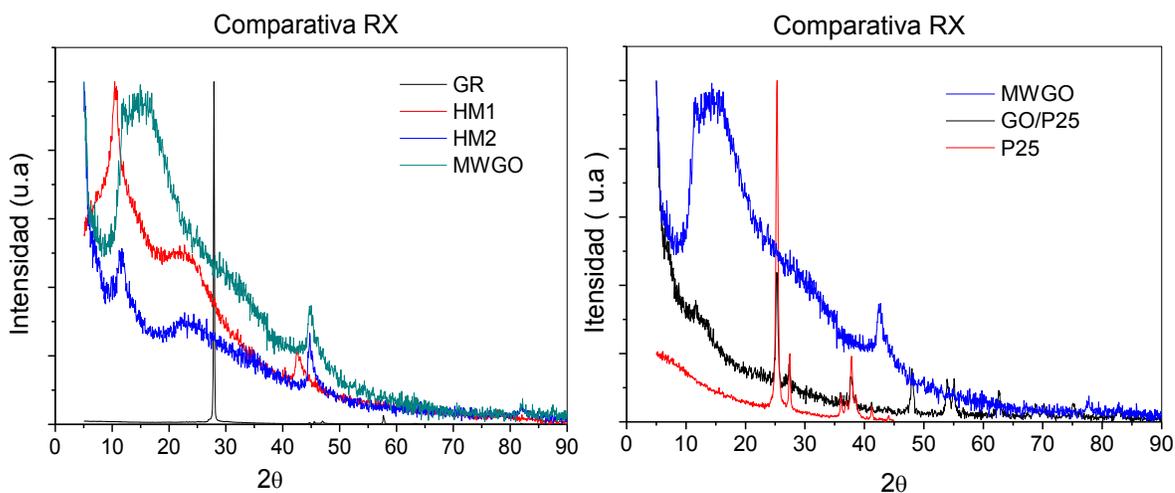


Fig. 4-1 a) Gráfica comparativa de los patrones de difracción de rayos X GR, HM1, HM2, MWGO. b) Patrones de difracción de rayos X TiO_2 (P25), MWGO y GO/P25 10% en peso.

4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología del GO fue analizada por microscopia electrónica de barrido donde en la Fig. 4-2 a) se muestra una imagen de SEM a una magnificación de 10k X, pudiéndose observar hojas con pliegues y con cierta transparencia; así mismo se aprecian algunas

zonas con enrollamientos, esta morfología puede ser atribuida al pretretamiento por microondas que se le aplica al grafito previo al paso de oxidación, donde inicia el proceso de exfoliación por la energía aplicada al material. En este paso las partículas de grafito que son conductoras, sus electrones se mueven a gran velocidad pero no tienen a dónde ir, incrementando considerablemente la temperatura interna de las partículas,

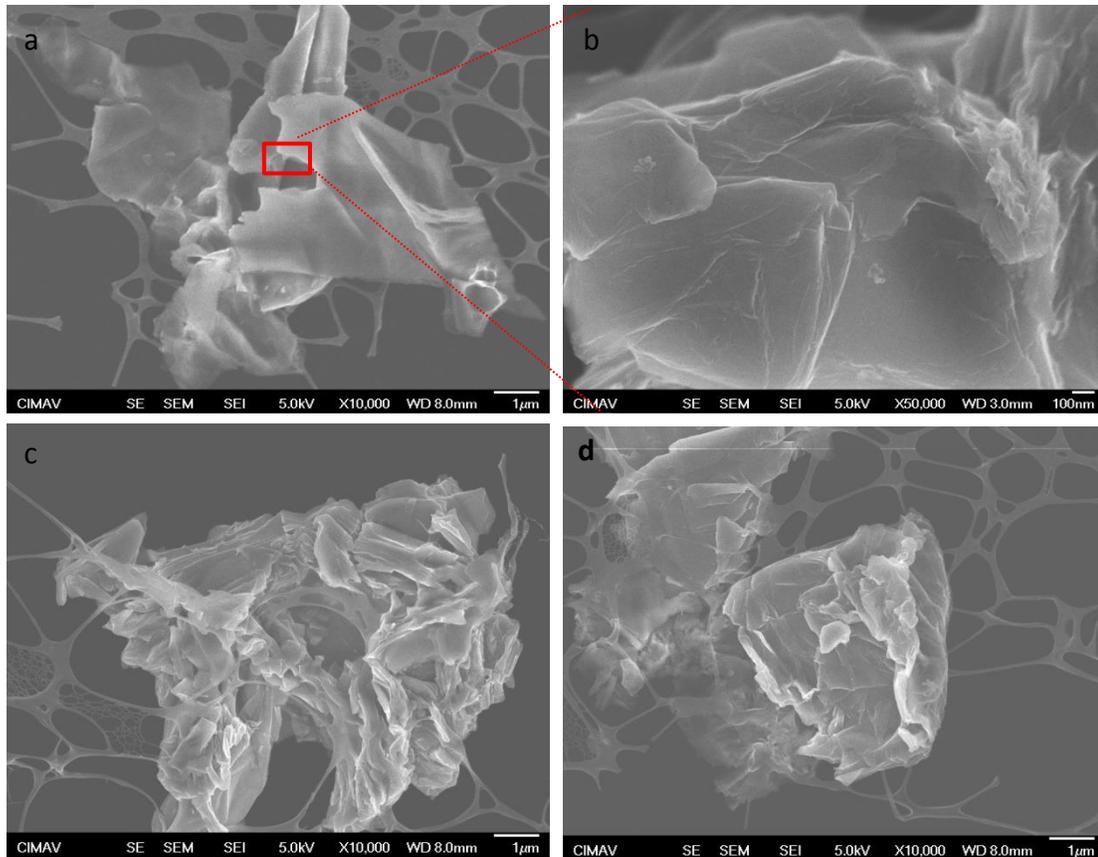


Fig. 4-2 Micrografía tomada en el microscopio electrónico de emisión de campo modo electrones secundarios del GO

terminando por disipar ese calor mediante la expansión de éstas (Kim *et al.* 2014). La dimensión aproximada de estas hojas es de alrededor de 7x4 micras. En las Figs. 4-2 b-d) se observa una descamación atribuida a una exfoliación incompleta, lo cual es factible ya que el GO aún no había sido sometido a sonicación para su exfoliación. Por lo tanto, se sugiere que tanto el pretretamiento del grafito en el horno de microondas, así como

el proceso de oxidación completo expanden el material de tal manera que el proceso de exfoliación pudiera ser llevado a cabo más fácilmente. Esta aparente semiexfoliación después del proceso de oxidación corrobora lo descrito en los resultados obtenidos por DRX para la muestra MWGO respecto al ancho de ambos picos, en el cual se hizo referencia a la presencia de apilamientos de hojas de GO más separadas, así como la presencia de óxido de grafeno ya exfoliado (Dave et al. 2015).

La morfología del nanocompuesto GO/P25 fue investigada vía microscopia electrónica de barrido, como se revela en las micrografías que se muestran en la Fig. 4-3, donde el P25 está soportado en las hojas de GO. Asimismo, se aprecia que la longitud de la hoja de GO es del orden de micras, que como se mencionó anteriormente se asocia al pretratamiento de microondas en la síntesis del GO (Liu et al. 2014b). Considerando el mecanismo de anclaje del TiO_2 y GO, podría esperarse que solo debiera formarse una monocapa de partículas de TiO_2 sobre la hoja de GO. Sin embargo, las investigaciones sobre el TiO_2 P25 indican que el tamaño nanométrico de la partícula tiene a formar aglomerados. Este comportamiento puede ser explicado por lo reportado por (Suttiponparnit et al. 2011) quienes indican que cuando las nanopartículas se dispersan en una solución acuosa a pH constante, estas sufren ionización superficial resultando en la generación de cargas superficiales, traduciéndose en un aglomeramiento entre ellas por un efecto electrostático. Tal efecto puede ser observado en la Fig. 4-3 donde las nanopartículas de P25 forman aglomerados al anclarse sobre las hojas de GO.

Como se explicó con anterioridad, una condición necesaria para llamar a este material óxido de grafeno; es contar con agrupamientos de menos de 5 capas de GO; por lo que solo utilizando esta técnica es difícil de apreciar este fenómeno debido a que se puede confundir con la membrana de la rejilla empleada para el análisis, sin embargo, en la imágenes de la Fig. 4-3 a) y b) se puede confirmar el anclaje del P25 con una buena



dispersión sobre el GO; este comportamiento puede ser asociado a la distribución homogénea de los grupos oxigenados que se le confirieron al grafito en el paso de oxidación durante la síntesis del GO. En las imágenes c) y d) de esta misma Figura se puede apreciar una morfología escamosa, la cual adquiere el material durante el proceso de exfoliación. También puede observarse que las nanopartículas probablemente se anclaron de manera intercalada entre las escamas del GO (Zhang et al. 2012; Rong et al. 2015), lo cual sugiere que el fotoanclaje del P25 fue realizado de manera efectiva, considerando que el material se expone a la metodología de la preparación de la muestra sobre rejilla.

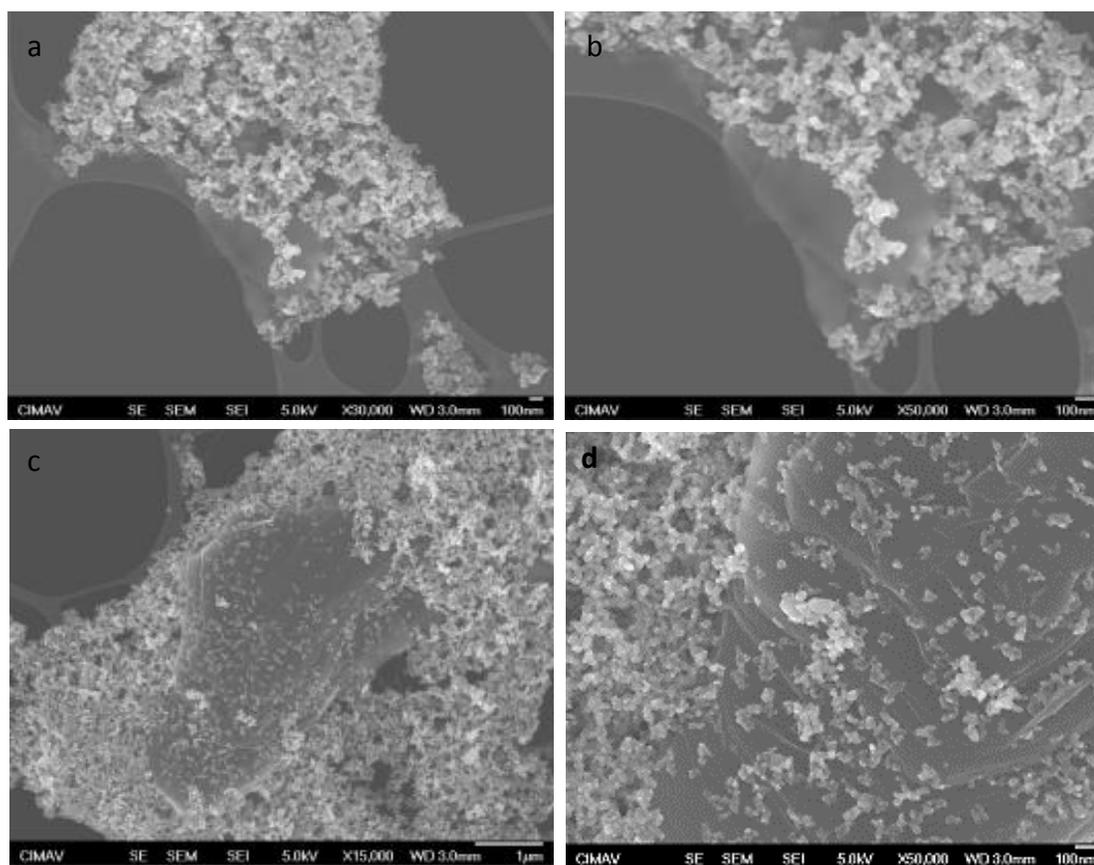


Fig. 4-3 Micrografía tomada en el microscopio electrónico de emisión de campo modo electrones secundarios del GO/P25.



4.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Las muestras fueron analizadas bajo alta resolución en el microscopio de trasmisión con el fin de poder corroborar la distancia interfoliar que fue calculada previamente con el patrón de difracción de rayos X, en la Fig. 4-4 se presentan las imágenes de TEM, cada una a mayor magnificación, donde se puede observar la existencia de varias hojas de óxido de grafeno, esto por la diferencia de contraste y la transparencia de las mismas. Para corroborar que es óxido de grafeno, se puede observar que la hoja corresponde a un conjunto de 3 monocapas, lo que por convención es considerado grafeno, ya que es un cumulo menor a 5 hojas. La separación entre las hojas obtenida, oscila entre los 4.8 a 6.1 Å, lo cual concuerda con la distancia interfoliar determinada por los resultados de difracción de rayos X del mismo óxido de grafeno.

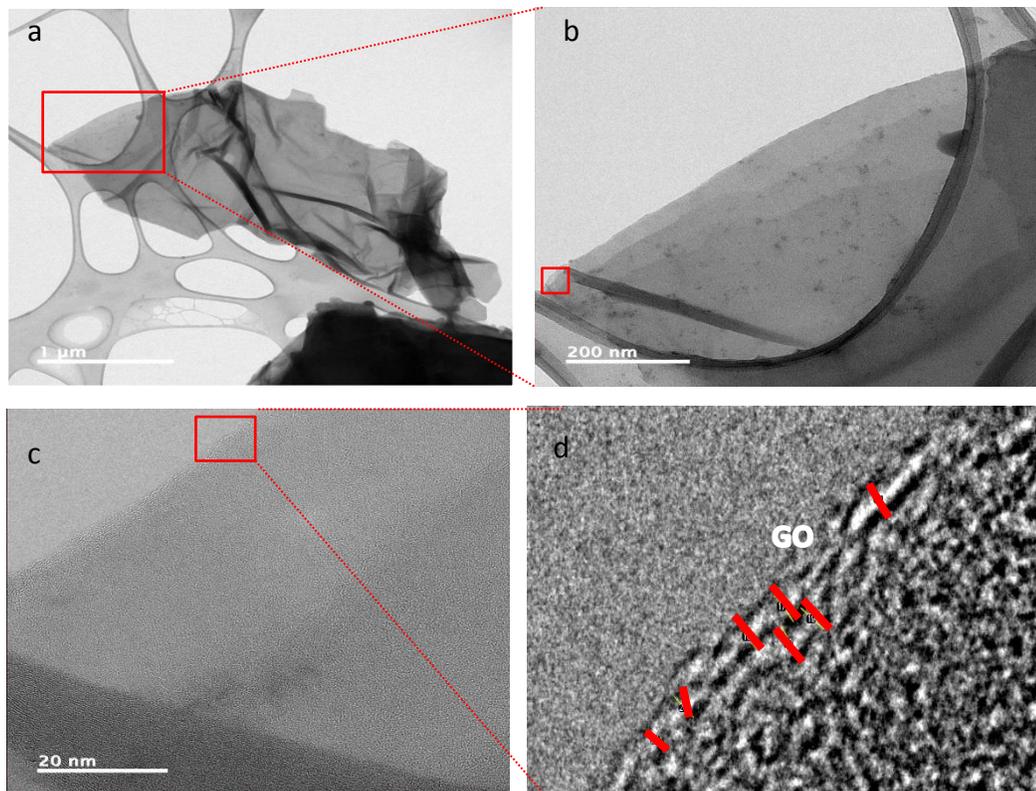


Fig. 4-4 Micrografía HTEM del GO

Continuando con el análisis del óxido de grafeno en la Fig. 4-5 se observa otro cumulo de hojas, siguiendo la metodología descrita anteriormente, se hacen varias ampliaciones en los dobleces de las hojas, en donde se puede visualizar a detalle el número de hojas que constituyen la formación de óxido de grafeno, como en la imagen anterior es un cumulo menor de 5 hojas por lo que también corrobora la existencia de grafeno, la separación de estas hojas oscila entre los 4.5 y 7.1 Å, lo cual concuerda con la distancia interfiliar del óxido de grafeno obtenida por DRX.

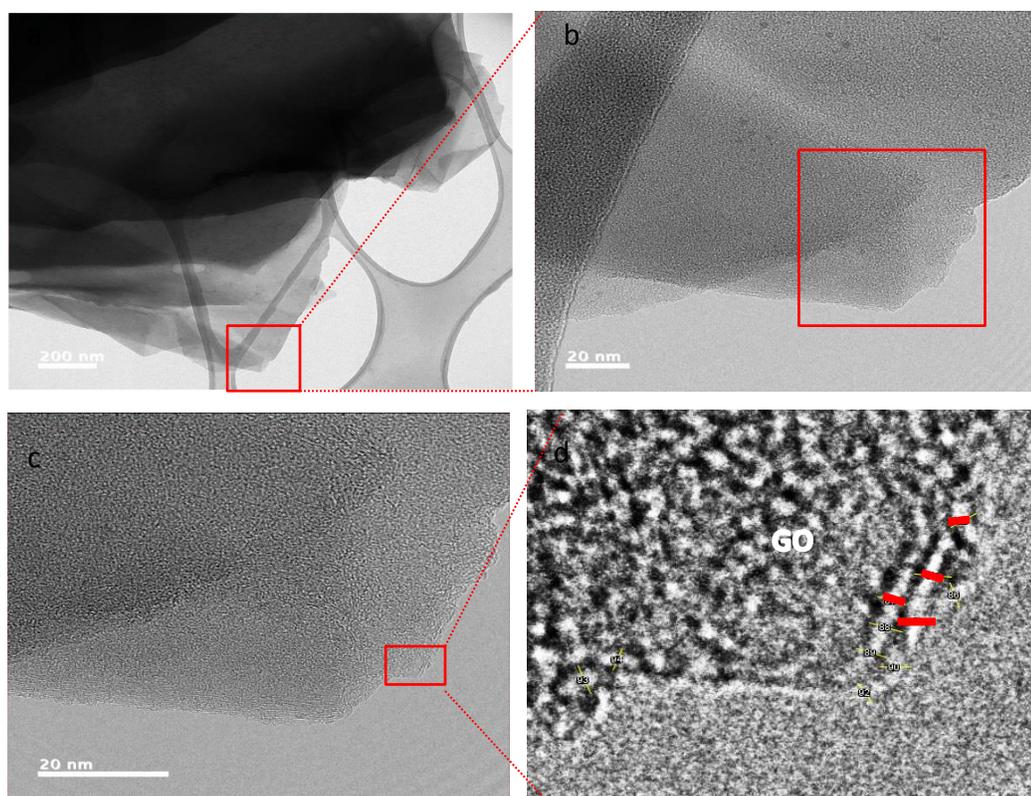


Fig. 4-5 Micrografía HTEM del GO

La Fig. 4-6 corresponde a las imágenes TEM del nanocompuesto GO/P25. Las muestras fueron analizadas bajo alta resolución en el microscopio de trasmisión con el fin de poder corroborar la distancia interfiliar que fue calculada previamente con el



patrón de difracción, podemos observar la existencia de varias hojas de grafeno, esto por la diferencia de contraste y haciendo varias ampliaciones (b, c) en el grafeno la ampliación d) muestra la separación de las hojas de grafeno, la cual oscila entre los 3.4 a 8.1 Å, corroborando que la esta hoja se compone de al menos 4 hojas de óxido de grafeno, lo que igualmente, por convención, es considerado grafeno al formar un apilado de menos de 5 hojas.

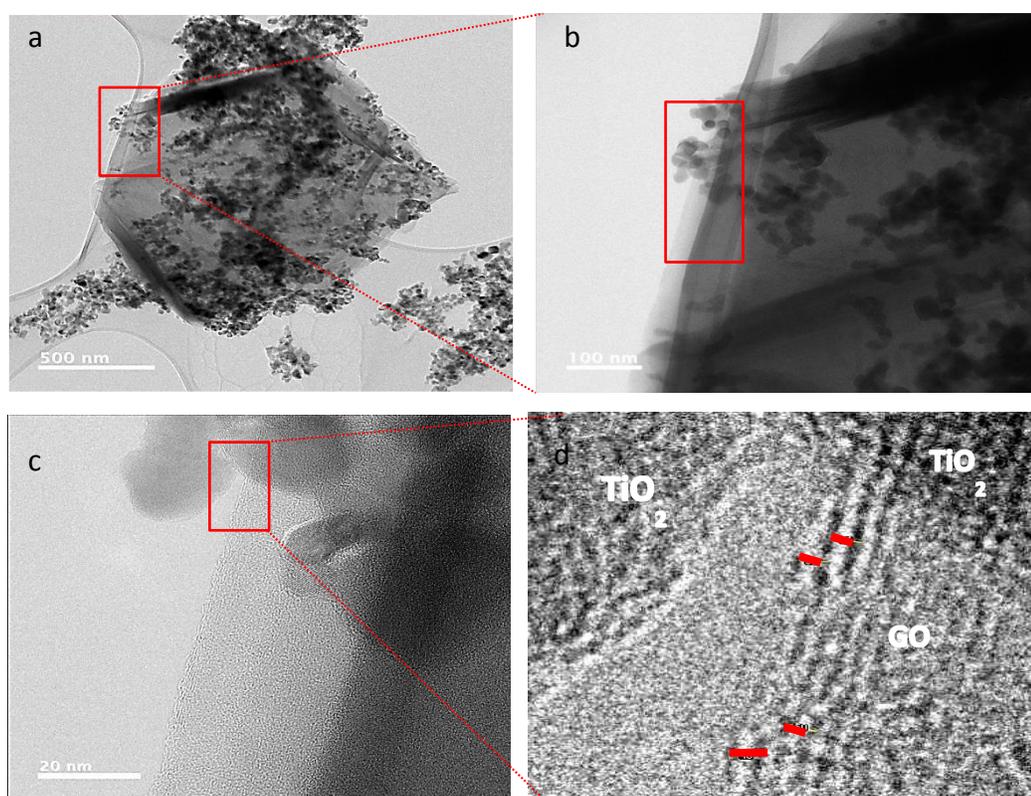


Fig. 4-6 TiO_2 (P25), MWGO y GO/P25 10% en peso.

Con un total de 180 mediciones a lo largo de los bordes de las hojas del óxido de grafeno, se calculó la separación promedio interfoliar quedando 5.4 Å lo que corrobora lo previamente mencionado en el análisis del patrón de difracción del óxido de grafeno, esto confirma que la exfoliación del GO por sonicación fue exitosa, al igual que el fotoanclaje del P25.



Tabla 4-1 Estimación de la distancia interfoliar en las hojas de GO.

	Mediciones	Promedio Å	Desviación estándar	Mínimo Å	Mediana Å	Máximo Å
Distancia	180	5.40683	0.87007	3.4	5.31	8.14

Debido a la naturaleza de la caracterización no se puede diferenciar si las nanopartículas del P25 se encuentran arriba, en medio o detrás del GO, sin embargo, en la Fig. 4-7 Separación de las hojas de GO/P25. a) se puede observar que es un cumulo de hojas, haciendo una ampliificación en esta zona se observa una separación bastante

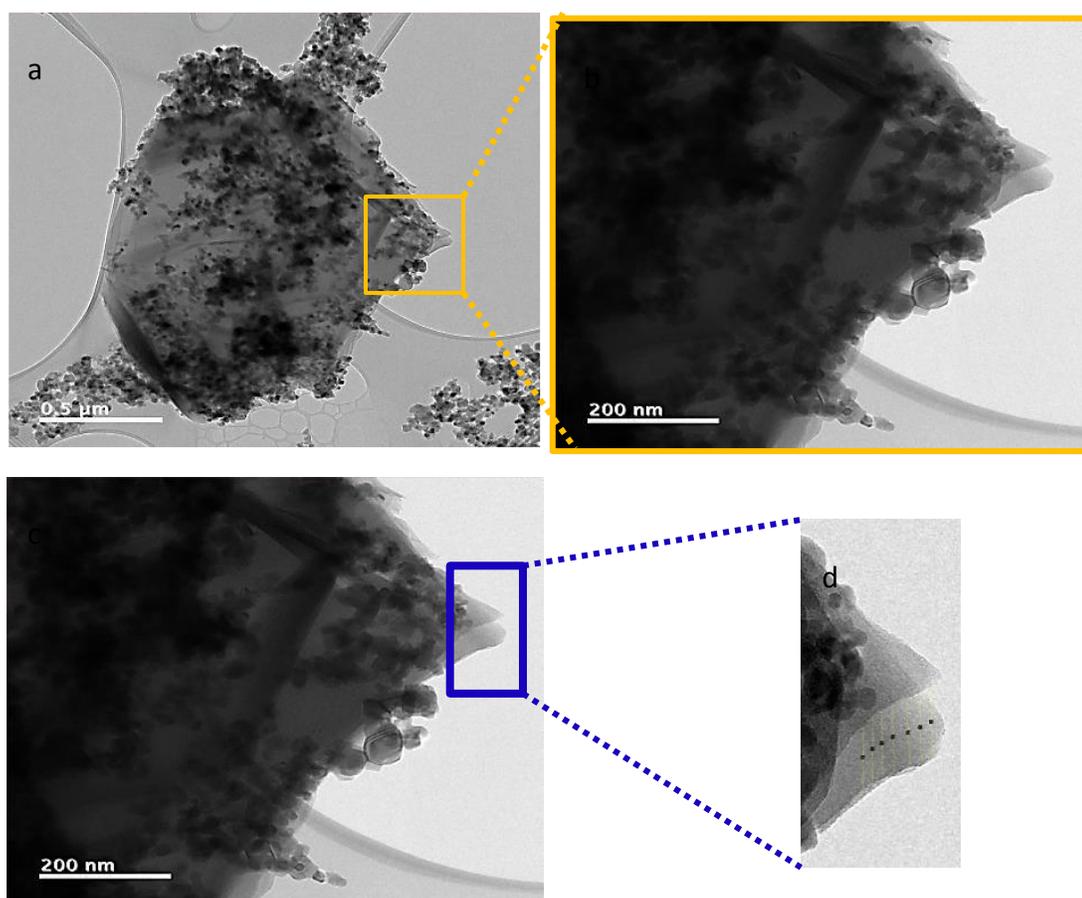


Fig. 4-7 Separación de las hojas de GO/P25.

pronunciada b) y d) con la ayuda del software image j, software para análisis morfológico de partículas se realizaron 21 mediciones en esta apertura (Tabla 4-2),

obteniendo una distancia de separación promedio de 45.8nm. Tomando en consideración que el tamaño de partícula del P25 se encuentra entre 20 y 40nm, es posible que las nanopartículas del P25 se anclaran sobre las capas de GO de manera intercalada (X. Zhang *et al.* 2012; Rong *et al.* 2015). Los resultados obtenidos en cuanto a la distancia interfoliar de los apilados pueden conducir a considerar que la exfoliación del GO realizada por sonicación fue eficiente, al igual que el fotoanclaje del P25, donde el TiO₂ al momento de ser irradiado genera electrones y al estar en presencia del GO, también irradiado, estos electrones son atrapados por el GO generando así la interacción entre estos materiales a través de la formación del Ti-O-C (Lee, J. S. *et al.* 2012, Y. Kim, *et al.* 2012, H. Zhang, *et al.* 2010).

Tabla 4-2 Estimación de la distancia interfoliar en las hojas de GO.

	Mediciones	Promedio nm	Desviación estándar	Mínimo nm	Mediana nm	Máximo nm
Distancia	21	45.75562	4.45401	35.139	45.51	56.405

En la Fig. 4-8 a) Micrografía TEM del nanocompósito GO/P25 se puede observar el GO con dimensiones aproximadas de 8 μm , considerando que es una imagen parcial, se puede atribuir estas dimensiones al pretratamiento con el microondas (Liu *et al.* 2017a), en la Fig. 4-8 b) se puede deducir que el anclaje es homogéneo y por tanto que la oxidación del grafeno lo es también debido a los enlaces Ti-O-C formados por la interacción de los electrones π no apareados (Yeh *et al.* 2010; Yeh *et al.* 2013; Xie *et al.* 2013; Williams *et al.* 2008), sin la existencia de los grupos oxigenados en la superficie de la hoja, no sería posible llevar a cabo el anclaje del TiO₂.



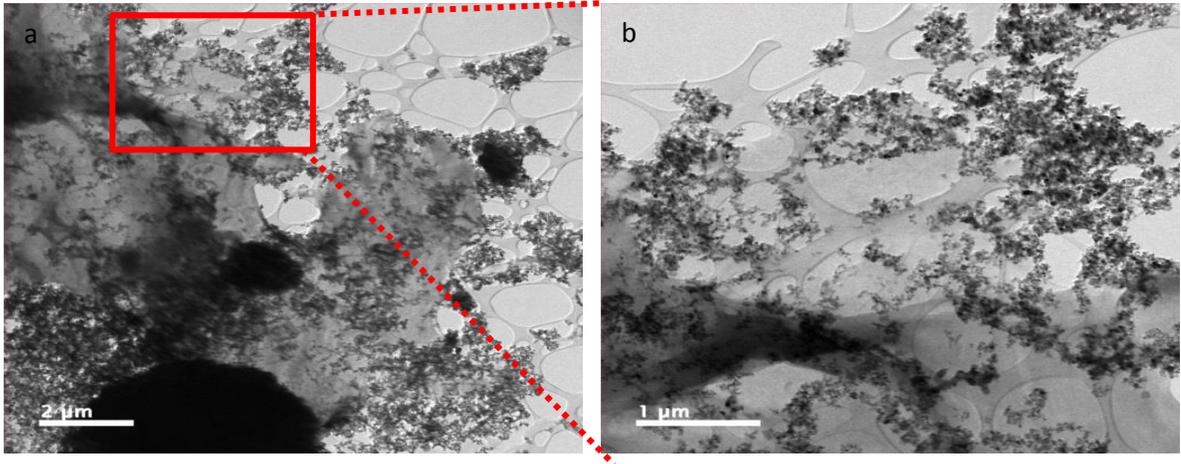


Fig. 4-8 a) Micrografía TEM del nanocompuesto GO/P25. b) ampliación

4.4 Espectroscopia UV-Vis reflectancia difusa

La Fig. 4-9 a) presenta el espectro de absorción del P25, MWGO y GO/P25 obtenida mediante la técnica Reflectancia Difusa en el intervalo de 190 a 1000 nm. Donde es claro que la absorción es máxima para el P25 en el rango del UV hasta antes de los 400nm aproximadamente. Por un lado, se puede observar que el MWGO presenta una absorción en casi todo el espectro evaluado, que de acuerdo a lo que reportan (Lian et al. 2013) se puede suponer que el nivel de oxidación del material es de bajo a moderado. Por el otro lado, el comportamiento del GO/P25 muestra el límite de su espectro de

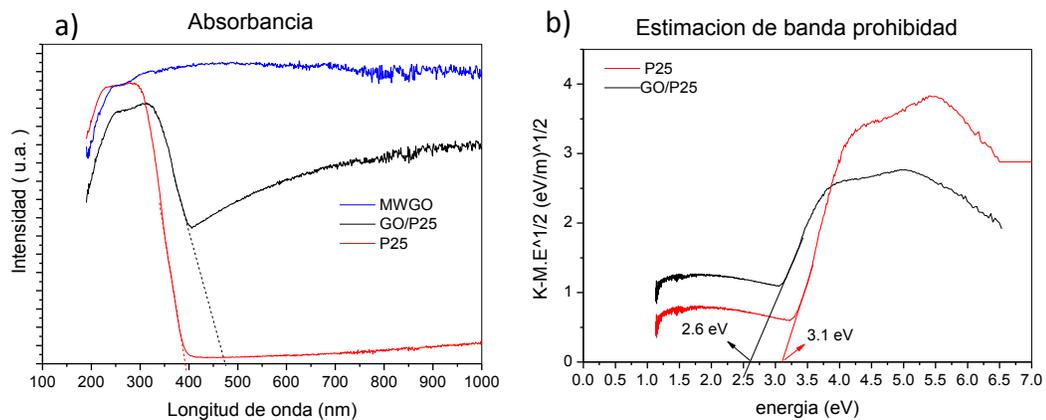


Fig. 4-9 a) Espectrometría UV-Vis. Determinación de la brecha electrónica mediante el patrón de absorción de las muestras P25, MWGO y GO/P25. b) Estimación de la banda prohibida indirecta por el gráfico Tauc mediante la aproximación del coeficiente de Kubelka-Munk.

absorción en 470 nm lo que significa que su máxima absorbancia se encuentra en el rango visible, estos resultados están de acuerdo a lo que se reporta en la literatura para nanocompuestos de GO y TiO₂ bajo una composición semejante al nanocompuesto en estudio (Cheng et al. 2012). El corrimiento de la banda prohibida que se observa hacia el espectro visible, puede ser explicado por lo que reportan (Yeh et al. 2010) quienes sugieren que la interacción del GO con el TiO₂ produce estados intermedios cercanos a la banda de valencia del TiO₂, permitiendo la modulación del valor de la banda prohibida de éste. Varios grupos de investigación sugieren que los enlaces Ti-O-C y O-Ti-C formados durante la síntesis causan un desplazamiento hacia el rojo del borde de banda de absorción del TiO₂ (Leary & Westwood 2011)(Deshpande et al. 2011)(Sakthivel & Kisch 2003). Estos enlaces Ti-O-C y O-Ti-C tienen el mismo efecto sobre TiO₂ como las impurezas: introducen estados intermedios en la banda prohibida del TiO₂, lo que permite la fotogeneración de electrones a partir de fotones de menor energía.

En orden de estimar el valor de la banda prohibida de la muestra se generó la gráfica de Tauc por medio de la función Kubelka-Munk donde $[F(R_{\infty})h\nu]^{1/2}$, la cual es aproximada a $(\alpha h\nu)^{1/2}$ donde R adquiere los valores de la reflectancia difusa y $h\nu$ la energía de fotón contra la energía de la luz. La Fig. 4-9 b) muestra el gráfico de Tauc del P25 y el nanocompuesto GO/P25, donde la absorción máxima del nanocompuesto presenta un desplazamiento hacia el espectro visible y el valor estimado de la banda prohibida indirecta es de 3.1 e.V para el P25 y 2.6 eV para el GO/P25. Estos resultados concuerdan con los valores reportados en la literatura, los cuales van desde 3.18 a 2.66 eV al dopar el P25 con carbono a diferentes concentraciones (L. Shen et al. 2011).



4.5 Isotermas de adsorción y área BET

El área superficial específica fue evaluada por isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno. La Fig. 4-10 presenta las isotermas del grafito (GR), GO, TiO₂ P25 y del nanocompósito GO/P25, a, b, c y d respectivamente. La Fig. 4-10 a) que corresponde a la isoterma del GR, muestra una isoterma tipo III y no exhibe porosidad, alcanzando un área de 7.4 m²/g; b) el GO describe una isoterma tipo IV, mostrando una histéresis tipo H3, lo que indica que es un material mesoporoso con una distribución de poro de 28.1 nm, y 35.4 m²/g de área superficial. Este valor de área superficial podría considerarse relativamente pequeño cuando se compara con respecto al valor teórico del grafeno. Sin embargo, de acuerdo a lo que se reporta en la literatura (Guo et al. 2014). indican que el grafeno es un material atómicamente delgado con una superficie teórica de 2600 m²/g. En ensambles ideales sin interacción entre las placas de grafeno en forma de multicapa no porosas, el área superficial puede estimarse adecuadamente utilizando la ley geométrica simple: $A \approx 2600 \text{m}^2 \text{g}^{-1} / N$, donde N es el número de láminas de grafeno por placa. Algunas operaciones de procesamiento, sin embargo, conducen a un apilamiento, plegado, además de un apilamiento secundario de las placas, lo que da lugar a estructuras más complejas. Por el contrario, el óxido de grafeno se deposita en forma de películas con pérdida de área masiva (2600 a 20 m²/g) debido a una alineación y apilamiento casi perfectos durante el proceso de secado. Aunado a lo anterior, en el 2006 Szabó et al. ya habían establecido que el área medida por adsorción de nitrógeno para el GO oscila entre los 20 y 40 m²/g (Szabó et al. 2006). Ellos también indican que este valor puede ser atribuido a diferentes factores tales como: la rigidez de las hojas, dobleces en la mismas, así como sus dimensiones, por lo que probablemente la



molécula de N_2 no puede entrar al espacio interlaminar del GO. Todo lo anteriormente expuesto, explica por qué el valor del área superficial obtenido por el modelo BET del material en estudio se encuentra dentro de los valores esperados.

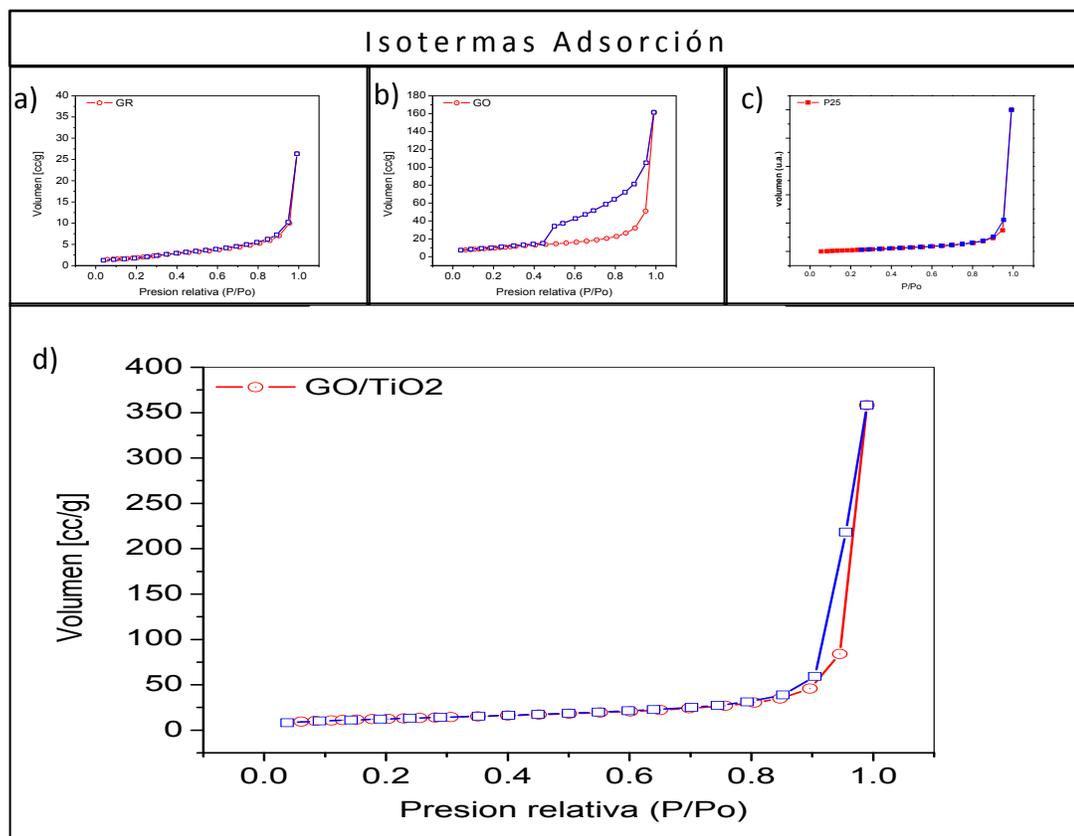


Fig. 4-10 Isotermas de adsorción a) GR, b) GO, c) P25, d) GO/P25

La Fig. 4-10 c) presenta una isoterma tipo III característica del P25 y de materiales no porosos, con un área superficial específica de $45.4 \text{ m}^2/\text{g}$ (Viswanathan & Raj 2009). Finalmente, en la Fig.4-10 d) el nanocompuesto GO/P25 genera una isoterma tipo III al igual que el P25 exhibiendo un área superficial de $44.4 \text{ m}^2/\text{g}$.

4.6 Caracterización de la lámpara.

La Fig. 4-11 se muestra las longitudes de onda emitidas por la lámpara de 250W (halogenuros metálicos). Exhibiendo que la emisión mayoritaria se encuentra por arriba de los 400nm, lo cual permite evaluar a los materiales en el rango visible.

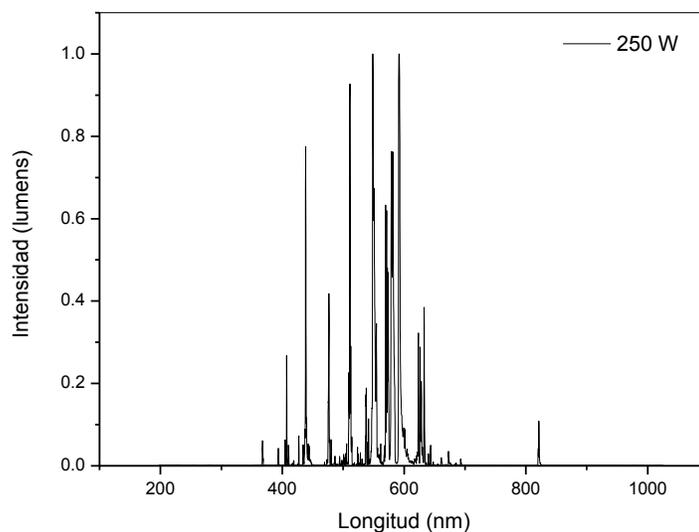


Fig. 4-11 Caracterización de la lámpara de 250W (halogenuros metálicos).

4.7 Evaluación fotocatalítica

La incorporación de láminas de GO al P25 posee ventajas únicas, la Fig. 4-12 muestra la evolución de hidrógeno debida el desempeño fotocatalítico de los materiales P25, MWGO, GO/P25 (1) y (2), los cuales fueron evaluados como fotocatalizadores bajo los estándares para la generación de hidrógeno, la producción obtenida fue de 57, 200, 812 y 875 $\mu\text{mol/g h}$, respectivamente.

Es de notarse que el desempeño del P25 es pobre, este comportamiento puede principalmente asociarse a que su activación se encuentra dentro del espectro UV y la lámpara utilizada para la evaluación fotocatalítica emite principalmente en el espectro visible. Mientras que el desempeño del MWGO (GO) denota una capacidad mayor para

producir hidrógeno que el P25, sin embargo, el valor de la brecha prohibida está en el mínimo requerido para la disociación de la molécula del agua.

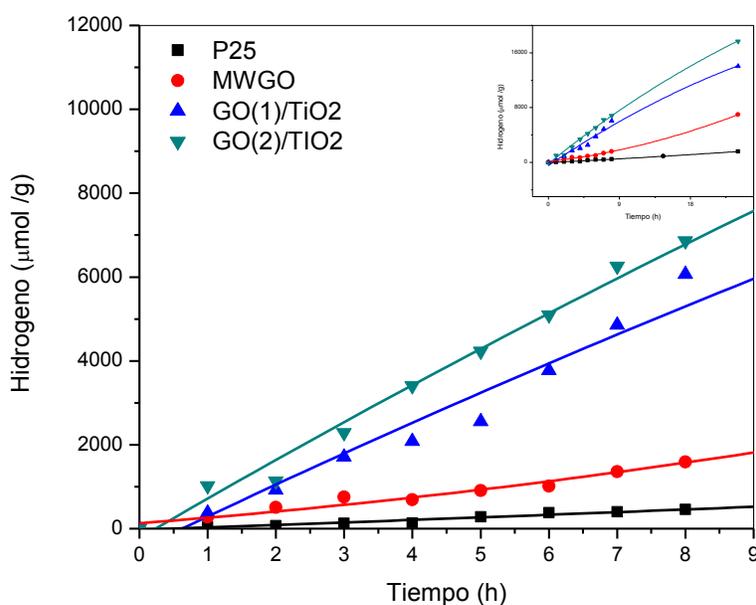


Fig. 4-12 Evaluación fotocatalítica del P25, MWGO, GO/P25.

No obstante que el desempeño del MWGO (GO) hacia la producción de hidrógeno es superior al mostrado por el P25, el valor alcanzado es considerablemente menor ($200 \mu\text{molH}_2/\text{g h}$) al ser comparado con lo reportado en la literatura. Yeh et al. (2010) reportan una actividad del GO hacia la evolución de hidrógeno de más de $5600 \mu\text{molH}_2/\text{g h}$ bajo una iluminación artificial por lámpara de Hg de 400 W y 20% de metanol como agente de sacrificio. Esta diferencia en la cantidad de H_2 producido puede deberse principalmente a que el material en estudio MWGO exhibe un valor de banda prohibida muy pequeño (1.27 eV) que apenas alcanza el mínimo requerido para la

disociación de la molécula del agua, lo que probablemente limite su desempeño. Comparado con el valor de band gap de 2.4 eV que reporta Yeh et al., el cual es significativamente mayor para proporcionar el sobrepotencial necesario para llevar a cabo, sin mayor problema, la reacción de separación de la molécula del agua, además de que las condiciones de iluminación y cantidad de agente de sacrificio utilizadas en su evaluación fotocatalítica son mayores.

Los resultados de la evaluación fotocatalítica hacia la producción de hidrógeno de los nanocompuestos GO/P25 indican un mejor desempeño que sus precursores, alcanzando a generar H_2 alrededor de 15 veces más que el P25. Este comportamiento puede ser asociado a que las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 fueron mejoradas a través de las de la interacción del TiO_2 con el GO en los nanocompuestos. De acuerdo a lo reportes de W. Gao (2015); Lu et al.(2012) y Xie et al. (2013) indican que el GO actúa como un colector de electrones y presenta una alta movilidad de cargas, característica que se atribuye a su perfil bidimensional, aunado a la conjugación del enlace π . De esto último, Allen et al., establecen que los electrones no apareados π del GO hacen que la interacción superficial del P25 con el GO extienda el intervalo de absorción hacia el espectro visible del nanocompuesto con respecto al TiO_2 (Allen, Tung, and Kaner 2010). Así mismo, la interacción entre ambos materiales en el nanocompuesto permite que los electrones del P25 sean transferidos al GO, incrementando el tiempo de recombinación del par electrón-hueco.



Capítulo 5. CONCLUSIONES

- El pretratamiento del grafito por microondas favorece la intercalación de los grupos funcionales oxigenados, además de distribuirlos homogéneamente en toda la masa del material alcanzando una morfología semiexfoliada.
- Se logra obtener un material con apilados menores a 5 hojas de óxido de grafeno, el cual presenta una distancia interfiliar (en un apilado) entre 3.4 y 8.1 Å y la separación entre apilados de GO es de alrededor de 46 nm.
- Simultáneamente se logra exfoliar el GO mediante sonicación y anclar el TiO₂ P25 con el GO a través energía fotónica, sugiriendo la formación de un arreglo tipo sándwich de las partículas de P25 entre los apilados del óxido de grafeno.
- El nanocompósito GO/TiO₂ obtenido es un material sin porosidad, con un área superficial específica de 45 m²/g.
- El nanocompósito formado por 10% GO/TiO₂ presenta un valor de la banda prohibida (2.6 eV) menor al del TiO₂ (3.1 eV), lo que hace que pueda activarse bajo luz visible.
- Se mejora la actividad fotocatalítica del nanocompósito hacia la producción de hidrógeno consiguiendo 6,500 μmolH₂/g en 8hr comparada a la que presenta el TiO₂ P25 (460 μmolH₂/g) en el mismo tiempo de irradiación.

Capítulo 6.REFERENCIAS

- Akhavan, O., 2010. Graphene Nanomesh by ZnO Nanorod Photocatalysts. *ACS Nano*, 4(7), pp.4174–4180. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nn1007429> [Accessed June 6, 2017].
- Allen, M.J., Tung, V.C. & Kaner, R.B., 2010. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chemical Reviews*, 110(1), pp.132–145.
- Amir, M., Kurtan, U. & Baykal, A., 2015. Rapid color degradation of organic dyes by Fe₃O₄@His@Ag recyclable magnetic nanocatalyst. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, pp.347–353. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X15000234> [Accessed June 6, 2017].
- Anon, Fossil fuel energy consumption (% of total) | Data. Available at: <https://data.worldbank.org/indicator/EG.USE.COMM.FO.ZS> [Accessed October 29, 2017a].
- Anon, Fuel Cell Efficiency - How Fuel Cells Work | HowStuffWorks. Available at: <https://auto.howstuffworks.com/fuel-efficiency/alternative-fuels/fuel-cell3.htm> [Accessed November 13, 2017b].
- Asahi, R., T Morikawa, T Ohwaki, K Aoki, and Y Taga. “Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides.” *Science* 293, no. 5528 (July 13, 2001): 269–71. doi:10.1126/science.1061051.
- Balandin, Alexander A., Suchismita Ghosh, Wenzhong Bao, Irene Calizo, Desalegne Teweldebrhan, Feng Miao, and Chun Ning Lau. “Superior Thermal Conductivity of

- Single-Layer Graphene.” *Nano Letters* 8, no. 3 (March 2008): 902–7. doi:10.1021/nl0731872.
- Barbir, F., 1996. Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 21(10), pp.891–901. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0360319996000304> [Accessed November 15, 2017].
- Bhanvase, B.A., Shende, T.P. & Sonawane, S.H., 2017. A review on graphene–TiO₂ and doped graphene–TiO₂ nanocomposite photocatalyst for water and wastewater treatment. *Environmental Technology Reviews*, 6(1), pp.1–14. Available at: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/21622515.2016.1264489>.
- Bianco, Alberto, Hui Ming Cheng, Toshiaki Enoki, Yury Gogotsi, Robert H. Hurt, Nikhil Koratkar, Takashi Kyotani, et al. “All in the Graphene Family - A Recommended Nomenclature for Two-Dimensional Carbon Materials.” *Carbon* 65 (2013): 1–6. doi:10.1016/j.carbon.2013.08.038.
- Brodie, B.C., 1859. On the Atomic Weight of Graphite. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 149(0), pp.249–259. Available at: <http://rstl.royalsocietypublishing.org/cgi/doi/10.1098/rstl.1859.0013>.
- Carp, O., Huisman, C.L. & Reller, A., 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32(1–2), pp.33–177.
- Chen, Biao, Junwei Sha, Wei Li, Fang He, Enzo Liu, Chunsheng Shi, Chunnian He, Jiajun Li, and Naiqin Zhao. “Graphene Oxide-Assisted Synthesis of Microsized Ultrathin Single-Crystalline Anatase TiO₂ Nanosheets and Their Application in Dye-Sensitized



- Solar Cells.” *ACS Applied Materials and Interfaces* 8, no. 4 (2016): 2495–2504. doi:10.1021/acsami.5b09058.
- Chen, Xiaobo, Shaohua Shen, Liejin Guo, and Samuel S. Mao. “Semiconductor-Based Photocatalytic Hydrogen Generation.” *Chemical Reviews* 110, no. 11 (November 10, 2010): 6503–70. doi:10.1021/cr1001645.
- Cheng, Jun, Meng Zhang, Gai Wu, Xin Wang, Junhu Zhou, and Kefa Cen. “Photoelectrocatalytic Reduction of CO₂ into Chemicals Using Pt-Modified Reduced Graphene Oxide Combined with Pt-Modified TiO₂ Nanotubes.” *Environmental Science & Technology* 48 (2014): 7076–84.
- Cheng, Ping, Zhi Yang, Hong Wang, Wei Cheng, Mingxia Chen, Wenfeng Shangguan, and Guifu Ding. “TiO₂-Graphene Nanocomposites for Photocatalytic Hydrogen Production from Splitting Water.” *International Journal of Hydrogen Energy* 37, no. 3 (2012): 2224–30. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.004..
- Dave, Kashyap, Kyung Hee Park, and Marshal Dhayal. “Two-Step Process for Programmable Removal of Oxygen Functionalities of Graphene Oxide: Functional, Structural and Electrical Characteristics.” *RSC Adv.* 5, no. 116 (2015): 95657–65. doi:10.1039/C5RA18880F..
- Dehghanzad, Behzad, Mir Karim Razavi Aghjeh, Omid Rafeie, Akram Tavakoli, and Amin Jameie Oskooie. “Synthesis and Characterization of Graphene and Functionalized Graphene via Chemical and Thermal Treatment Methods.” *RSC Adv.* 6, no. 5 (2016): 3578–85. doi:10.1039/C5RA19954A..
- Dhaubhadel, Rajan, Corey S Gerving, Amitabha Chakrabarti, and Christopher M



- Sorensen. "Aerosol Science and Technology Aerosol Gelation: Synthesis of a Novel, Lightweight, High Specific Surface Area Material Aerosol Gelation: Synthesis of a Novel, Lightweight, High Specific Surface Area Material." *Aerosol Science and Technology* 418, no. 41 (2007). doi:10.1080/02786820701466291.
- Dreyer, Daniel R., Sungjin Park, Christopher W. Bielawski, Rodney S. Ruoff, A. K. Geim, K. S. Novoselov, S. Park, et al. "The Chemistry of Graphene Oxide." *Chem. Soc. Rev.* 39, no. 1 (2010): 228–40. doi:10.1039/B917103G..
- Dreyer, Daniel R, Alexander D Todd, and Christopher W Bielawski. "Harnessing the Chemistry of Graphene Oxide." *Chemical Society Reviews* 43, no. 15 (July 7, 2014): 5288. doi:10.1039/C4CS00060A..
- Fuentes, L., 2004. *Introducción al Método de Rietveld*,
- Fujishima, A. & Honda, K., 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature*, 238(5358), pp.37–8. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12635268> [Accessed June 6, 2017].
- Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D.A., 2007. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, pp.2664–2672. Available at: www.elsevier.com/locate/ijhydene [Accessed June 6, 2017].
- Fujishima, A., Zhang, X. & Tryk, D.A., 2008. TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena. *Surface Science Reports*, 63(12), pp.515–582.
- Gadipelli, S. & Guo, Z.X., 2015. Graphene-based materials: Synthesis and gas sorption, storage and separation. *Progress in Materials Science*, 69, pp.1–60. Available at:



<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.10.004>.

Gao, P., Liu, Z. & Sun, D.D., 2013. The synergetic effect of sulfonated graphene and silver as co-catalysts for highly efficient photocatalytic hydrogen production of ZnO nanorods. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(45), p.14262. Available at: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c3ta13047a> [Accessed June 6, 2017].

Gao, W., 2015. *Graphene Oxide* W. Gao, ed., Cham: Springer International Publishing. Available at: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-15500-5>.

Geim, A.K. & Novoselov, K.S., 2007. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6(3), pp.183–191. Available at: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nmat1849> [Accessed June 6, 2017].

Goldstein, J.I. & Yakowitz, H., 1975. *Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion Microprobe Analysis*, Springer US. Available at: [https://books.google.com.au/books?hl=en&lr=&id=zBEDCAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR3&dq=microscopy+electron+scaning&ots=VAhIHZphJ4&sig=CHQ1bnFUOiVpJhRtDoVJCes6cHs#v=onepage&q=microscopy electron scaning&f=false](https://books.google.com.au/books?hl=en&lr=&id=zBEDCAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR3&dq=microscopy+electron+scaning&ots=VAhIHZphJ4&sig=CHQ1bnFUOiVpJhRtDoVJCes6cHs#v=onepage&q=microscopy%20electron%20scaning&f=false) [Accessed June 14, 2017].

Guo, Fei, Megan Creighton, Yantao Chen, Robert Hurt, and Indrek Külaots. “Porous Structures in Stacked, Crumpled and Pillared Graphene-Based 3D Materials.” *Carbon* 66 (2014): 476–84. doi:10.1016/j.carbon.2013.09.024..

Henderson, M., 2011. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis. *surface science reports*, 66, pp.185–297.

Higashi, Masanobu, Ryu Abe, Tsuyoshi Takata, and Kazunari Domen. “Photocatalytic



- Overall Water Splitting under Visible Light Using ATaO 2 N (A = Ca, Sr, Ba) and WO 3 in a IO 3 – /I – Shuttle Redox Mediated System.” *Chemistry of Materials* 21, no. 8 (April 28, 2009): 1543–49. doi:10.1021/cm803145n..
- Hofmann, U. & Frenzel, A., 1934. Die Reduktion von Graphitoxyd mit Schwefelwasserstoff. , 68(2), pp.149–151.
- Hontoria-Lucas, C., A. J. López-Peinado, J. de D López-González, M. L. Rojas-Cervantes, and R. M. Martín-Aranda. “Study of Oxygen-Containing Groups in a Series of Graphite Oxides: Physical and Chemical Characterization.” *Carbon* 33, no. 11 (1995): 1585–92. doi:10.1016/0008-6223(95)00120-3..
- Hu, Changyuan, Tiewen Lu, Fei Chen, and Rongbin Zhang. “A Brief Review of Graphene–metal Oxide Composites Synthesis and Applications in Photocatalysis.” *Journal of the Chinese Advanced Materials Society* 1, no. 1 (2013): 21–39. doi:10.1080/22243682.2013.771917..
- Hummers, W.S. & Offeman, R.E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), pp.1339–1339. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/ja01539a017> [Accessed April 25, 2017].
- Ishii, C. & Kaneko, K., 1997. Surface and physical properties of microporous carbon spheres. *Progress in Organic Coatings*, 31(1–2), pp.147–152.
- Jia, Q., Iwashina, K. & Kudo, A., 2012. Facile fabrication of an efficient BiVO₄ thin film electrode for water splitting under visible light irradiation. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(29), pp.11564–9. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22699499> [Accessed June 6,



2017].

Kittel, C., 2005. *Introduction to solid state physics*. Wiley., ed.,

Kreuter, W., 1998. Electrolysis: The important energy transformer in a world of sustainable energy. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23(8), pp.661–666. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319997001092> [Accessed June 6, 2017].

Leary, R. & Westwood, A., 2011. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*, 49(3), pp.741–772.

Lee, D. W., L. De Los Santos V., J. W. Seo, L. Leon Felix, A. Bustamante D., J. M. Cole, and C. H. W. Barnes. “The Structure of Graphite Oxide: Investigation of Its Surface Chemical Groups.” *Journal of Physical Chemistry B* 114, no. 17 (May 6, 2010): 5723–28. doi:10.1021/jp1002275..

Lee, S.-Y. & Park, S.-J., 2013. TiO₂ photocatalyst for water treatment applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 19(6), pp.1761–1769. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X13003092> [Accessed June 6, 2017].

Li, Lei, Jingcheng Xu, Genghui Li, Xilai Jia, Yongfeng Li, Fan Yang, Liqiang Zhang, et al. “Preparation of Graphene Nanosheets by Shear-Assisted Supercritical CO₂ Exfoliation.” *Chemical Engineering Journal* 284, no. August (2016): 78–84. doi:10.1016/j.cej.2015.08.077.

Li, Shibin, Xuan Pan, Lindsay K Wallis, Zhaoyang Fan, Zuliang Chen, and Stephen A Diamond. “Comparison of TiO₂ Nanoparticle and graphene–TiO₂ Nanoparticle



- Composite Phototoxicity to *Daphnia Magna* and *Oryzias Latipes*.” *Chemosphere* 112 (2014): 62–69. doi:10.1016/j.chemosphere.2014.03.058. Li, S. et al., 2014. Water-Soluble and Lowly Toxic Sulphur Quantum Dots. *Advanced Functional Materials*, 24(45), p.n/a-n/a. Available at: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201402087> [Accessed June 6, 2017].
- Li, Yuexiang, Yuanfang Hu, Shaoqin Peng, Gongxuan Lu, and Shuben Li. “Synthesis of CdS Nanorods by an Ethylenediamine Assisted Hydrothermal Method for Photocatalytic Hydrogen Evolution.” *The Journal of Physical Chemistry C* 113, no. 21 (May 28, 2009): 9352–58. doi:10.1021/jp901505j.
- Lian, Ke Yan, Yong Fei Ji, Xiao Fei Li, Ming Xing Jin, Da Jun Ding, and Yi Luo. “Big Bandgap in Highly Reduced Graphene Oxides.” *Journal of Physical Chemistry C* 117, no. 12 (2013): 6049–54. doi:10.1021/jp3118067.
- Lightcap, I. V., Kosel, T.H. & Kamat, P. V., 2010. Anchoring Semiconductor and Metal Nanoparticles on a Two-Dimensional Catalyst Mat. Storing and Shuttling Electrons with Reduced Graphene Oxide. *Nano Letters*, 10(2), pp.577–583. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl9035109> [Accessed April 18, 2017].
- Linsebigler, A.L., Lu, G. & Yates, J.T., 1995. Photocatalysis on TiO₂ Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, 95(3), pp.735–758. Available at: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00035a013> [Accessed June 11, 2017].
- Liu, X., D. Zhan, D. Chao, B. Cao, J. Yin, J. Zhao, Y. Li, J. Lin, and Z. Shen. “Microwave-Assisted Production of Giant Graphene Sheets for High Performance Energy Storage Applications.” *Journal of Materials Chemistry A* 2, no. 31 (2014): 12166–70.



doi:10.1039/c4ta01979b..

Liu, X., D. Zhan, D. Chao, B. Cao, J. Yin, J. Zhao, Y. Li, J. Lin, and Z. Shen. "Microwave-Assisted Production of Giant Graphene Sheets for High Performance Energy Storage Applications." *Journal of Materials Chemistry A* 2, no. 31 (2014): 12166–70. doi:10.1039/c4ta01979b.

Lu, Xihong, Gongming Wang, Shilei Xie, Jianying Shi, Wei Li, Yexiang Tong, and Yat Li. "Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution over Hydrogenated ZnO Nanorod Arrays." *Chemical Communications* 48, no. 62 (2012): 7717. doi:10.1039/c2cc31773g..

Maeda, Kazuhiko, and Kazunari Domen. "Solid Solution of GaN and ZnO as a Stable Photocatalyst for Overall Water Splitting under Visible Light ?" *Chemistry of Materials* 22, no. 3 (February 9, 2010): 612–23. doi:10.1021/cm901917a..

Millet, P., 1996. Design and performance of a solid polymer electrolyte water electrolyzer. *International Journal of Hydrogen Energy*, 21(2), pp.87–93. Available at: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0360319995000054> [Accessed June 6, 2017].

Morales-Torres, Sergio, Luisa M. Pastrana-Martínez, José L. Figueiredo, Joaquim L. Faria, and Adrián M T Silva. "Design of Graphene-Based TiO₂ Photocatalysts—a Review." *Environmental Science and Pollution Research* 19, no. 9 (November 11, 2012): 3676–87. doi:10.1007/s11356-012-0939-4..

Murillo, J. G., G. Herrera, A. Vega-Rios, S. Flores-Gallardo, A. Duarte-Moller, and J. Castillo-Torres. "Effect of Zn Doping on the Photoluminescence Properties of



- LiNbO₃ Single Crystals.” *Optical Materials* 62 (2016): 639–45.
doi:10.1016/j.optmat.2016.10.059.
- Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.” *Science* 306, no. 5696 (2004).
<http://science.sciencemag.org/content/306/5696/666..>
- Novoselov, K. S., A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov. “Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene.” *Nature* 438, no. 7065 (November 10, 2005): 197–200.
doi:10.1038/nature04233..
- Osterloh, F.E., 2008. Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water. *Chemistry of Materials*, 20(1), pp.35–54. Available at:
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm7024203> [Accessed June 12, 2017].
- Pagliaro, Mario, Athanasios G. Konstandopoulos, Rosaria Ciriminna, Giovanni Palmisano, A. G. Konstandopoulos, A. Steinfeld, P. Stobbe, and A. M. Steele. “Solar Hydrogen: Fuel of the near Future.” *Energy & Environmental Science* 3, no. 3 (2010): 279.
doi:10.1039/b923793n..
- Paracchino, Adriana, Vincent Laporte, Kevin Sivula, Michael Grätzel, and Elijah Thimsen. “Highly Active Oxide Photocathode for Photoelectrochemical Water Reduction.” *Nature Materials* 10, no. 6 (June 8, 2011): 456–61. doi:10.1038/nmat3017..
- Parmentier, N., and J. C. Nenot. “Radiation Damage Aspects of the Chernobyl Accident.” *Atmospheric Environment* (1967) 23, no. 4 (1989): 771–75. doi:10.1016/0004-



6981(89)90480-0.

Parvez, Khaled, Zhong Shuai Wu, Rongjin Li, Xianjie Liu, Robert Graf, Xinliang Feng, and

Klaus Müllen. "Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts." *Journal of the American Chemical Society* 136, no. 16 (2014): 6083–91. doi:10.1021/ja5017156..

Parviz, Dorsa, Fahmida Irin, Smit A. Shah, Sriya Das, Charles B. Sweeney, and Micah J.

Green. "Challenges in Liquid-Phase Exfoliation, Processing, and Assembly of Pristine Graphene." *Advanced Materials* 28, no. 40 (October 2016): 8796–8818. doi:10.1002/adma.201601889.

Paula A. A. P. Marques, Gil Gonçalves, Sandra Cruz, N.A. & Manoj K. Singh, J.G. and

A.C.M.S., 2011. Functionalized Graphene Nanocomposites. *International Journal of Water Sciences*, 2, p.1.

Pregger, Thomas, Daniela Graf, Wolfram Krewitt, Christian Sattler, Martin Roeb, and

Stephan Möller. "Prospects of Solar Thermal Hydrogen Production Processes." *International Journal of Hydrogen Energy* 34, no. 10 (2009): 4256–67. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.03.025..

Rong, Xinshan, Fengxian Qiu, Chen Zhang, Liang Fu, Yuanyuan Wang, and Dongya Yang.

"Preparation, Characterization and Photocatalytic Application of TiO₂-Graphene Photocatalyst under Visible Light Irradiation." *Ceramics International* 41, no. 2 (2015): 2502–11. doi:10.1016/j.ceramint.2014.10.072..

Sakthivel, S. & Kisch, H., 2003. Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium

Dioxide. *Angewandte Chemie - International Edition*, 42(40), pp.4908–4911.



- Sampaio, Maria J., Cláudia G. Silva, Rita R.N. Marques, Adrián M.T. Silva, and Joaquim L. Faria. "Carbon nanotube–TiO₂ Thin Films for Photocatalytic Applications." *Catalysis Today* 161, no. 1 (March 2011): 91–96. doi:10.1016/j.cattod.2010.11.081..
- Shanmugam, Mahalingam, Ali Alsalmeh, Abdulaziz Alghamdi, and Ramasamy Jayavel. "In-Situ Microwave Synthesis of Graphene-TiO₂ Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Properties for the Degradation of Organic Pollutants." *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* 163, no. August (2016): 216–23. doi:10.1016/j.jphotobiol.2016.08.029..
- Shen, Jianfeng, Bo Yan, Min Shi, Hongwei Ma, Na Li, Mingxin Ye, A. K. Geim, et al. "One Step Hydrothermal Synthesis of TiO₂-Reduced Graphene Oxide Sheets." *Journal of Materials Chemistry* 21, no. 10 (2011): 3415. doi:10.1039/c0jm03542d.
- Shen, Laifa, Xiaogang Zhang, Hongsen Li, Changzhou Yuan, and Guozhong Cao. "Design and Tailoring of a Three-Dimensional TiO₂-Graphene-Carbon Nanotube Nanocomposite for Fast Lithium Storage." *Journal of Physical Chemistry Letters* 2, no. 24 (2011): 3096–3101. doi:10.1021/jz201456p..
- Shulga, Y M, S a Baskakov, E I Knerelman, G I Davidova, E R Badamshina, N Y Shulga, E a Skryleva, et al. "Carbon Nanomaterial Produced by Microwave Exfoliation of Graphite Oxide: New Insights." *Rsc Advances* 4, no. c (2014): 587–92. doi:10.1039/c3ra43612h..
- Sørensen, B., 2007. On the road performance simulation of hydrogen and hybrid cars. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(6), pp.683–686. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031990600276X> [Accessed



November 15, 2017].

Staudenmaier, L., 1899. Verfahren zur Darstellung der Graphitsure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 32(2), pp.1394–1399.

Steele, B.C.H. & Heinzl, A., 2001. Materials for fuel-cell technologies. *Nature*, 414(6861), pp.345–352. Available at: <http://www.nature.com/doi/10.1038/35104620> [Accessed November 14, 2017].

Stoller, Meryl D., Sungjin Park, Yanwu Zhu, Jinho An, and Rodney S. Ruoff. “Graphene-Based Ultracapacitors.” *Nano Letters* 8, no. 10 (October 8, 2008): 3498–3502. doi:10.1021/nl802558y..

Suttiponparnit, Komkrit, Jingkun Jiang, Manoranjan Sahu, Sirikalaya Suvachittanont, Tawatchai Charinpanitkul, and Pratim Biswas. “Role of Surface Area, Primary Particle Size, and Crystal Phase on Titanium Dioxide Nanoparticle Dispersion Properties.” *Nanoscale Research Letters* 6, no. 1 (2011): 1–8. doi:10.1007/s11671-010-9772-1.

Szabó, Tamás, Viktória Hornok, Robert A. Schoonheydt, and Imre Dékány. “Hybrid Langmuir-Blodgett Monolayers of Graphite Oxide Nanosheets.” *Carbon* 48, no. 5 (2010): 1676–80. doi:10.1016/j.carbon.2009.12.050..

Torrent, J. & Barrón, V., 2008. Diffuse Reflectance Spectroscopy. In *Mineralogical methods*. p. 367.

Tour, James M., Daniela C. Marcano, Dmitry V. Kosynkin, Jacob M. Berlin, Alexander Sinitskii, Zhengzong Sun, Alexander Slesarev, Lawrence B. Alemany, and Wei Lu. “Improved Synthesis of Graphene Oxide.” *ACS Nano* 4, no. 8 (2010): 4806–14.



doi:10.1021/nn1006368.

Turner, J.A., 1999. A Realizable Renewable Energy Future. *Science*, 285(5428). Available at: <http://science.sciencemag.org/content/285/5428/687> [Accessed June 6, 2017].

Viswanathan, B. & Raj, K.J.A., 2009. Effect of surface area, pore volume and particle size of P25 titania on the phase transformation of anatase to rutile. *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*, 48(10), pp.1378–1382.

Walter, Michael G., Emily L. Warren, James R. McKone, Shannon W. Boettcher, Qixi Mi, Elizabeth A. Santori, and Nathan S. Lewis. "Solar Water Splitting Cells." *Chemical Reviews* 110, no. 11 (November 10, 2010): 6446–73. doi:10.1021/cr1002326.

Wang, Can, Liang Zhan, Wen Ming Qiao, and Li Cheng Ling. "Preparation of Graphene Nanosheets through Detonation." *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials* 26, no. 1 (2011): 21–25. doi:10.1016/S1872-5805(11)60063-2.

Wang, Feng, and Kan Zhang. "Physicochemical and Photocatalytic Activities of Self-Assembling TiO₂ Nanoparticles on Nanocarbons Surface." *Current Applied Physics* 12, no. 1 (January 2012): 346–52. doi:10.1016/j.cap.2011.07.030.

Wang, Xinchun, Kazuhiko Maeda, Arne Thomas, Kazuhiro Takanabe, Gang Xin, Johan M. Carlsson, Kazunari Domen, and Markus Antonietti. "A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light." *Nature Materials* 8, no. 1 (January 9, 2009): 76–80. doi:10.1038/nmat2317.].

Williams, Graeme, Brian Seger, and Prashant V. Kamat. "TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide." *ACS Nano* 2, no. 7 (July



- 2008): 1487–91. doi:10.1021/nn800251f..
- Xiang, Q., Cheng, B. & Yu, J., 2015. Graphene-Based Photocatalysts for Solar-Fuel Generation. *Angewandte Chemie - International Edition*, 54(39), pp.11350–11366.
- Xiang, Q., Yu, J. & Jaroniec, M., 2011. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of graphene-modified titania nanosheets. *Nanoscale*, 3(9), p.3670. Available at: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21826308> [Accessed June 6, 2017].
- Xie, Guancai, Kai Zhang, Beidou Guo, Qian Liu, Liang Fang, and Jian Ru Gong. “Graphene-Based Materials for Hydrogen Generation from Light-Driven Water Splitting.” *Advanced Materials* 25, no. 28 (July 26, 2013): 3820–39. doi:10.1002/adma.201301207..
- Xu, Difa, Bei Cheng, Shaowen Cao, and Jiaguo Yu. “Enhanced Photocatalytic Activity and Stability of Z-Scheme Ag₂CrO₄-GO Composite Photocatalysts for Organic Pollutant Degradation.” *Applied Catalysis B: Environmental* 164 (March 2015): 380–88. doi:10.1016/j.apcatb.2014.09.051.
- Yeh, Te-Fu, Jhih-Ming Syu, Ching Cheng, Ting-Hsiang Chang, and Hsisheng Teng. “Graphite Oxide as a Photocatalyst for Hydrogen Production from Water.” *Advanced Functional Materials* 20, no. 14 (2010): 2255–62. doi:10.1002/adfm.201000274..
- YYeh, Te-Fu, Jaroslav Cihlář, Chih-Yung Chang, Ching Cheng, and Hsisheng Teng. “Roles of Graphene Oxide in Photocatalytic Water Splitting.” *Materials Today* 16, no. 3 (2013): 78–84. doi:10.1016/j.mattod.2013.03.006.
- Yi, M. & Shen, Z., 2015. A review on mechanical exfoliation for the scalable production



- of graphene. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(22), pp.11700–11715. Available at: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA00252D> [Accessed January 31, 2017].
- Y Yu, Jiaguo, Tingting Ma, Gang Liu, and Bei Cheng. “Enhanced Photocatalytic Activity of Bimodal Mesoporous Titania Powders by C60 Modification.” *Dalton Transactions* 40, no. 25 (2011): 6635. doi:10.1039/c1dt10274e..
- Yuan, Yu-Peng, Lin-Wei Ruan, James Barber, Say Chye Joachim Loo, and Can Xue. “Hetero-Nanostructured Suspended Photocatalysts for Solar-to-Fuel Conversion.” *Energy Environ. Sci.* 7, no. 12 (2014): 3934–51. doi:10.1039/C4EE02914C.
- Zhang, Caiyun, Xiaohong Zhu, Zhongxing Wang, Ping Sun, Yinjuan Ren, Jiliang Zhu, Jianguo Zhu, and Dingquan Xiao. “Facile Synthesis and Strongly Microstructure-Dependent Electrochemical Properties of Graphene/manganese Dioxide Composites for Supercapacitors.” *Nanoscale Research Letters* 9, no. 1 (2014): 1–8. doi:10.1186/1556-276X-9-490..
- Zhang, Hao, Xiaojun Lv, Yueming Li, Ying Wang, and Jinghong Li. “P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst.” *ACS Nano* 4, no. 1 (January 26, 2010): 380–86. doi:10.1021/nn901221k..
- Zhang, Xiang, Palaniswamy Suresh Kumar, Vanchiappan Aravindan, Hui Hui Liu, Jayaraman Sundaramurthy, Subodh G. Mhaisalkar, Hai Minh Duong, Seeram Ramakrishna, and Srinivasan Madhavi. “Electrospun TiO₂–Graphene Composite Nanofibers as a Highly Durable Insertion Anode for Lithium Ion Batteries.” *J. Phys. Chem. C* 116, no. 28 (2012): 14780–88. doi:10.1021/jp302574g..
- Zhang, Yanhui, Zi-Rong Tang, Xianzhi Fu, and Yi-Jun Xu. “TiO₂–Graphene



- Nanocomposites for Gas-Phase Photocatalytic Degradation of Volatile Aromatic Pollutant: Is TiO_2 -Graphene Truly Different from Other TiO_2 -Carbon Composite Materials?" *ACS Nano* 4, no. 12 (2010): 7303–14. doi:10.1021/nn1024219..
- Zhang, Yuanbo, Yan-Wen Tan, Horst L. Stormer, and Philip Kim. "Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene." *Nature* 438, no. 7065 (November 10, 2005): 201–4. doi:10.1038/nature04235.
- Zhang, Yaxin, Zeyu Zhou, Tan Chen, Hongtao Wang, and Wenjing Lu. "Graphene TiO_2 Nanocomposites with High Photocatalytic Activity for the Degradation of Sodium Pentachlorophenol." *Journal of Environmental Sciences* 26, no. 10 (October 1, 2014): 2114–22. doi:10.1016/j.jes.2014.08.011..
- Zhang, Yu Peng, Jun Jie Xu, Zhi Hua Sun, Chen Zhe Li, and Chun Xu Pan. "Preparation of Graphene and TiO_2 Layer by Layer Composite with Highly Photocatalytic Efficiency." *Progress in Natural Science: Materials International* 21, no. 6 (2011): 467–71. doi:10.1016/S1002-0071(12)60084-7..
- Zhu, Yanwu, Shanthi Murali, Weiwei Cai, Xuesong Li, Ji Won Suk, Jeffrey R. Potts, and Rodney S. Ruoff. "Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications." *Advanced Materials* 22, no. 35 (2010): 3906–24. doi:10.1002/adma.201001068..
- Zuo, Fan, Krassimir Bozhilov, Robert J Dillon, Le Wang, Phillip Smith, Xiang Zhao, Christopher Bardeen, and Pingyun Feng. "Active Facets on Titanium(III)-Doped TiO_2 : An Effective Strategy to Improve the Visible-Light Photocatalytic Activity." *Angewandte Chemie International Edition* 51, no. 25 (2012): 6223–26. doi:10.1002/anie.201202191., [Accessed June 6, 2017].

