

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO A
PARTIR DE AGUA UTILIZANDO MATERIALES
SEMICONDUCTORES TiO_2 Y CdS MODIFICADOS CON
ÓXIDO DE GRAFENO**

Tesis que presenta:

I.Q. Oscar Quiroz Cardoso

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias (Química)

Asesores:

Dr. José Ricardo Gómez Romero

Dra. Socorro Oros Ruiz

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**PRODUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE HIDRÓGENO A
PARTIR DE AGUA UTILIZANDO MATERIALES
SEMICONDUCTORES TiO_2 Y CdS MODIFICADOS CON
ÓXIDO DE GRAFENO**

Tesis que presenta:

I.Q. Oscar Quiroz Cardoso

Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias (Química)

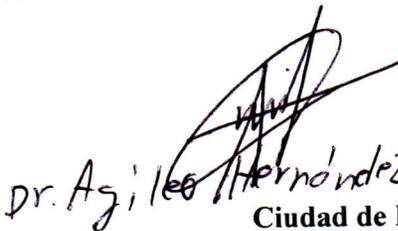
Asesores:



Dr. José Ricardo Gómez Romero



Dra. Socorro Oros Ruiz



Dr. Agiles Hernández Gordillo



Ciudad de México, Agosto 2017.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00071

Matrícula: 2153804849

Producción fotocatalítica de hidrógeno a partir de agua utilizando semiconductores TiO₂ y CdS modificados con Óxido de Grafeno.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 16:00 horas del día 29 del mes de agosto del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JOSE RICARDO GOMEZ ROMERO
DR. AGILEO HERNANDEZ GORDILLO
DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (QUIMICA)

DE: OSCAR QUIROZ CARDOSO

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



OSCAR QUIROZ CARDOSO
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. JOSE RICARDO GOMEZ ROMERO

VOCAL

DR. AGILEO HERNANDEZ GORDILLO

SECRETARIA

DRA. GLORIA ALICIA DEL ANGEL MONTES

Agradecimientos

A través de estas líneas quiero expresar el más sincero agradecimiento a todas las personas que con su soporte científico y humano han colaborado en la realización de mi trabajo de investigación.

En primer lugar, el más profundo agradecimiento a mis directores de tesis, el Dr. Ricardo Gómez Romero y la Dra. Socorro Oros Ruiz, por permitirme ser partícipe del grupo ECOCATAL, así como por su asesoría, orientación y su dedicación para que pudiera desarrollar el presente trabajo.

A mis sinodales: Dr. Ricardo Gómez, Dra. Gloria del Ángel Montes y Dr. Agileo Hernández Gordillo, por su tiempo, comentarios y correcciones que me permitieron enriquecer y mejorar mi tesis.

A la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa por abrirme sus puertas y permitirme realizar mis estudios de posgrado.

Al CONACyT por la beca No. 592695 otorgada para realizar mis estudios de Maestría en Ciencias (Química).

A todos mis compañeros del laboratorio que siempre tuvieron la disposición de ayudarme cuando lo necesitaba.

Y finalmente, un agradecimiento especial a mi señora madre y mi familia, que siempre han estado para apoyarme.

Índice

Índice	i
Índice de figuras	iv
Índice de tablas	vii
Resumen	1
I. Introducción.....	2
II. Objetivos	5
Objetivo general.....	5
Objetivos particulares	5
III. Hipótesis.....	6
1. Antecedentes	8
1.1. Fotocatálisis y producción de H ₂ a partir de agua.....	8
1.2. Semiconductores	11
1.3. Dióxido de titanio (TiO ₂).....	14
1.3.1. Método Sol-Gel	16
1.4. Sulfuro de cadmio (CdS)	17
1.5. Óxido de grafeno (GO).....	18
2. Metodología.....	21
2.1. Síntesis de TiO ₂	21
2.1.1. Síntesis de materiales de TiO ₂ con óxido de grafeno modificados por el método in situ (GO-TiO ₂).....	22
2.1.2. Síntesis de materiales de TiO ₂ con óxido de grafeno modificados por el método de fotodepósito (GO/TiO ₂).....	22
2.2. Síntesis de CdS	22
2.2.1. Síntesis de materiales de sulfuro de cadmio modificados con óxido de grafeno por el método in situ (GO-CdS)	23

2.2.2.	Síntesis de materiales de sulfuro de cadmio modificados con óxido de grafeno por el método de fotodepósito (GO/CdS).....	24
2.3.	Fotodepósito de partículas de níquel	24
2.4.	Técnicas de caracterización de los materiales	25
2.4.1.	Difracción de rayos X (XRD).....	25
2.4.2.	Adsorción de nitrógeno	26
2.4.3.	Análisis térmico.....	30
2.4.4.	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	31
2.4.5.	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	32
2.4.6.	Espectroscopia Raman.....	34
2.4.7.	Espectroscopia UV-Visible con reflectancia difusa (DRS UV-Vis).....	35
2.4.8.	Fluorescencia de rayos X (XRF)	36
2.5.	Evaluación de la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno.....	38
3.	Resultados y discusión	40
3.1.	Materiales de TiO ₂ modificados con GO.....	40
3.1.1.	Difracción de rayos X (XRD).....	40
3.1.2.	Isotermas de adsorción de N ₂	44
3.1.3.	Análisis térmico.....	45
3.1.4.	Microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental.....	47
3.1.5.	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).....	49
3.1.6.	Espectroscopia Raman.....	51
3.1.7.	Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS UV-Vis).....	54
3.1.8.	Evaluación fotocatalítica en la producción de hidrógeno de materiales TiO ₂ modificados con GO	56
3.2.	Materiales de CdS modificados con GO.....	59
3.2.1.	Difracción de rayos X (XRD).....	59

3.2.2.	Isotermas de adsorción de N ₂	62
3.2.3.	Microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental	64
3.2.4.	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	66
3.2.5.	Espectroscopia Raman	68
3.2.6.	Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)	69
3.2.7.	Evaluación fotocatalítica en la producción de H ₂ de los materiales de CdS modificados con GO	72
4.	Conclusiones	77
5.	Perspectivas.....	79
6.	Referencias.....	81

Índice de figuras

Figura 1-1: a) Potencial de oxidación-reducción de la molécula de agua contra un electrodo normal de hidrógeno, y b) Esquema de la ruptura de agua en una reacción fotocatalítica sobre una partícula de semiconductor.....	9
Figura 1-2: Posición de las bandas de valencia y conducción de materiales conductores, semiconductores y aislantes.	12
Figura 1-3: Diagrama de niveles de energía, indicando posiciones de las bandas de valencia y conducción de varios semiconductores en medio acuoso a pH=0.	14
Figura 1-4: Estructuras cristalinas del TiO ₂ : a) Anatasa, b) Rutilo, y c) Broquita [27].	15
Figura 2-1: Metodología de la síntesis de TiO ₂ por método Sol-Gel.	21
Figura 2-2: Metodología de la síntesis de CdS por el método de precipitación.....	23
Figura 2-3: Diagrama de difracción de rayos X en un cristal.....	25
Figura 2-4: Clasificación de acuerdo con la IUPAC de: a) isotermas de adsorción, y b) ciclos de histéresis [61]	27
Figura 2-5: Modos vibracionales en FTIR: a) Estiramiento y b) Flexión.	33
Figura 2-6: Diagrama de niveles de energía en la dispersión Raman.	35
Figura 2-7: a) Proceso de excitación de un electrón por XRF, y b) Procesos de relajación y emisión de fluorescencia de rayos X.	37
Figura 3-1: Patrón de difracción del óxido de grafeno.....	40
Figura 3-2: Patrones de difracción de rayos X de los materiales de TiO ₂ modificados con GO por método: a) In situ, y b) Fotodepósito.....	41
Figura 3-3: Ampliación del plano (101) de los materiales GO-TiO ₂ modificados in situ.	42
Figura 3-4: Patrones de difracción de los materiales Ni/GO-TiO ₂	43
Figura 3-5: Isotermas de adsorción de N ₂ de los materiales a) GO-TiO ₂ , y b) GO/TiO ₂	44
Figura 3-6: Análisis térmico (TGA/DSC) del óxido de grafeno.	46
Figura 3-7: a) Análisis termogravimétrico (TGA), y b) calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los materiales frescos de TiO ₂ modificado con GO vía in situ.....	47
Figura 3-8: Imágenes SEM de a) TiO ₂ , b) GO-TiO ₂ 5%, c) Amplificación de GO-TiO ₂ 5%.	48

Figura 3-9: Espectros FTIR de los materiales de TiO ₂ modificados con GO vía a) in situ (GO-TiO ₂), y b) fotodepósito (GO/TiO ₂).	50
Figura 3-10: Espectros FTIR de los materiales de GO-TiO ₂ con partículas de Ni.	51
Figura 3-11: Espectros Raman de los materiales a) GO-TiO ₂ , y b) GO/TiO ₂	52
Figura 3-12: Espectros de absorción UV-Vis y gráficas de Tauc para la determinación del E _g de los materiales: a) y b) GO-TiO ₂ (in situ), c) y d) GO/TiO ₂ (fotodepósito), e) y f) Ni/GO-TiO ₂	55
Figura 3-13: Evaluación fotocatalítica en la producción de H ₂ de los materiales de TiO ₂ modificado con GO en presencia de luz UV (λ=254 nm) a) GO-TiO ₂ (in situ), b) GO/TiO ₂ (fotodepósito), y c) Ni/GO-TiO ₂	57
Figura 3-14: Actividad fotocatalítica de los materiales de TiO ₂ modificados con GO y Ni.	58
Figura 3-15: Patrones de difracción de los materiales de CdS modificados con GO sintetizados vía a) in situ, y b) fotodepósito.	59
Figura 3-16: Ampliación del plano cristalino (002) de los materiales GO-CdS.	60
Figura 3-17: Patrones de difracción de los materiales a) Ni/GO-CdS, y b) Ni/GO/CdS.	61
Figura 3-18: Isotermas de adsorción de N ₂ de los materiales modificados con GO vía a) in situ (GO-CdS), y b) fotodepósito (GO/CdS).....	63
Figura 3-19: Imágenes SEM de a) CdS, b) GO-CdS 10% (in situ), c) GO/CdS 10% (fotodepósito), d) Ni/GO-CdS 1%, e) Ni/GO/CdS 1%.	64
Figura 3-20: Espectros FTIR de los materiales de CdS modificados con GO vía a) in situ (GO-CdS), y b) Fotodepósito (GO/CdS).	66
Figura 3-21: Espectros FTIR de los materiales con partículas de Ni sintetizados vía a) in situ (Ni/GO-CdS), y b) fotodepósito (Ni/GO/CdS).....	68
Figura 3-22: Espectros Raman de los materiales de CdS modificados con GO vía a) in situ (GO-CdS), y b) fotodepósito (GO/CdS).....	69
Figura 3-23: Espectros de absorción UV-Vis y gráficas de Tauc para la determinación de E _g de los materiales sintetizados vía: a) y b) in situ (GO-CdS), c) y d) fotodepósito (GO/CdS).....	70

Figura 3-24: Espectros de absorción UV-Vis y gráficas de Tauc para la determinación de E_g de los materiales: a) y b) Ni/GO-CdS, c) y d) Ni/GO/CdS..... 71

Figura 3-25: Evaluación fotocatalítica en la producción de H_2 en presencia de luz visible ($\lambda=450$ nm) de los materiales: a) GO-CdS (in situ), b) GO/CdS (fotodepósito), c) Ni/GO-CdS, y d) Ni/GO/CdS- 73

Figura 3-26: Actividad fotocatalítica de los materiales de CdS modificados con GO..... 75

Figura 3-27: Actividad fotocatalítica de los materiales de CdS modificados con GO y fotodepósito de partículas de Ni. 75

Índice de tablas

Tabla 1: Parámetros estructurales de los materiales de modificados con GO in situ (GO-TiO ₂) y fotodepósito (GO/TiO ₂).	42
Tabla 2: Parámetros estructurales de los materiales de GO-TiO ₂ con partículas de Ni.	44
Tabla 3: Área superficial de los materiales GO-TiO ₂ y GO/TiO ₂	45
Tabla 4: Análisis elemental por EDS (para Carbono) y XRF (para Níquel) de los materiales modificados de TiO ₂	49
Tabla 5: Relación de intensidades de las bandas D y G del espectro Raman.....	53
Tabla 6: Valores de ancho de banda prohibida de materiales GO-TiO ₂	56
Tabla 7: Parámetros estructurales de los materiales de CdS modificados con GO.....	61
Tabla 8: Parámetros estructurales de los materiales de CdS modificados con GO y partículas de Ni.	62
Tabla 9: Área superficial de los materiales de GO-CdS y GO/CdS.....	63
Tabla 10: Análisis elemental de los materiales de CdS con GO y Ni.	65
Tabla 11: Valores de E _g de los materiales de CdS con GO y partículas de Ni.....	72

Abreviaturas

μm	Micrómetros		difracción de polvos
Å	Angstrom	KJ	Kilojoule
BC	Banda de conducción	min	Minuto
BET	Brunauer-Emmet-Teller	N ₂	Nitrógeno
BV	Banda de valencia	Ni	Níquel
CdS	Sulfuro de cadmio	nm	Nanómetros
d_{hkl}	Distancia interplanar	P/P ₀	Presión relativa
DRS	Espectroscopia de reflectancia	rGO	Óxido de grafeno reducido
UV-Vis	difusa ultravioleta-visible	rpm	Revoluciones por minuto
DSC	Calorimetría diferencial de barrido	SEM	Microscopia electrónica de barrido
EDS	Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X	SMR	Reformado de metano por vapor
E _g	Energía de ancho de banda prohibida	TCD	Detector de conductividad térmica
eV	Electrón Volt	TGA	Análisis termogravimétrico
FTIR	Infrarrojo con transformada de Fourier	TiO ₂	Dióxido de titanio
FWHM	Ancho de pico a la altura media	UV	Ultravioleta
GO	Óxido de grafeno	vol	Volumen
h	Horas	W	Watt
H ₂	Hidrógeno	XRD	Difracción de rayos X
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada	XRF	Fluorescencia de rayos X
JCPDS	Comité conjunto de estándares de	β	Ancho de pico a la altura media
		λ	Longitud de onda
		2 θ	Ángulo de difracción de Bragg

Resumen

En este trabajo se investigó la influencia de la modificación de dos diferentes semiconductores, dióxido de titanio (TiO_2) y sulfuro de cadmio (CdS) con óxido de grafeno (GO). La modificación fue realizada por dos diferentes métodos de preparación: *in situ* y fotodepósito, con la finalidad de evaluar su efecto en la actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno a partir de la reacción de descomposición de agua. Para los materiales de TiO_2 se utilizaron contenidos de GO de 1, 3 y 5% en peso, mientras que para los materiales de CdS los contenidos de GO se evaluaron en 1, 3, 5 y 10% en peso, esto con la finalidad de optimizar la relación contenido de GO y la producción fotocatalítica de hidrógeno. Finalmente se realizó la modificación superficial de los materiales de TiO_2 y CdS con partículas de níquel en contenidos de 0.5% en peso.

Los materiales fueron caracterizados para elucidar sus propiedades estructurales, texturales, morfológicas, composición y ópticas, empleando las técnicas de difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, espectroscopia Raman, fisisorción de nitrógeno, microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, fluorescencia de rayos X, así como espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.

Para la evaluación de la actividad fotocatalítica en la producción de hidrógeno a partir de agua, los materiales de TiO_2 con GO fueron irradiados con una longitud de onda de 254 nm. El material que mostró mayor actividad fue Ni/GO- TiO_2 al 3% en peso sintetizado por vía *in situ*, aumentando 3.5 veces la actividad del TiO_2 puro. Por otra parte, para la evaluación fotocatalítica de los materiales modificados de CdS con GO se empleó una fuente de radiación de 450 nm con una potencia de 12 W. De acuerdo con los resultados obtenidos se concluye que el material que presenta la mayor actividad es Ni/GO- CdS 1% en peso modificado *in situ*, ya que su actividad aumenta en un factor de 6.3 veces en comparación a la presentada por el CdS .

I. Introducción

En la actualidad los combustibles fósiles son la fuente de energía más empleadas debido a su alta densidad energética. Sin embargo, los depósitos de combustibles fósiles son limitados y no pueden satisfacer la demanda prevista hacia el futuro. Por otra parte, el calentamiento global causado por los gases de emisión de efecto invernadero generados por la combustión de combustibles fósiles se ha convertido en un problema grave medioambiental [1]. Por lo anterior, surge la necesidad de buscar nuevas fuentes energéticas limpias, baratas, renovables, y que ofrezcan una alternativa viable a los combustibles fósiles. Existen diversas alternativas de fuentes renovables tales como energía eólica, solar, hidráulica, geotérmica, por combustibles derivados de biomasa, entre otros, que pueden ser empleadas sin generar desechos contaminantes o en menor proporción.

La energía solar es un recurso natural inagotable, del cual solo una pequeña parte se utiliza para mantener la vida orgánica en la biosfera, mientras que la energía restante se acumula en la tierra por efectos de gases invernadero o se disipa al exterior [2]. La magnitud de la energía solar disponible que golpea la superficie de la tierra equivale al suministro de energía por 130 millones de plantas de energía con capacidad de generación de 500 MW [3]. Por ello, la recolección de la energía solar y su aprovechamiento en la producción de combustibles limpios ofrece una alternativa de bajo impacto ambiental para generar energía limpia y renovable.

Otra alternativa al uso de los combustibles fósiles es el hidrógeno, ya que es considerado como un combustible ideal para el futuro, que puede producirse a partir de diversas fuentes, en las que se incluyen derivados de combustibles fósiles, como el gas natural y el carbón, o bien por fuentes renovables, como biomasa o agua, con aportaciones de energías renovables como luz solar, viento, oleaje o energía proveniente de hidroeléctricas [4]. Para realizar esta producción de hidrógeno por medio de fuentes renovables existen una gran diversidad de procesos, entre los que se encuentran procesos químicos, biológicos, electroquímicos, termoquímicos, así como procesos fotocatalíticos [5]. Cabe mencionar que el hidrógeno producido a través de fuentes solares podría ser competitivo con el obtenido por fuentes no renovables, por lo que los estudios enfocados al diseño y mejora de estos procesos puede reducir los costos de producción por medio de energía solar [6]. La ventaja que presenta el

hidrógeno es que una vez en su forma diatómica (H_2), puede ser usado en celdas de combustión y motores de combustión de hidrógeno para liberar su energía almacenada de forma limpia, sin producir gases de efecto invernadero.

Sin embargo en la actualidad las tecnologías disponibles comercialmente que permiten la producción de H_2 de una forma rentable y a gran escala son por medio de reformado de metano por vapor (SMR) y electrolisis [7]. Cabe señalar que el método de producción de hidrógeno se vincula principalmente a factores tales como el costo de producción, así como los impactos medioambientales y sociales [8]. Por tal motivo, remplazar una fuente de energía convencional por una fuente renovable requiere el desarrollo de la tecnología que permita su uso. La innovación en la producción de H_2 es fundamental para abordar los desafíos energéticos y tales mejoras en los sistemas de producción dependerán al conocer más acerca de la eficiencia, uso de los recursos, protección del medio ambiente, así como del diseño de dichos sistemas de producción y del análisis del rendimiento [7].

Por lo anterior, la producción de hidrógeno a través de procesos fotocatalíticos, en específico en producción de H_2 a partir de agua, ofrece la oportunidad de generar una alternativa factible de producción, que a pesar de tener bajos rendimientos, presenta la ventaja que son sistemas de bajos costos en comparación a otros procesos [7], además que emplea la energía solar para activar los materiales fotocatalizadores.

Sin embargo, la producción de hidrógeno a través de la descomposición del agua por procesos fotocatalíticos, es un proceso ineficiente debido principalmente a la rápida recombinación de los pares electrones-huecos fotogenerados, a que pocos materiales pueden absorber en la región visible y a la reacción competitiva de formación del agua posterior a su separación [4].

Por lo anterior, el presente trabajo se enfoca en el estudio y desarrollo de dos materiales fotocatalíticos: Dióxido de titanio y Sulfuro de Cadmio. Estos materiales fueron modificados mediante óxido de grafeno (GO) por dos diferentes métodos: in situ y fotodepósito, con la finalidad de generar un material que sea capaz de disminuir la recombinación del par electrón-hueco. En el estudio se analizó el efecto de la modificación con GO, y como estas impactaban en la producción fotocatalítica de H_2 a partir de agua,

empleando moléculas de sacrificio. Adicionalmente se evaluó el efecto del fotodepósito de nanopartículas de níquel con contenidos menores al 1%, sobre los materiales modificados con GO.

II. Objetivos

Objetivo general

Evaluar el efecto en la actividad fotocatalítica del óxido de grafeno (GO) en dos diferentes semiconductores, óxido de titanio (TiO_2) y sulfuro de cadmio (CdS) para llevar a cabo la producción de hidrógeno, a partir de la disociación de agua, utilizando moléculas sacrificio.

Objetivos particulares

- Sintetizar el semiconductor TiO_2 por vía sol-gel y modificarlo con óxido de grafeno evaluando el método de síntesis en su actividad fotocatalítica, (síntesis GO- TiO_2) *in situ* y (GO/ TiO_2) por fotodepósito, con diferentes contenidos (1, 3 y 5 % en peso de GO).
- Sintetizar el semiconductor CdS por el método de precipitación, y su modificación con óxido de grafeno, mediante síntesis *in situ* (GO-CdS) y vía fotodepósito (GO/CdS); con diferentes contenidos de 1, 3, 5 y 10% en peso de GO para optimizar su actividad fotocatalítica.
- Evaluar el efecto de partículas de Níquel soportadas (0.5% en peso) en los semiconductores de TiO_2 y CdS modificados con óxido de grafeno en la generación de hidrógeno vía fotocatalítica.
- Llevar a cabo la caracterización física de los fotocatalizadores sintetizados GO/ TiO_2 y GO- TiO_2 , GO-CdS y GO/CdS por Difracción de rayos X, Espectroscopia UV-Vis, espectroscopia infrarroja, adsorción de N_2 , espectroscopia Raman, Microscopía de electrónica de barrido, y Fluorescencia de rayos X.

III. Hipótesis

El diseño de materiales híbridos con óxido de grafeno puede modificar la fotoactividad de semiconductores comúnmente estudiados para amplificar sus propiedades fotocatalíticas en la generación de hidrógeno a partir del rompimiento de la molécula de agua. La incorporación de óxido de grafeno (GO) en los semiconductores TiO_2 y CdS , optimizando el contenido de GO y método de preparación, puede aumentar su actividad fotocatalítica. La presencia de láminas de óxido de grafeno permitirá mejorar la transferencia de carga permitiendo una producción de H_2 más eficiente.

Capítulo 1: Antecedentes

1. Antecedentes

1.1. Fotocatálisis y producción de H₂ a partir de agua

De acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por su sigla en inglés) define a la fotocatálisis como el cambio de la velocidad de una reacción química mediante radiación ultravioleta, visible o infrarroja en la presencia de una sustancia (fotocatalizador) que absorbe la luz y participa en la transformación química de los participantes de la reacción. Por otra parte, se define como fotocatalizador a un catalizador capaz de producir, tras la absorción de luz, la transformación química de los reactivos de una reacción. El estado excitado del fotocatalizador interactúa repetidamente con los participantes de la reacción formando intermediarios y se regenera después de cada ciclo de interacciones [9, 10].

La ruptura del agua por medio de fotocatálisis en hidrógeno y oxígeno, usando catalizadores es un método atractivo para utilizar la energía solar en la obtención de un combustible renovable y limpio. Para la reacción de ruptura de agua, termodinámicamente es desfavorable ya que requiere un cambio positivo en la energía libre de Gibbs ($\Delta G=238 \text{ KJ mol}^{-1}$), razón por la cual el sistema requiere de energía para llevar a cabo la reacción[11]. Por esta razón, la generación de hidrógeno a partir de agua se puede llevar a cabo mediante un proceso de fotocatálisis heterogénea, haciendo uso de un sólido como fotocatalizador inmerso en un medio acuoso. Estos fotocatalizadores son de carácter semiconductor, lo que implica que sus electrones de valencia no pueden moverse libremente por el interior del semiconductor, pero participan en los enlaces covalentes que mantienen unidos los átomos del semiconductor constituyendo una distribución cristalina periódica.

De acuerdo con la teoría de bandas, los materiales semiconductores poseen una banda de valencia (BV) y una banda de conducción (BC). La diferencia energética entre la BV y la BC se conoce como ancho de banda prohibida (E_g). Cuando un semiconductor es excitado por fotones con igual o mayor energía que el ancho de banda prohibida, los electrones reciben energía de los fotones y son promovidos hacia la banda de conducción, dejando un

huevo en la banda de valencia, lo que da paso a la formación del par electrón-huevo (Figura 1-1a) [12].

En un proceso de ruptura de agua, el par electrón-huevo fotogenerado causa la reducción de H^+ a H_2 y la oxidación de H_2O a O_2 , respectivamente. Para llevar a cabo este proceso, la banda de conducción del semiconductor debe tener un potencial más negativo que el potencial de reducción de H^+ a H_2 ; mientras que la banda de valencia debe ser más positiva que el potencial de oxidación de H_2O a O_2 . Por lo tanto, la diferencia entre ambos potenciales, es la energía del fotón mínima requerida para llevar a cabo la reacción, que es igual a 1.23 eV [13].

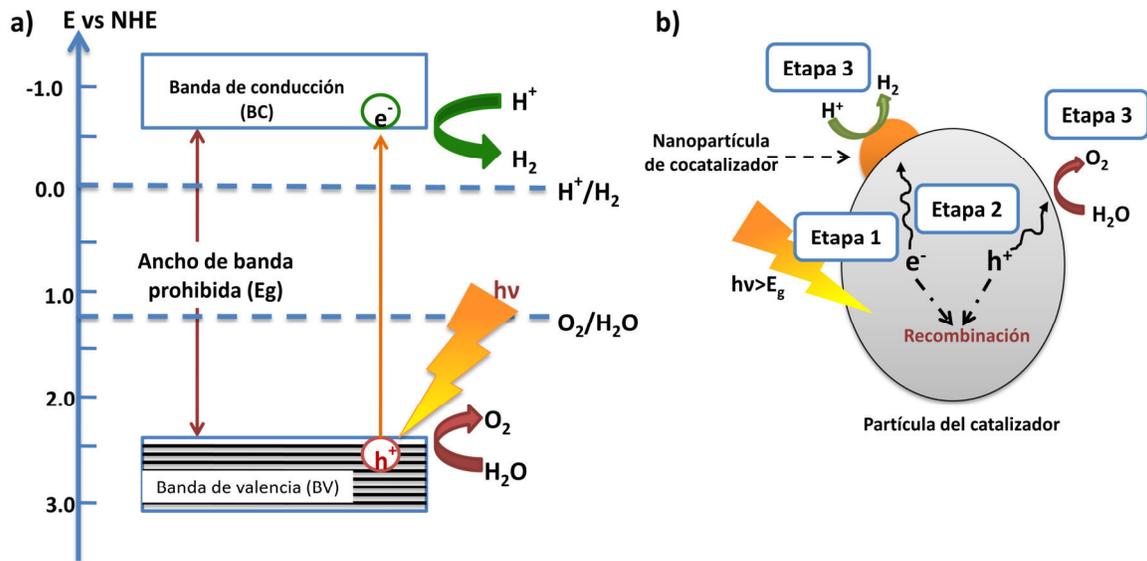


Figura 1-1: a) Potencial de oxidación-reducción de la molécula de agua contra un electrodo normal de hidrógeno, y b) Esquema de la ruptura de agua en una reacción fotocatalítica sobre una partícula de semiconductor.

La reacción de ruptura del agua en un fotocatalizador semiconductor ocurre en tres etapas (Figura 1-1b) [1]:

- Etapa 1: El fotocatalizador absorbe energía de un fotón más alta que el ancho de banda prohibida que el material y genera el par electrón-huevo fotoexcitado en el semiconductor.
- Etapa 2: Los electrones y huecos fotoexcitados se separan y migran a la superficie del semiconductor.

- Etapa 3: Las especies absorbidas en la superficie del catalizador son reducidas y oxidadas por los electrones y huecos fotogenerados para producir H_2 y O_2 , respectivamente en diferentes sitios de la superficie.

Las primeras dos etapas dependen de las propiedades electrónicas y estructurales de los fotocatalizadores. Por ejemplo, la cantidad de moléculas de agua adsorbidas sobre el fotocatalizador aumentará con un aumento en el área superficial del fotocatalizador, y por consecuencia aumentará los pares electrón-hueco fotogenerados en el sustrato. Aunado a esto, una alta cristalinidad tiene un efecto positivo en la actividad, ya que implica una reducción de los defectos estructurales y por consiguiente una disminución de los centros de recombinación de las cargas fotogeneradas. Debido a esto, se requiere una superficie óptima en área superficial y cristalinidad para lograr un rendimiento adecuado del fotocatalizador [14], ya que la eficiencia de un proceso fotocatalítico depende de la competencia entre la reacción deseada y por otro lado de la pérdida de portadores de carga fotogenerados [15]. Por otra parte, la tercera etapa se puede favorecer mediante la presencia de un co-catalizador sólido. El co-catalizador es típicamente un metal noble (Pt, Rh, Au, Ni) u óxido metálico (NiO, RuO_2) y se deposita sobre la superficie del fotocatalizador como una dispersión de nanopartículas para producir sitios activos. Por lo antes mencionado, se infiere que es importante diseñar y ajustar las propiedades del semiconductor y su superficie para obtener una alta actividad fotocatalítica para esta reacción [16].

La ruptura fotocatalítica del agua para producir H_2 y O_2 es difícil de realizar debido a la naturaleza de la reacción, ya que como se mencionó previamente, requiere de energía que debe ser provista por el fotocatalizador, además de que la reacción de recombinación para generar agua es más favorable energéticamente. Sin embargo, esta reacción de recombinación se puede evitar si se realiza en la presencia de un donador de electrones que actúe como agente de sacrificio, ya que los huecos fotogenerados en la banda de valencia oxidan al agente de sacrificio en lugar del agua, facilitando así la reducción del agua por los electrones de la banda de conducción del fotocatalizador [17].

1.2. Semiconductores

Los materiales sólidos, dependiendo de la capacidad que poseen para permitir la conducción de electrones, pueden clasificarse en materiales conductores, semiconductores y aislantes. Esta movilidad de electrones puede explicarse mediante la teoría de bandas.

Esta teoría establece que cuando un átomo se encuentra aislado tiene niveles de energía casi monoenergéticos. Sin embargo, en átomos de un sólido que se encuentran estrechamente enlazados, estos experimentan interacciones del campo de sus vecinos con los que interactúa como núcleo-electrón, electrón-electrón o núcleo-núcleo[18]. Estas interacciones propagan las energías de los electrones en un rango llamado banda de energía, y los niveles de energía son tan cercanos entre sí que se consideran como cuasi-continuos. La banda de energía donde se encuentran situados todos los electrones de los enlaces covalentes es la banda de valencia, mientras que la banda superior de la energía máxima permitida se denomina banda de conducción, en la cual es posible el movimiento de los electrones y por lo tanto la conducción [19-21].

En el caso de los materiales conductores las bandas de valencia y de conducción se encuentran muy cercanas entre sí o están traslapadas, por lo que facilita el movimiento de los electrones. Por otra parte, los materiales aislantes tienen su banda de valencia llena, pero el ancho de banda prohibida entre las bandas de valencia y conducción es muy grande (>3.5 eV) por lo que los electrones de valencia no pueden saltar hacia la banda de conducción a temperaturas normales. En los semiconductores la banda de valencia se encuentra llena, mientras que la banda de conducción está completamente vacía a temperaturas bajas, pero su E_g es menor a 3.5 eV [22]. Sin embargo, si a los electrones se les provee la suficiente energía pueden pasar de la banda de valencia hacia la de conducción dejando una vacancia en la banda de valencia. Esta vacancia se considera como un portador de carga que tiene una carga igual y opuesta a la carga electrónica, que recibe el nombre de hueco. Cabe señalar que los huecos no son partículas libres, si no una vacancia que se mueve de un enlace covalente a otro [19]. En la Figura 1-2 se representan las posiciones de las bandas de valencia y de conducción de los materiales.

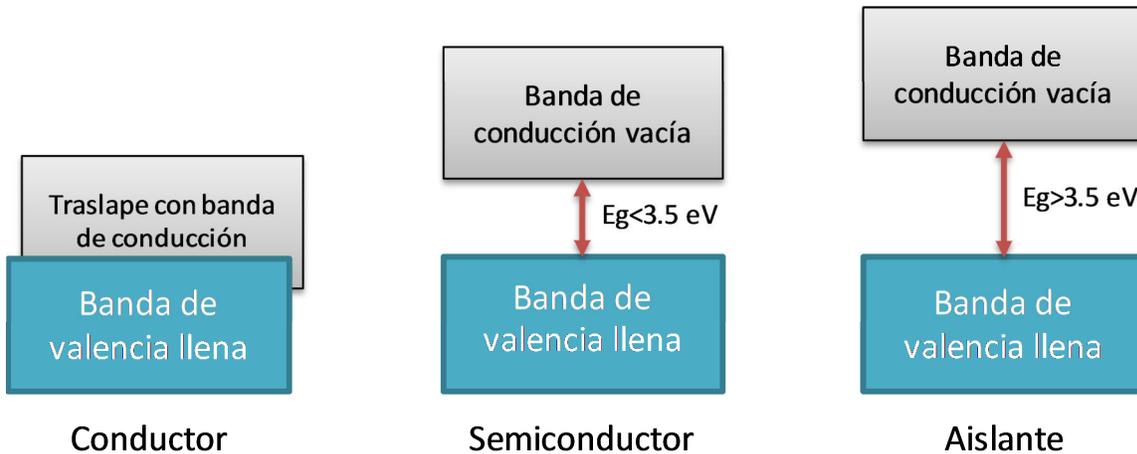


Figura 1-2: Posición de las bandas de valencia y conducción de materiales conductores, semiconductores y aislantes.

Los semiconductores pueden clasificarse en intrínsecos y extrínsecos. Los semiconductores intrínsecos son aquellos que se encuentran en estado puro y las propiedades del cristal son determinadas solo por las propiedades de los átomos del semiconductor. En este tipo de semiconductores se comporta como materiales aislantes a temperatura de 0 K, pero su conductividad se incrementa con la temperatura, por lo que a altas temperaturas se generan mayor cantidad de pares de electrones-huecos y se caracteriza por que la densidad electrónica es igual a la densidad de huecos [22]. Para cambiar las propiedades de un semiconductor intrínseco, una pequeña cantidad de impurezas se introduce en la estructura cristalina con la finalidad de mejorar la conductividad y favorecer la generación de portadores de carga. Este proceso se denomina como dopaje y el material dopado se denomina semiconductor extrínseco, ya que su conductividad se debe a la cantidad excedente de electrones libres o huecos producidos por los átomos de impurezas con los que fue dopado. Dependiendo de las impurezas, estos semiconductores pueden ser clasificados en tipo n o tipo p.

En los semiconductores tipo n, cuando el electrón se libera del átomo de la impureza, este último se convierte en un ión inmóvil cargado positivamente, ya que éste último dona el exceso de electrones libres por lo que son llamados donadores o impurezas tipo n. Además, el número de electrones libres se incrementa con respecto a la concentración intrínseca del

portador, mientras que el número de agujeros también cae por debajo de la concentración de portadora intrínseca debido a que la velocidad de recombinación de electrones con agujeros se incrementa debido al exceso de electrones [23]. Por otra parte, cuando un átomo de las impurezas acepta los electrones, éste se convierte en un ión inmóvil cargado negativamente, por lo que son llamados aceptores o impurezas tipo p. Por lo tanto, estas impurezas generan un exceso de huecos que transportan las cargas positivas. Por esta razón, los materiales que contienen este tipo de impurezas son clasificados como semiconductores tipo p. En estos materiales, los huecos representan el número más grande de portadores de carga, mientras que los electrones son la minoría [19].

Los materiales semiconductores para ser empleados como fotocatalizadores deben ser seleccionados considerando sus propiedades como su inercia química (resistencia a la fotocorrosión), el ancho de banda prohibida debe permitir la absorción de luz UV o visible, baja toxicidad y disponibilidad a bajo costo.

Se han estudiado y reportado una gran cantidad de fotocatalizadores, entre ellos algunos óxidos metálicos (TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , entre otros) y calcogenuros metálicos (CdS , CdSe , ZnS , entre otros), que de acuerdo a su ancho de banda prohibida pueden ser utilizados para procesos de oxidación, reducción, o bien con posiciones de bandas adecuadas para poder realizar oxidación y reducción [24]. En la Figura 1-3 se representan los niveles de energía de varios semiconductores en medio acuoso a $\text{pH}=0$, junto con el potencial redox de la evolución de hidrógeno (H^+/H_2) y de oxígeno ($\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$).

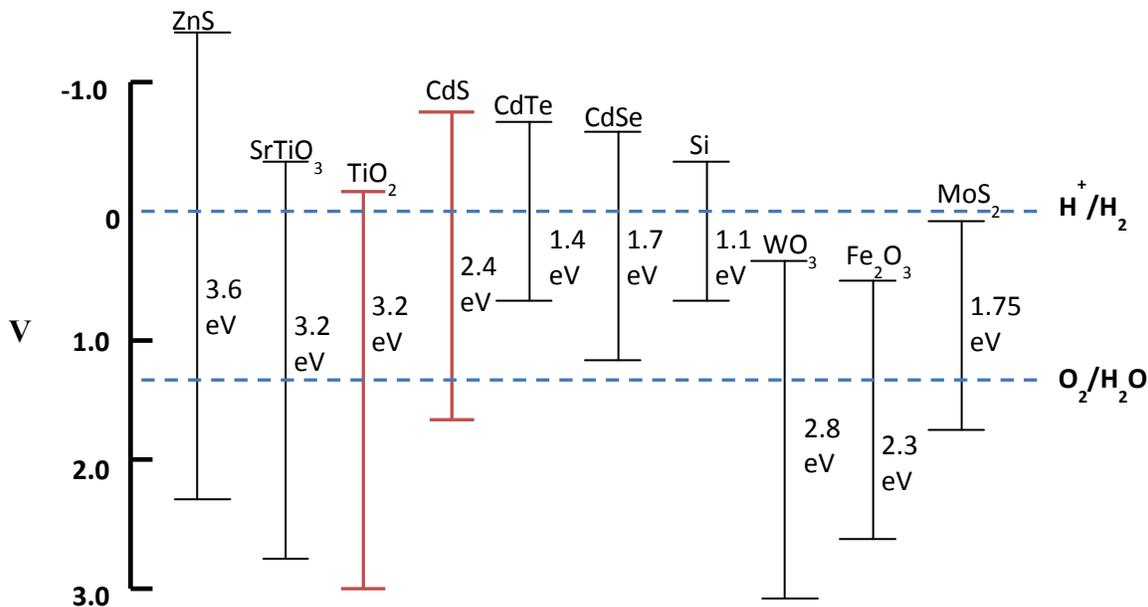


Figura 1-3: Diagrama de niveles de energía, indicando posiciones de las bandas de valencia y conducción de varios semiconductores en medio acuoso a pH=0.

1.3. Dióxido de titanio (TiO₂)

Entre los diversos fotocatalizadores semiconductores basados en óxidos, se ha demostrado que el TiO₂ es un candidato adecuado para la reacción fotocatalítica de separación del agua, debido a su baja toxicidad, rentabilidad, disponibilidad y estabilidad a largo plazo frente a la corrosión fotoquímica. El TiO₂ existe en tres fases cristalinas, las cuales son anatasa, rutilo y broquita. La fase anatasa y rutilo poseen estructura tetragonal, mientras que la broquita presenta estructura ortorrómbica [25], tal como se puede observar en la Figura 1-4.

En las fases anatasa y rutilo, cada átomo de titanio está coordinado con seis átomos de oxígeno en la celda cristalina. Ambas estructuras pueden describirse en términos de cadenas de octaedros de TiO₂. Cada ión de Ti⁺⁴ está rodeado de un octaedro de seis iones de O⁻². Las distancias entre Ti-Ti en la anatasa son más grandes, mientras que las distancias de enlace de Ti-O son más cortas en comparación al rutilo. En la estructura de rutilo cada octaedro está en contacto con diez octaedros vecinos, de los cuales dos comparten un par de oxígenos del borde y ocho compartiendo átomos de oxígeno en los vértices, mientras que en la anatasa cada octaedro está en contacto con ocho vecinos, de los cuales la mitad están

compartiendo un borde y el resto comparten un vértice [26]. Estas diferencias en la estructura reticular les confieren una diferencia en densidad y estructura electrónica entre ambas estructuras del TiO_2 .

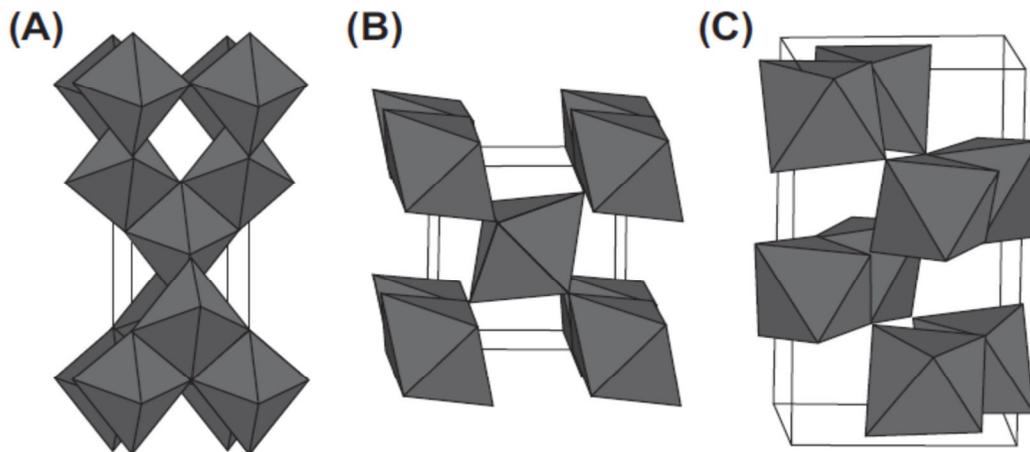


Figura 1-4: Estructuras cristalinas del TiO_2 : a) Anatasa, b) Rutilo, y c) Broquita [27].

Es importante señalar que la fase anatasa posee un ancho de banda prohibida de 3.2 eV, y dado el posicionamiento de los bordes de sus bandas de valencia y conducción puede llevar a cabo la reacción completa de producción de H_2 y O_2 partir de agua, a diferencia del TiO_2 con fase rutilo, que a pesar de que tiene un ancho de banda prohibida de 3.02 eV, su potencial de reducción es más positivo que el potencial de reducción de H^+ a H_2 , razón por la cual no se puede emplear en este tipo de reacciones.

Algunos de los métodos usados para mejorar el desempeño del TiO_2 en su fase anatasa para la producción de hidrógeno es mediante el uso de metales nobles soportados (Pt, Pd, Au, Ag) y materiales no metálicos a base de carbono (grafenos y nanotubos de carbono) ya que evitan la recombinación del par electrón-hueco [12].

El uso de materiales a base de carbono ha sido ampliamente estudiado para usos fotocatalíticos. Por ejemplo, se ha propuesto el uso de nanotubos de carbono (CNT) con TiO_2 , para transferir los electrones fotogenerados a los CNT, retardando de esta manera la recombinación de los mismos [28, 29]. Además, de que los CNT proveen una mayor área

superficial y los grupos funcionales pueden actuar como fotosensibilizadores, o dar paso a la posible formación de enlaces Ti-O-C que pueden afectar el comportamiento fotocatalítico y aumentar la adsorción de luz a longitudes de onda mayores [30, 31]. De manera similar se ha estudiado la influencia de óxido de grafeno en diferentes sistemas para la degradación de contaminantes [32, 33] y producción de hidrógeno, generalmente obteniendo el nanocomposito de TiO₂ por vía solvotermal o hidrottermal [34-36].

1.3.1. Método Sol-Gel

Existen diferentes métodos para la síntesis del TiO₂, sin embargo la síntesis de materiales por el método sol-gel presenta ventajas sobre otros métodos de síntesis, algunas de las cuales son que permite obtener productos con alta pureza, utilizar bajas temperaturas, así como la velocidad de las reacciones químicas involucradas en el proceso pueden ser fácilmente controladas por las bajas temperaturas y las concentraciones son generalmente bajas [37]. Además, el proceso de nucleación y crecimiento de las partículas coloidales pueden ser controladas, lo cual permite el control de la forma de las partículas, tamaño, así como distribución de tamaños [38].

Un sol es una suspensión coloidal estable de partículas sólidas en un líquido, las cuales son más densas que el medio líquido, y lo suficientemente pequeñas para que las fuerzas de dispersión sean más grandes que la gravedad. El sol se vuelve estable cuando las fuerzas entre dos partículas son repulsivas, lo que evita que se formen aglomerados dando lugar a la floculación. Una vez que la carga de la partícula es eliminada por otro aditivo, el sistema colapsa, lo que da paso a la formación del gel. Un gel es una red sólida porosa interconectada de forma tridimensional que se expande de manera estable a lo largo de un medio líquido y está limitada solamente por el tamaño del recipiente [37].

El proceso general de la síntesis de un material por el método sol-gel incluye cuatro etapas, las cuales contribuyen a la formación de la estructura e influyen en las propiedades obtenidas. Las cuatro etapas consta de la formación del sol, la transición del sol al gel, la etapa de añejamiento y finalmente la etapa del secado del gel [38].

La etapa de la formación sol se debe a reacciones de hidrólisis, en las cuales se emplean como precursores sales inorgánicas o alcóxidos metálicos. Sin embargo, los alcóxidos al

tener un enlace entre el metal y el átomo de oxígeno presenta un diferencia grande de electronegatividades, lo que le confiere una alta polaridad y son extremadamente reactivos [38-40]. La reacción de hidrólisis ocurre por el ion hidroxilo se une al metal del alcóxido como se indica a continuación:



Durante la hidrolisis los grupos alcoxi (OR) se sustituyen por ligandos hidroxilo (OH), o bien ligandos oxo (O). Posteriormente, se da paso a la condensación la cual se lleva a cabo por reacciones de alcoxolación, oxolación y oleación, que provocan un aumento en la viscosidad debido a la polimerización de las moléculas hasta generar la transición sol-gel [37, 41].

Una vez formado el gel, se da paso a la etapa de añejamiento, la cual consiste en mantener el gel inmerso en el líquido durante un determinado periodo de tiempo, el cual puede ser horas o días. Durante este periodo tiempo, continúan las reacciones de policondensación. Cabe mencionar que el añejamiento del gel ayuda a generar resistencia estructural que permita resistir la ruptura de la red durante la etapa del secado [42].

En la etapa del secado del gel por evaporación bajo condiciones normales, el líquido se retira de la red de poros interconectados. Durante este proceso pueden generarse grandes esfuerzos capilares cuando los poros son pequeños, provocando la ruptura de la red [42]. Sin embargo, esto puede evitarse si se reduce la energía superficial del líquido mediante la adición de tensoactivos, mediante de secado con atmósfera con humedad, calentando con un horno de microondas, secado supercrítico o con secado lento [37].

1.4. Sulfuro de cadmio (CdS)

El CdS es un importante semiconductor que puede ser potencialmente aplicado en diferentes campos, tales como en transistores de efecto de campo, sensores biológicos, celdas solares, así como en aplicaciones fotocatalíticas [43]. Lo anterior se debe a que tiene un ancho de banda prohibida de 2.4 eV que permite su activación en presencia de luz visible, lo que hace del CdS un candidato competitivo frente a otros materiales como fotocatalizador. Sin embargo, este material presenta algunas desventajas en procesos

fotocatalíticos tales como la inestabilidad debida a la fotocorrosión [44], así como la rápida recombinación del par electrón-hueco fotogenerados.

El proceso de la fotocorrosión del CdS ocurre de acuerdo a la siguiente reacción:



Este proceso puede ser evitado mediante el uso de agentes de sacrificio que funcionen como donadores de electrones y que puedan eliminar los huecos fotogenerados. Algunos ejemplos de agentes de sacrificio que han sido empleados son sulfuros, ácidos y alcoholes [44]. Entre otros métodos para retrasar el proceso de recombinación del par electrón-hueco del CdS, se incluyen la formación de materiales híbridos con otros semiconductores, el uso de metales nobles, dispersión de CdS en materiales con grandes áreas superficiales. Por estos medios, las cargas fotoexcitadas se pueden separar eficazmente y reducir la recombinación, mejorando la actividad fotocatalítica [45].

Dentro de las investigaciones realizadas en el campo de la fotocatálisis, el CdS ha sido dopado con diferentes materiales, entre ellos nanopartículas de Ni usando reducción química, dicho material fue empleado para la disociación de agua para producir H₂ [44]. Por otra parte, se han sintetizado nanocompositos de CdS/grafeno obteniendo un mayor rendimiento fotocatalítico, y puede atribuirse a la formación de heterouniones entre el CdS y las hojas de grafeno, lo que aumenta la conductividad y la transferencia de portadores fotogenerados desde el CdS hacia el grafeno [43, 46]. Estos materiales han sido estudiados para procesos de eliminación de contaminantes del agua [45, 47], reducción de metales pesados como Cr (IV) [48]; así como para la producción de H₂ [49, 50].

1.5. Óxido de grafeno (GO)

El grafeno es un cristal bidimensional (2D) que es estable en condiciones ambientales, tiene una estructura electrónica especial gracias a que posee átomos de carbono con hibridación sp², lo que le confiere propiedades electrónicas inusuales, y una alta movilidad de portadores de carga a temperatura ambiente. Como un nuevo material, los usos del grafeno son muy atractivos ya que se han reportado muchas propiedades interesantes como las mecánicas, térmicas y eléctricas, que son superiores a los materiales tradicionales [51, 52].

Para llevar a cabo su síntesis, partiendo de óxido de grafito, las capas oxidadas se pueden exfoliar en agua bajo ultrasonificación moderada. Si las hojas exfoliadas contienen sólo una o pocas capas de átomos de carbono, estas hojas se denominan óxido de grafeno (Graphene oxide, GO). La propiedad más atractiva de GO es que puede ser (en parte) reducida a hojas de tipo grafeno mediante la eliminación de los grupos que contienen oxígeno con la recuperación de una estructura conjugada. Las hojas reducidas de GO (rGO) se consideran generalmente como un tipo de grafeno químicamente derivado [53].

Una hoja ideal de grafeno consta sólo de átomos de carbono con hibridación sp^2 , por lo que es perfectamente plana. Las láminas GO contienen determinados átomos de carbono con hibridación sp^3 unidos tetraédricamente, que se desplazan ligeramente por encima o por debajo del plano de grafeno. Debido a la deformación de la estructura y a la presencia de grupos funcionales unidos covalentemente, las láminas GO son rugosas. Los grupos conectados y los defectos del enrejado modifican la estructura electrónica del grafeno y sirven como centros de dispersión fuertes que afectan al transporte eléctrico. Por lo tanto, la reducción de GO no se refiere solamente a la eliminación de los grupos que contienen oxígeno unidos al grafeno y a la eliminación de otros defectos de la red a escala atómica, sino que también está dirigida a recuperar la red conjugada de la red de grafito. Estos cambios estructurales resultan en la recuperación de la conductividad eléctrica y otras propiedades del grafeno, las cuales pueden ser moduladas para mejorar los procesos fotocatalíticos [53].

Por otra parte, el uso de GO en la síntesis de fotocatalizadores puede presentar una ventaja, ya que los grupos funcionales con oxígeno presentes en las láminas de GO pueden interactuar con los cationes y proporcionar sitios reactivos para la nucleación y crecimiento de nanopartículas [54].

Capítulo 2: Metodología

2. Metodología

2.1. Síntesis de TiO₂

El óxido de titanio (TiO₂) fue sintetizado por el método Sol-Gel, y modificado con óxido de grafeno (GO) comercial vía in situ y por fotodepósito. Los reactivos utilizados en la síntesis de los materiales fueron: n-butóxido de titanio (Aldrich, 97%), 1-butanol (Aldrich, 99.4%), ácido nítrico (J.T. Barker, 66.1%), óxido de grafeno (Aldrich) y agua desionizada. Los reactivos se emplearon sin dar un tratamiento de purificación adicional.

Para la síntesis del TiO₂, se realizó mezcla con una relación molar 2:1 de agua desionizada con butanol, ajustando el pH a 3 con ácido nítrico. La mezcla se calentó a 70°C y se mantuvo a esa temperatura bajo reflujo y agitación constante. A continuación, se adicionó gota a gota n-butóxido de titanio en un lapso de 4 h, en una relación molar de 1:4 de butóxido en butanol. El sol obtenido se añejó bajo reflujo por 24 h a 70°C en agitación constante para dar paso a la formación del gel. Posteriormente el material recuperado fue filtrado y secado a 90°C por 24 h en una estufa convencional para eliminar el exceso de solvente. Los xerogeles obtenidos se muelen hasta tener un polvo homogéneo y finalmente fueron calcinados a 500°C por 4 h, con una velocidad de calentamiento de 2°C/min.

En la Figura 2-1 se muestra el diagrama que resume la metodología del proceso Sol-Gel para la síntesis del TiO₂.

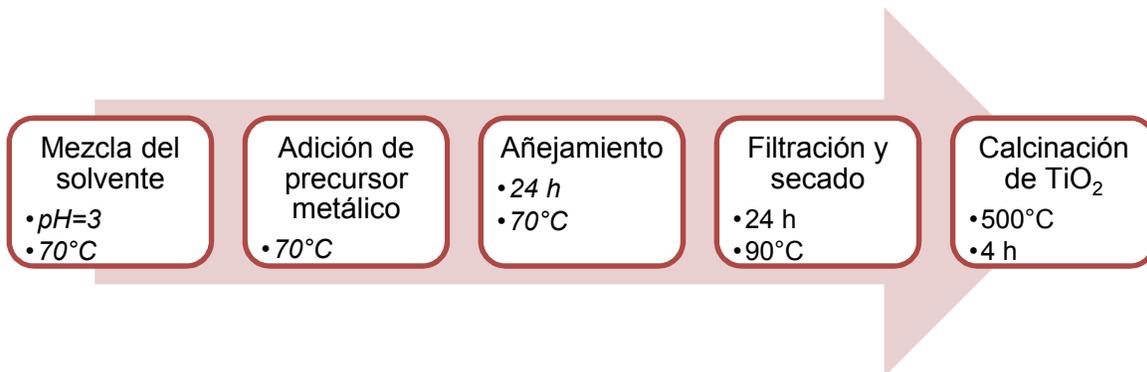


Figura 2-1: Metodología de la síntesis de TiO₂ por método Sol-Gel.

2.1.1. Síntesis de materiales de TiO₂ con óxido de grafeno modificados por el método *in situ* (GO-TiO₂)

Para la síntesis de GO-TiO₂ vía *in situ* con diferentes contenidos en peso de GO (1, 3 y 5 %), se dispersó el contenido deseado de óxido de grafeno (GO) en butanol mediante sonicación durante 2 h. Posteriormente se continuó con la metodología descrita anteriormente para llevar a cabo la síntesis del TiO₂ por método de sol-gel. Los materiales resultantes fueron etiquetados con la nomenclatura GO-TiO₂ x%, donde x representa el porcentaje en peso del GO.

2.1.2. Síntesis de materiales de TiO₂ con óxido de grafeno modificados por el método de fotodepósito (GO/TiO₂)

Para realizar el fotodepósito de GO, se parte del TiO₂ posterior a que ha sido calcinado, el cual se dispersó en agua desionizada, y se irradió con una lámpara de luz UV ($\lambda=254$ nm) por 1 h con agitación constante y burbujeo de N₂. Enseguida se mezcló esta suspensión de TiO₂ con una suspensión de GO, previamente dispersado en etanol mediante sonicación durante 2 h. Una vez homogenizadas, la solución resultante (1:1 vol. H₂O/etanol) fue irradiada con luz UV ($\lambda=254$ nm) durante 4 h, con burbujeo de N₂. Finalmente, los sólidos se recuperaron por centrifugación (9500 rpm durante 10 min), y se secaron en una estufa a 90 °C durante por 8 h. El material obtenido fue etiquetado con la notación de GO/TiO₂ x%, donde x representa los porcentajes en peso del GO en el fotocatalizador (1, 3 y 5%).

2.2. Síntesis de CdS

Los reactivos empleados para la síntesis de los materiales de CdS son: 1-butanol (Aldrich, 99.4%), etanol (Meyer, 99.4%), etilendiamina (Aldrich, 99%), nitrato de cadmio tetrahidratado (Aldrich, 98%), sulfuro de carbono (Aldrich, 99.9%), óxido de grafeno (Aldrich) y agua desionizada. Los reactivos se emplearon sin dar un tratamiento de purificación adicional.

El material fue sintetizado por método de precipitación, usando como solvente una mezcla de butanol/agua, y etilendiamina como templador (agente estructurante), manteniendo una

relación en volumen de 10%, 30% y 60%, respectivamente. En la Figura 2-2 se muestra el diagrama del proceso de síntesis del CdS.

Para la síntesis del material, se disolvió nitrato de cadmio tetrahidratado en la solución acuosa de butanol, con agitación constante, y posteriormente se agregó el volumen de etilendiamina gota a gota. A continuación, el sulfuro de carbono fue agregado gota a gota a la solución, manteniendo la relación molar S:Cd de 1:1. La suspensión obtenida fue calentada hasta 100°C con agitación magnética por 1 h y se dejó enfriar a temperatura ambiente también con agitación. Finalmente, el precipitado amarillo fue recuperado por filtración, lavado con una solución de etanol/agua 1:1 y secado a 80°C por 1 h.



Figura 2-2: Metodología de la síntesis de CdS por el método de precipitación.

2.2.1. Síntesis de materiales de sulfuro de cadmio modificados con óxido de grafeno por el método *in situ* (GO-CdS)

Para la síntesis del GO-CdS por el método de precipitación, se añadieron las cantidades apropiadas de GO en la mezcla inicial de la síntesis. El GO fue dispersado en butanol mediante sonicación durante 90 min. Enseguida se agregaron el agua y se homogenizó con agitación magnética, y se continuó con el procedimiento descrito en la sección 2.2.1. Los materiales recuperados fueron etiquetados con la nomenclatura GO-CdS x%, donde x representa los porcentajes en peso del GO en el catalizador. Estos materiales fueron sintetizados utilizando 1, 3 y 10% en peso de GO.

2.2.2. Síntesis de materiales de sulfuro de cadmio modificados con óxido de grafeno por el método de fotodepósito (GO/CdS)

Para realizar el fotodepósito del material, se dispersó el GO en etanol mediante sonicación por 2 h. A continuación, se agregó CdS obtenido mediante la síntesis descrita en la sección 2.2.1, así como agua desionizada manteniendo una relación agua/etanol 1:1 en volumen, con agitación magnética y flujo de N₂ durante 30 min. Transcurrido este tiempo, la solución fue irradiada con luz visible ($\lambda=450$ nm) durante 4 h, manteniendo la agitación magnética y flujo de N₂ constante. El sistema de irradiación empleado fue un arreglo de 4 lámparas LED con una potencia total de 12 W. Por último, el material fue recuperado por centrifugación (9000 rpm por 10 min) y secado en una estufa a 80°C por una hora. Los materiales obtenidos se etiquetaron como GO/CdS x%, donde x representa los porcentajes en peso de GO empleados en la síntesis (1, 3, 5 y 10%).

2.3. Fotodepósito de partículas de níquel

El fotodepósito de las partículas de níquel se realizó para los fotocatalizadores de TiO₂ y CdS, empleando la metodología reportada previamente [55]. El fotodepósito de partículas de níquel fue llevado a cabo en una solución acuosa de metanol, en la cual se dispersó con agitación magnética 500 mg del catalizador, y se agregó las cantidades apropiadas de acetato de níquel tetrahidratado (Aldrich, 98%), para obtener el catalizador con un contenido de 0.5% en peso de níquel, previamente reportado como óptimo para la producción de H₂ [56]. Enseguida, fueron agregados 0.5 g de NaOH (Reasol, 97%) y la solución fue desgasificada con N₂ durante un periodo de 15 min. Posteriormente la solución fue irradiada durante un lapso de 4 h, manteniendo constante la agitación magnética y el flujo de N₂. Para los materiales de TiO₂ se empleó como fuente de radiación una lámpara de luz ultravioleta de longitud de onda de 254 nm y potencia de 4.2 mW/cm², mientras que los materiales de CdS se empleó un arreglo de lámpara LED que emiten luz visible con longitud de onda de 450 nm y una potencia total de 12 W. Finalmente, el catalizador fue recuperado por centrifugación (9000 rpm por 12 min), lavado con etanol y secado en una estufa a 80°C por un periodo de una hora.

2.4. Técnicas de caracterización de los materiales

2.4.1. Difracción de rayos X (XRD)

La Difracción de rayos X (XRD, por su sigla en inglés) es una técnica utilizada para estudiar la estructura cristalina de un sólido, ya que es el método más exacto para la determinar las distancias y ángulos de enlace de un cristal. Esta técnica se basa en la interacción de un haz de rayos X que se hace incidir sobre la estructura cristalina de un sólido, la cual provoca la dispersión de los rayos X debido a las unidades cristalinas. Este fenómeno es posible ya que la longitud de los rayos X ($\lambda=0.01-10$ nm) es comparable con la magnitud de las distancias reticulares en un cristal [57].

En la Figura 2-3 se representan los planos paralelos A y B de sólido cristalino, que se encuentran a separados con una distancia interplanar d_{hkl} . Cuando se incide un haz de rayos X con longitud de onda λ sobre el plano de un cristal con un ángulo θ , este choca con los átomos, que actúan como fuentes de ondas secundarias que irradian en todas las direcciones. Debido a la disposición atómica periódica en la red cristalina, se producen diferencias de trayecto periódicas del rayo 1 y 2, dando lugar a las diferencias de fase. Cuando estas diferencias de fase son igual a un número n entero de onda, ocurre interferencia constructiva de los rayos dispersados 1' y 2'.

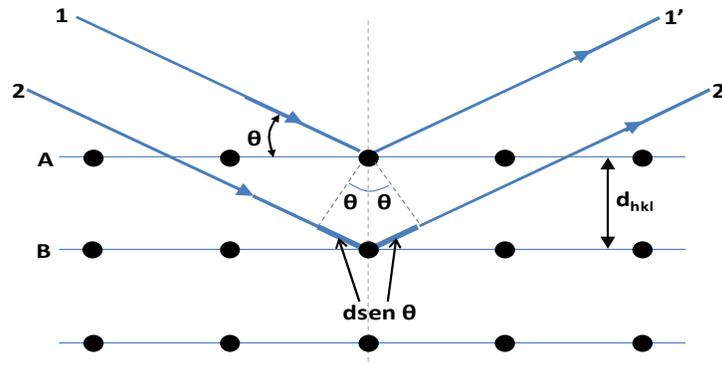


Figura 2-3: Diagrama de difracción de rayos X en un cristal.

Las direcciones de la difracción se determinan mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad \text{Ecuación 3}$$

Siendo d_{hkl} la distancia interplanar, θ el ángulo entre los rayos X y el plano del cristal y λ la longitud de onda de los rayos X [58]. A partir de los difractogramas obtenidos, es posible relacionar la ampliación del ancho de los picos de XRD con el tamaño promedio finito de los dominios de difracción individuales. Este tamaño finito puede asociarse con el cristal dentro del sólido, pero también puede corresponder con las partículas individuales en los nanomateriales agregados [59]. Para calcular el tamaño de cristalito se emplea la ecuación de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde D es el tamaño del cristalito, λ la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho de pico a la altura media (full width at half maximum o FWHM), θ en ángulo de Bragg y K una constante de forma con valor cercano a la unidad [60].

En el presente trabajo, los patrones de difracción de rayos X de los fotocatalizadores sintetizados fueron obtenidos en un difractómetro de rayos X, marca Bruker AXS D2 Phaser, con ánodo de cobre ($\text{Cu } K\alpha=1.5406 \text{ \AA}$), en el intervalo 2θ de 5° a 90° , con un tamaño de paso de 0.01° con duración de 0.6 s.

2.4.2. Adsorción de nitrógeno

La adsorción física o fisisorción de nitrógeno es la técnica más empleada para la determinación de las propiedades texturales tales como área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro. Dicho fenómeno consiste en poner en contacto la superficie de un sólido (adsorbente) y nitrógeno (adsorbato) a temperatura de ebullición (77 K), a presiones menores de la presión de saturación. Las interacciones entre el adsorbente y adsorbato son relativamente débiles y generalmente se relacionan con fuerzas de atracción de tipo de Van der Waals.

Para poder analizar las características texturales se parte de la isoterma de adsorción, la cual se obtiene por puntos mediante la adición programada de volúmenes conocidos de

nitrógeno sobre el adsorbente, midiendo las presiones de equilibrio relativas. Cabe mencionar que los materiales adsorbentes pueden clasificarse de acuerdo con su tamaño de poro en:

- Microporos: tamaño de poros menores a 2 nm.
- Mesoporos: tamaño de poros entre 2 nm a 50 nm.
- Macroporos: tamaños de poros mayores a 50 nm.

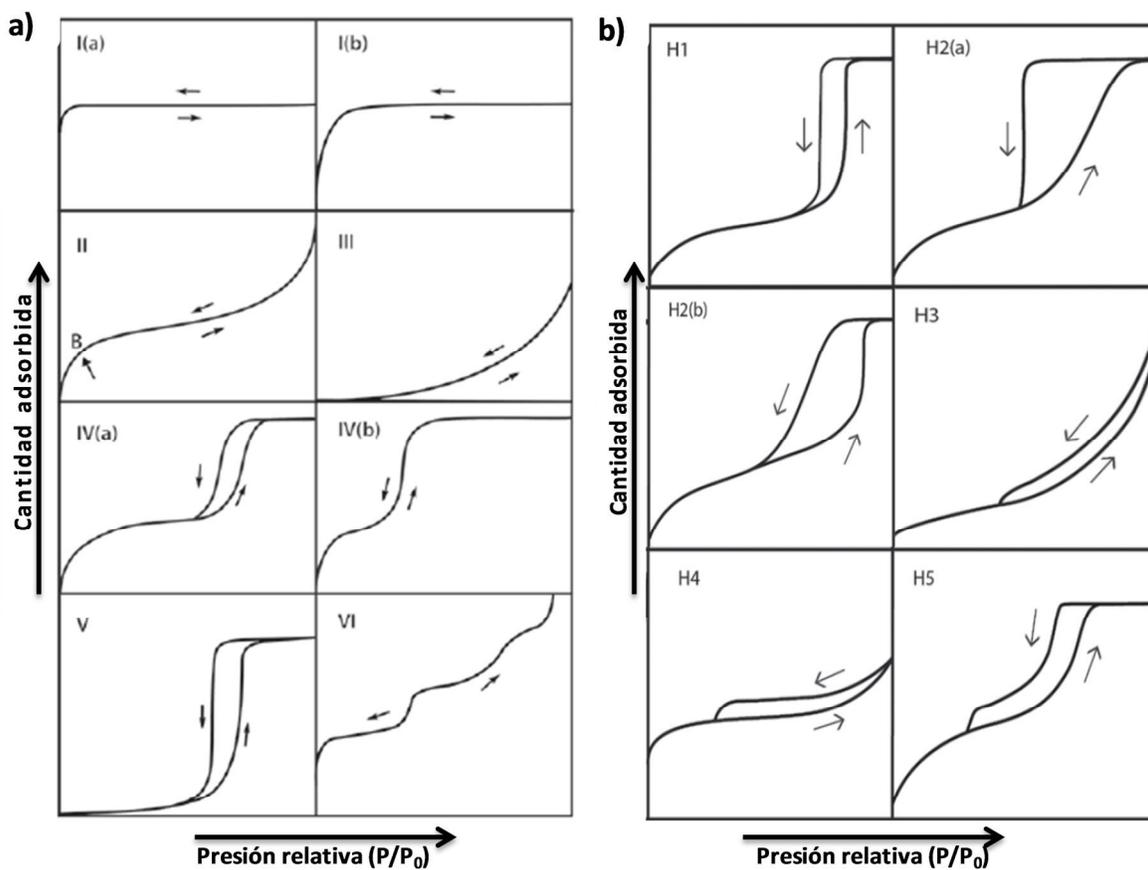


Figura 2-4: Clasificación de acuerdo con la IUPAC de: a) isothermas de adsorción, y b) ciclos de histéresis [61]

Por consiguiente, la forma de la isoterma de adsorción dependerá de las características texturales del material. De acuerdo con la IUPAC existen seis tipos de isothermas de adsorción, las cuales se presentan en la Figura 2-4a) [61]:

- Isoterma tipo I: se presenta en sólidos microporosos con superficies relativamente pequeñas. En estos materiales, la adsorción se lleva a cabo a presiones relativamente bajas debido a las fuertes interacciones entre el adsorbato y las paredes de los poros. El llenado de los poros se realiza sin condensación capilar en la región de presión relativamente baja (<0.3), característico en el proceso de formación de la monocapa. Para la adsorción de nitrógeno a 77 K, las isotermas tipo I(a) esta dadas por materiales microporosos con tamaño de poro menor a 1 nm, mientras que las isotermas tipo I(b) se presentan en materiales con distribución de tamaño de poro de hasta 2.5 nm [62].
- Isotermas tipo II: la isoterma se presenta cuando la adsorción se realiza sobre materiales macroporosos o no porosos. A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. La forma de la isoterma se debe a la adsorción de la monocapa-multicapa sin restricción. El punto B en la gráfica se emplea para indicar la presión relativa a la cual se finaliza la cobertura de la monocapa e inicia la adsorción de las multicapas.
- Isotermas tipo III: esta isoterma es característica de sistemas donde la interacciones entre el adsorbente y el adsorbato son relativamente débiles y las moléculas adsorbidas se agrupan alrededor de los sitios más favorables en la superficie de un sólido no poroso o macroporos. Por lo anterior, no es posible identificar el punto B que indique la formación de la monocapa.
- Isotermas tipo IV: están dadas por adsorbentes mesoporosos. El comportamiento de adsorción en mesoporos está determinado por las interacciones del adsorbente y adsorbato, así como por las interacciones entre las moléculas en el estado condensado. La adsorción de monocapa-multicapa inicia en las paredes del mesoporo, la cual se comporta de manera similar que la isoterma tipo II, seguida por condensación en los poros. Para la isoterma tipo IVa, la condensación capilar es acompañada de un ciclo de histéresis, que ocurre porque el ancho de poro excede una anchura crítica que depende del sistema de adsorción y temperatura. En el caso de adsorción de nitrógeno en poros cilíndricos a 77 K, la histéresis se presenta para poros mayores a 4 nm. Por otra parte, las isotermas tipo IVb se presentan para materiales con mesoporos más pequeños, por lo que son isotermas completamente reversibles.

- Isotermas tipo V: a presiones relativamente bajas presenta comportamiento similar a la isoterma tipo III, debido a que presentan interacciones débiles entre el adsorbente y el adsorbato, mientras que a presiones altas el agrupamiento molecular es seguido por el llenado de los poros.
- Isotermas tipo VI: esta isoterma se presenta en la adsorción de multicapas por etapas en materiales con superficie no porosa uniforme. La altura de cada etapa representa la capacidad de cada capa adsorbida, mientras que la nitidez del paso depende del sistema y de la temperatura.

Una vez alcanzada la saturación, se da paso a la desorción del adsorbato. Sin embargo, cuando la evaporación en los poros se realiza a una presión inferior que la necesaria para la condensación capilar se da paso a un ciclo de histéresis, el cual está estrechamente relacionado con las características de los poros y el mecanismo de adsorción. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC existen 5 tipos de histéresis, como se muestra en la Figura 2-4b) [61].

Histéresis tipo H1: es característica de materiales con distribución de mesoporos uniformes, que se forman de partículas atravesadas por canales casi cilíndricos o aglomerados de partículas esferoidales. Generalmente los efectos de la red son mínimos y el ciclo de histéresis es estrecho.

Histéresis tipo H2: este tipo de histéresis se presentan por estructuras de poros más complejas en las que los efectos de red son importantes. En el caso de la histéresis tipo H2(a), la rama de desorción tiende a ser casi vertical, que puede atribuirse a los poros con cuellos estrechos (botella de tinta) o a la evaporación inducida por cavitación. Por otra parte, el ciclo de histéresis H2(b) está asociado con el bloqueo de poros, pero la distribución de tamaño del ancho del cuello es mayor.

Histéresis tipo H3: este tipo de ciclos de histéresis están dados por agregados no rígidos de partículas similares a placas no uniformes, pero también pueden presentarse si la red de poros consiste en macroporos, los cuales no están completamente llenos con condensado.

Histéresis tipo H4: se presenta de forma similar al ciclo de histéresis H3, pero difieren en que el tamaño de partículas con forma de placa o rendija son uniformes, además de que se presenta con isotermas tipo I o II.

Histéresis tipo H5: este tipo de histéresis son pocos comunes, tienen una forma distintiva asociada con ciertas estructuras de poros que contienen mesoporos abiertos como parcialmente bloqueados.

Una vez determinada la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, el método más usado para determinar el área superficial del adsorbente es el desarrollado por Brunauer-Emmet-Teller (BET), el cual emplea la siguiente ecuación:

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{n\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde n es la cantidad específica adsorbida a la presión relativa P/P_0 , n_m es la capacidad de la monocapa y C es una constante relacionada a la energía de adsorción.

En el presente trabajo, las determinaciones de área superficial de los materiales fueron calculadas con el método de BET, a partir de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno, las cuales fueron obtenidas con un equipo Quantachrome Autosorb-3B. Previo a la adsorción, las muestras fueron desgasificadas en un vacío de 10^{-5} Torr, a una temperatura de 120°C por un periodo de 10 h para los materiales de TiO_2 , mientras que las muestras de CdS fueron tratadas a 80°C por 18 h.

2.4.3. Análisis térmico

El análisis térmico representa un conjunto de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlada, en una atmósfera controlada, la cual puede ser oxidante, reductora, inerte o en vacío. Dentro de este conjunto de técnicas se encuentra el análisis termogravimétrico y la calorimetría diferencial de barrido.

El análisis termogravimétrico (TGA, por su sigla en inglés) es un método de análisis térmico en la que se miden los cambios en la masa de la muestra en función del aumento de la temperatura con velocidad de calentamiento constante o como una función del tiempo. TGA es comúnmente usada para determinar las características seleccionadas de los materiales que presentan pérdida de masa debido a la descomposición, eliminación de compuestos volátiles, eliminación de humedad, o ganancia de masa debido a la oxidación [63].

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por su sigla en inglés) es una técnica termoanalítica en la cual se mide la diferencia de calor requerida para aumentar la temperatura de la muestra y de una referencia, como una función de la temperatura. Cabe señalar que esta técnica está diseñada para que tanto la muestra como la referencia mantengan la misma temperatura. Gracias a estas características, DSC puede aplicarse en el estudio de transiciones de fase, tales como la fusión, transiciones vítreas o descomposiciones exotérmicas, las cuales implican cambios de energía o cambios de capacidad de calor que pueden ser detectados por DSC con gran sensibilidad. El principio básico de la técnica es que, cuando la muestra experimenta una transformación física habrá un incremento o decremento del flujo de calor en comparación a la referencia para que mantengan la misma temperatura [64].

Los análisis de TGA y DSC de los materiales frescos de TiO_2 , así como los materiales con óxido de grafeno sintetizados *via in situ* se llevaron a cabo en un instrumento STA i 1000, en un intervalo de temperatura de 25 a 600°C, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un flujo de aire de 5 ml/min. Adicional a ello, se realizó el análisis térmico del óxido de grafeno ampliando el intervalo de temperatura hasta 800°C.

2.4.4. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (scanning electron microscopy o SEM) es una técnica que permite la observación de la morfología externa y caracterización de materiales heterogéneos de una escala de micrómetros a nanómetros. Esta técnica consiste en incidir un haz de electrones muy fino sobre la superficie del sólido. Estos electrones viajan en vacío desde la parte superior del microscopio hacia la muestra, pasando por una serie de

lentes y campos electromagnéticos que focalizan el haz de electrones hasta la muestra, dando lugar a las dispersiones elásticas e inelásticas. La dispersión elástica resulta de la deflexión del electrón incidente por el núcleo atómico de la muestra o por los electrones de la capa externa con energía similar. Cabe señalar que, en este tipo de dispersión la pérdida de energía de los electrones incidentes por la colisión es despreciable [65]. En la dispersión inelástica ocurre por medio de interacciones entre los electrones incidentes y los átomos y electrones de la muestra, lo que provoca que parte de la energía del haz incidente sea transferida a la muestra [66].

Posterior a la dispersión de los electrones, algunos tipos de señales obtenidas son los electrones Auger, emisiones de fotones de fluorescencia de rayos X, electrones secundarios, así como electrones retrodispersados, siendo estas dos últimas las que se emplean en la construcción de la imagen [67]. Los electrones retrodispersados proveen información electrónica que permite conocer volumen de interacción y por lo tanto elucidar la topografía de la muestra. En el caso de los electrones secundarios, estos se originan por la ionización de los átomos por el haz primario, y poseen bajas energías entre 3 a 5 eV, por lo que solo pueden escapar de una región dentro de unos pocos nanómetros de la superficie del material. Los electrones secundarios se usan principalmente para dar contraste de la imagen, y permite la visualización de la textura superficial y rugosidad [65].

Para el análisis de las microscopias electrónicas de barrido de los materiales sintetizados se empleó un equipo UHR FEI HELIOS NANOLAB 600, utilizando un voltaje de aceleración de 5 KV y una corriente de 86 pA.

2.4.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, por su sigla en inglés) es una técnica que se emplea en la identificación de los distintos grupos funcionales que componen un material. Esta técnica se basa en que se pueden inducir transiciones vibracionales y rotacionales por medio de radiación infrarroja, puesto que las moléculas tienen niveles energéticos cuantizados (estados vibracionales) asociados con los enlaces que mantienen unida a la molécula. El número de formas en que puede vibrar una molécula depende del número de átomos que la compongan. Sin embargo, para obtener una respuesta

en el espectro infrarrojo, el momento dipolar de la molécula debe de variar durante el movimiento normal generado por la absorción. Esta respuesta es un modo infrarrojo activo [68].

Una vez absorbida la radiación infrarroja, la molécula vibra para liberar dicha energía y pueda regresar a su estado basal. Estas vibraciones se originan por el incremento de la longitud de enlace (estiramiento), o bien por el cambio del ángulo de enlace (flexión). Los diferentes modos vibracionales se presentan en la Figura 2-5.

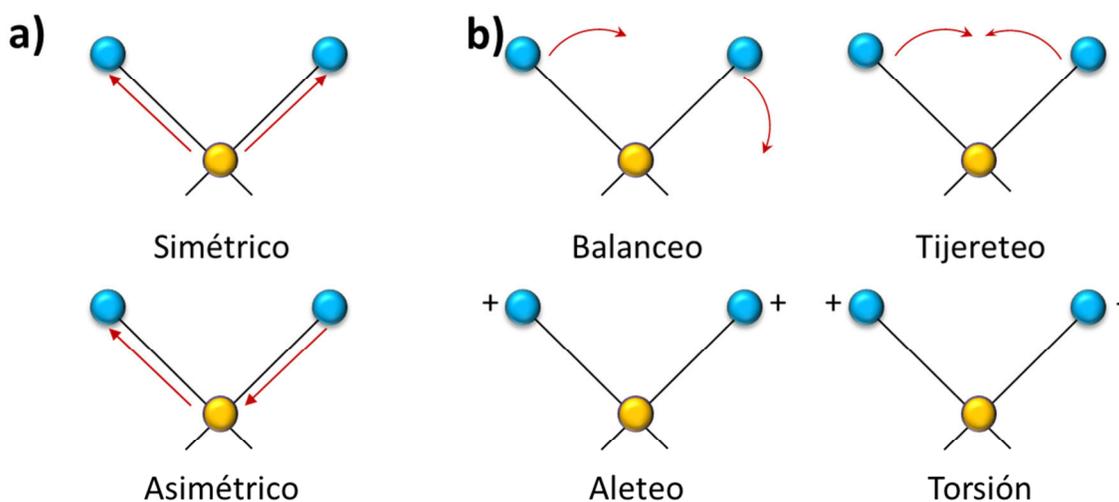


Figura 2-5: Modos vibracionales en FTIR: a) Estiramiento y b) Flexión.

El equipo que se emplea en esta técnica es el espectrómetro infrarrojo con transformada de Fourier, el cual mide todas las longitudes de onda simultáneamente mediante un interferómetro. Este a su vez modula la señal de la fuente de tal manera que puede ser decodificada por la transformada de Fourier. Para coleccionar el espectro de una muestra, primero se obtiene el espectro de fondo aplicando la transformada de Fourier al interferograma de fondo, seguido del espectro de la muestra, y finalmente se calcula la relación del espectro de un solo haz de la muestra contra la del espectro de fondo y se grafica la absorbancia o transmitancia contra la longitud de onda o el número de onda [69].

Para la adquisición de los espectros FTIR se utilizó un espectrómetro IRAffinity, equipado con un módulo de reflexión total atenuada (ATR) marca Shimadzu; todos los espectros fueron colectados con un promedio de 250 mediciones, con resolución de 8 cm^{-1} en un intervalo de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} .

2.4.6. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman, así como la infrarroja, son herramientas que proporcionan información acerca de la estructura y propiedades de la molécula mediante sus transiciones vibracionales [70]. Esta técnica se basa en la interacción de una muestra a la cual se le hace incidir una determinada radiación. Los fotones entrantes interactuarán con las moléculas y, en un pequeño número de casos, perderán parte de su energía en las vibraciones de las moléculas. Los fotones salientes serán dispersados en todas las direcciones y perderán una pequeña cantidad de energía igual a la diferencia en los niveles de energía vibratoria de la molécula [71].

De acuerdo a la mecánica cuántica, las reglas de selección para que una señal del espectro Raman sea activa, la molécula se debe polarizar durante la vibración [72]. Cuando una molécula se coloca en un campo eléctrico de un haz láser, sufre una distorsión ya que los núcleos de los átomos son atraídos hacia el polo negativo, mientras que los electrones hacia el polo positivo. Esta separación de carga genera la creación de un dipolo inducido en la molécula, que a su vez causa la dispersión Raman. Estas dispersiones se clasifican en [73]:

- Dispersión elástica: que ocurre cuando los fotones incidentes y dispersados tienen la misma energía, por lo que la molécula se mantiene en el mismo nivel energético después de que ocurre la dispersión. Este proceso se conoce como dispersión Rayleigh.
- Dispersión inelástica: es también conocida como dispersión Raman, que se describe como una excitación a un estado virtual más bajo en energía que una transición electrónica, seguida de un descenso a un estado vibracional similar al inicial. De acuerdo con la energía del fotón dispersado, el fenómeno puede ser una dispersión Raman Stokes (menor energía) o dispersión Raman Anti-Stokes (mayor energía).

En la Figura 2-6 se representan los distintos tipos de dispersión Raman asociados a los diferentes estados vibracionales de una molécula.

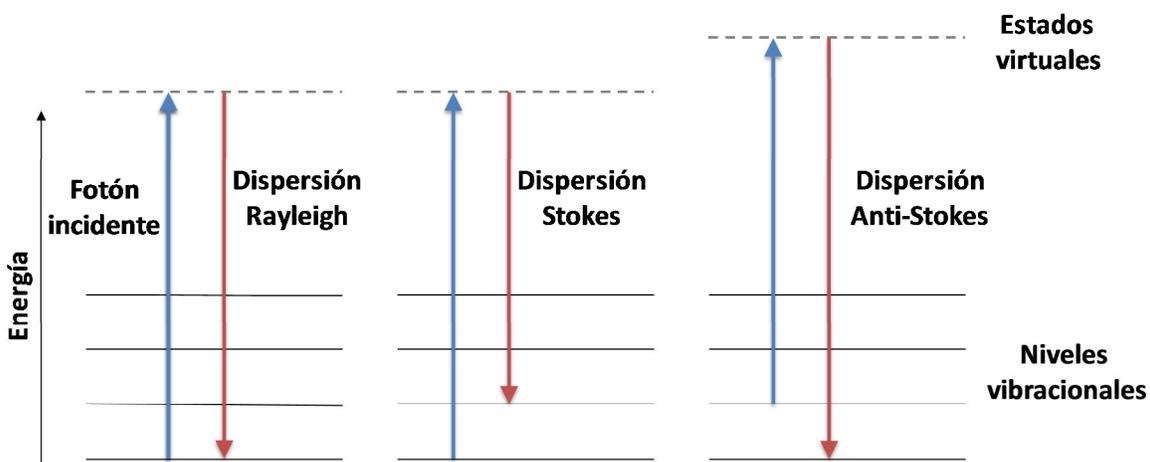


Figura 2-6: Diagrama de niveles de energía en la dispersión Raman.

Los espectros Raman de las muestras se obtuvieron con un Microscopio Confocal Raman Alpha 300R WITec, utilizando un láser de longitud de onda de excitación de 532 nm. La intensidad incidente en la muestra fue ajustada a 2.3 mW, con un tiempo de integración de 5 s.

2.4.7. Espectroscopia UV-Visible con reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

La espectroscopia UV-Vis con reflectancia difusa (DRS UV-Vis, por su sigla en inglés) es una técnica que permite elucidar las propiedades electrónicas de un material, ya que describe el comportamiento electrónico en la estructura de un sólido. Esta técnica se basa en la reflexión de la luz por una muestra en polvo, el cual es de tamaño comparable a la longitud de onda que se hace incidir. La radiación empleada es ultravioleta y visible (200 a 800 nm), la cual posee la energía necesaria para que el material de estudio pueda absorberla y promover las transiciones electrónicas de la banda de valencia hacia la banda de conducción del material, lo que genera como respuesta un incremento en la absorbancia del material a una determinada longitud de onda [74]. Por ello, es posible determinar el valor del ancho de banda prohibida (E_g) mediante métodos ópticos que no dependen de

variaciones de temperatura o incertidumbres de los estados excitados como cuando es determinada por conductividad eléctrica, constantes de Hall o fotoconductividad [75]. Para determinar el E_g se emplea el espectro de reflectancia del material, el cual debe ser corregido mediante la ecuación de Kubelka-Munk:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde R es la reflectancia y F(R) es proporcional al coeficiente de extinción (α). Sin embargo, para un cálculo más preciso del E_g se emplea la función de Kubelka-Munk modificada obtenida al multiplicar la función F(R) por la energía del fotón ($h\nu$), usando el correspondiente coeficiente n asociado a la transición electrónica del material:

$$[F(R) * h\nu]^n \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde n puede tomar valores de 1/2, 3/2, 2 y 3 para transiciones directas permitidas, directas prohibidas, indirectas permitidas e indirectas prohibidas, respectivamente. Los valores obtenidos a partir de la Ecuación 7 se emplean en un gráfico de Tauc, donde se grafican contra la energía del fotón ($h\nu$) en eV. Los cuales son proporcionales a:

$$\alpha(h\nu) \approx B(h\nu - E_g)^n \quad \text{Ecuación 8}$$

Esta ecuación representa la energía del fotón ($h\nu$) es casi igual a la constante de absorción (B) multiplicada por la energía reflejada por el material. Por lo anterior, gráficamente se puede deducir el valor del E_g al considerar que el coeficiente de extinción $\alpha=0$ [75].

En el presente trabajo, los espectros de UV-Vis de reflectancia difusa de los materiales sintetizados fueron colectados en un espectrofotómetro Varian Cary 100 Scan, equipado con una esfera de integración. Se empleó un intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm a temperatura ambiente, utilizando BaSO₄ como sólido de referencia.

2.4.8. Fluorescencia de rayos X (XRF)

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF, por su sigla en inglés) es una técnica analítica no destructiva utilizada para determinar la composición elemental de un material.

La técnica de XRF se basa en el comportamiento de los átomos al interactuar con radiación electromagnética de alta energía (rayos X), por consecuencia estos átomos son excitados y pueden ser ionizados [76]. Si la energía de la radiación ($h\nu$) es suficiente para excitar un electrón que se encuentra en un nivel energético K (ϕ_K), el electrón será expulsado causando que el átomo se vuelva inestable (Figura 2-7a). Este electrón tendrá una energía cinética equivalente a la diferencia entre de la energía de la radiación incidente ($h\nu$) y la energía de unión entre el electrón y el átomo (ϕ_K).

Para que el átomo recupere su estabilidad, llena la vacancia con un electrón que desciende de un orbital superior, libertando el excedente de energía por medio de una emisión de un fotón. La radiación emitida es de menor energía en comparación a la radiación de incidencia de rayos X primaria, y es conocida como fluorescencia [77].

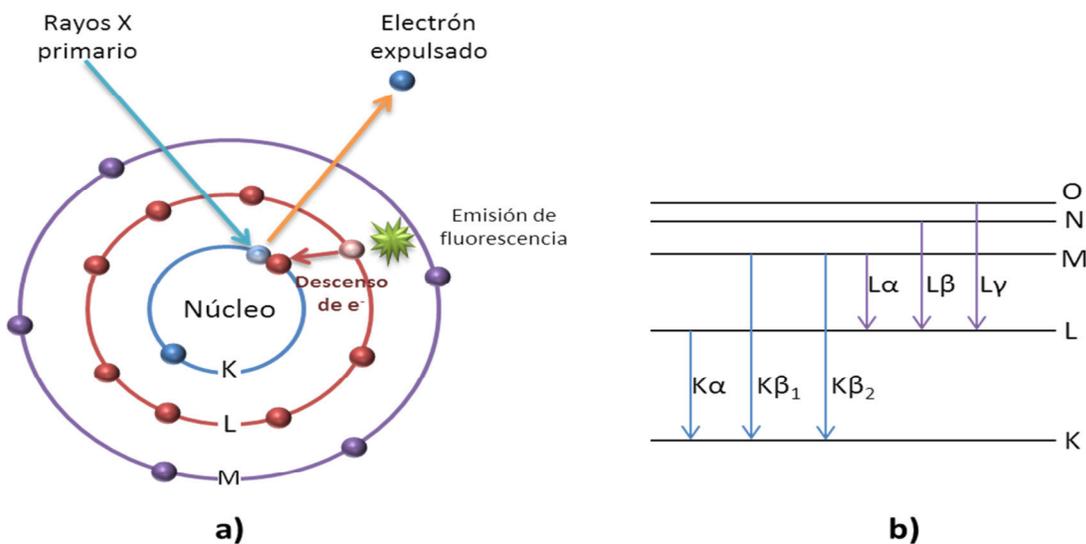


Figura 2-7: a) Proceso de excitación de un electrón por XRF, y b) Procesos de relajación y emisión de fluorescencia de rayos X.

En la Figura 2-7b) se muestran los diferentes modos de relajación por lo que el átomo recupera su estabilidad, que en función de los niveles energéticos inicial y final toman su nombre las emisiones de fluorescencia. Ya que las diferencias entre los diferentes capas de electrones son fijas y conocidas, la radiación emitida siempre tiene una energía característica, por lo que los rayos X de fluorescencia resultantes pueden ser usados para detectar la abundancia de los elementos presentes en una determinada muestra [77].

La espectroscopia XRF fue empleada para determinar el contenido real del metal depositado en los catalizadores sintetizados. Para la adquisición de los espectros se empleó un espectrómetro de fluorescencia de rayos X JSX-1000S, con ánodo de rodio. El haz de rayos X se generó empleando un voltaje de 30 KV, y fue colimado con una apertura de 9 mm. El tiempo de adquisición de datos fue de 60 s con una tasa de 57753 conteos/s.

2.5. Evaluación de la actividad fotocatalítica para la producción de hidrógeno

La actividad fotocatalítica fue evaluada en un cromatógrafo de gases Shimadzu GC-8 con un detector de conductividad térmica (TCD) utilizando una columna de Shincarbon embalado (2m de longitud, 1 mm ID y 2.5 mm OD). Para las determinaciones de producción de hidrógeno de los materiales de TiO_2 , se utilizó un fotorreactor con una suspensión de 50 mg de fotocatalizador, en una mezcla agua/metanol (1:1 volumen); utilizando como fuente de radiación una lámpara de mercurio con una longitud de onda de 254 nm. Por otra parte, para la determinación de producción de hidrógeno de los materiales de CdS, se emplearon 20 mg del fotocatalizador a evaluar, utilizando como molécula de sacrificio etanol, y la fuente de radiación fue un arreglo de 4 lámparas de LED con potencia total de 12 W con emisión de 450 nm.

Capítulo 3: Resultados y discusión

3. Resultados y discusión

3.1. Materiales de TiO₂ modificados con GO

3.1.1. Difracción de rayos X (XRD)

En la Figura 3-1 se muestra el patrón de difracción del óxido de grafeno comercial empleado para la modificación de los semiconductores. El material presenta el pico característico de del óxido de grafeno a 11.65° correspondiente al plano (001), así como un pequeño hombro cercano a 24.5° que es asociado a la señal del GO reducido (rGO) [78, 79]. Cabe mencionar que cuando el GO se somete a un proceso de reducción para eliminar los grupos funcionales que se encuentran en la superficie, se incrementa la señal en 24.5° mientras que la señal del GO disminuye [80].

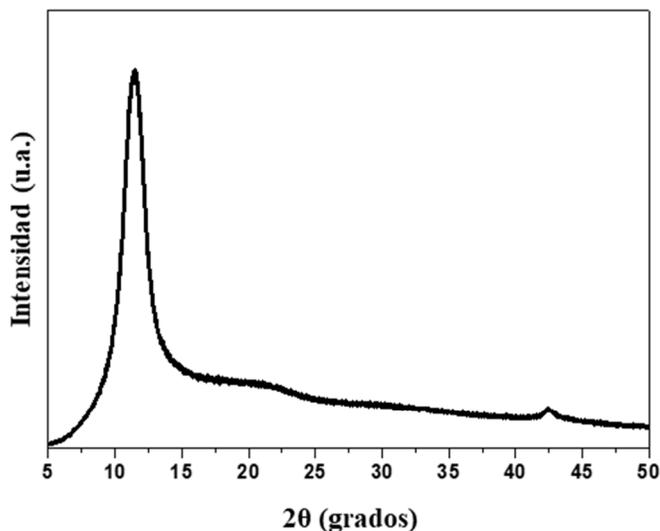


Figura 3-1: Patrón de difracción del óxido de grafeno.

En la Figura 3-2a) se muestran los patrones de difracción del TiO₂ puro, así como de los materiales modificados con GO in situ y calcinados a 500°C, mientras que en la Figura 3-2b) se presentan los materiales sintetizados con GO por fotodepósito. Estos materiales presentan picos a ángulos 2θ= 25.4, 37.9, 48.3, 54.4, 55.4, 62.9, 69.0, 70.7, 75.4, los cuales fueron indexados a los planos cristalinos (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116),

(220) y (215), respectivamente de la fase anatasa (JCPDS No. 21-1272) [36, 81]. Sin embargo, no se observan los picos de difracción correspondientes al GO en 11.65° o al rGO en 24.5° [78], lo cual puede ser atribuido posiblemente a las bajas concentraciones de GO evaluadas, y también al posible traslape con el pico correspondiente al plano (101) de la fase anatasa, mismo que ha sido reportado previamente [82-84].

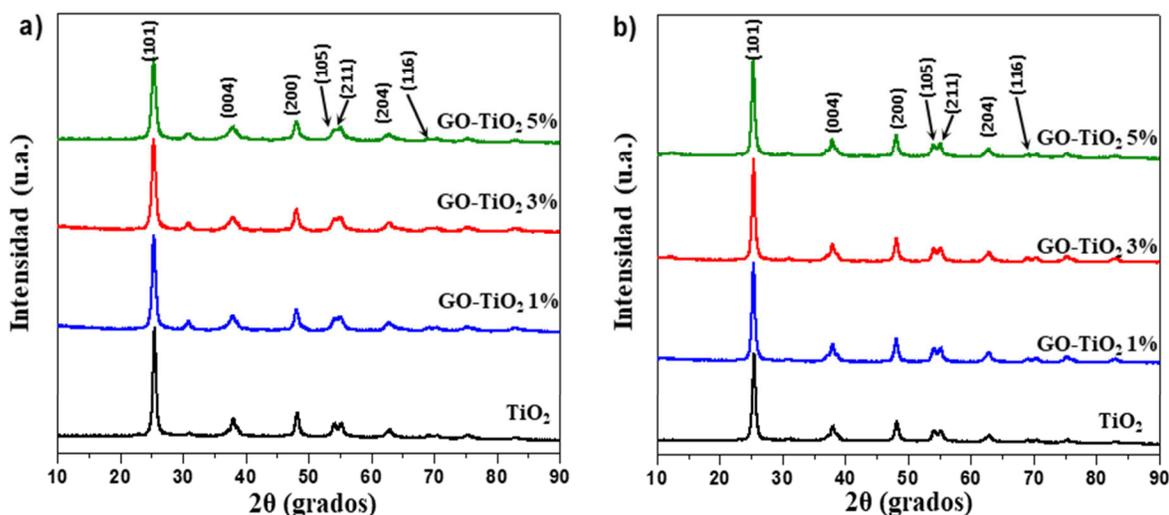


Figura 3-2: Patrones de difracción de rayos X de los materiales de TiO_2 modificados con GO por método: a) In situ, y b) Fotodepósito.

Para los difractogramas del material modificado vía fotodepósito (Figura 3-2b) no se observa un cambio aparente en la estructura cristalina del TiO_2 al modificarse con GO con los diferentes contenidos evaluados. Sin embargo, para los materiales sintetizados con GO por el método Sol-Gel (in situ) existe un incremento en el ancho de la altura media (FWHM) del pico (101), así como una disminución en la intensidad, que se puede atribuir a que el TiO_2 crece sobre las láminas del GO, lo que conlleva a una pequeña modificación de la estructura cristalina de la anatasa. En la Figura 3-3 se muestra una ampliación del plano referido anteriormente, en el cual se aprecia un desplazamiento del pico (101), que sugiere el cambio de la estructura cristalina en comparación del TiO_2 puro.

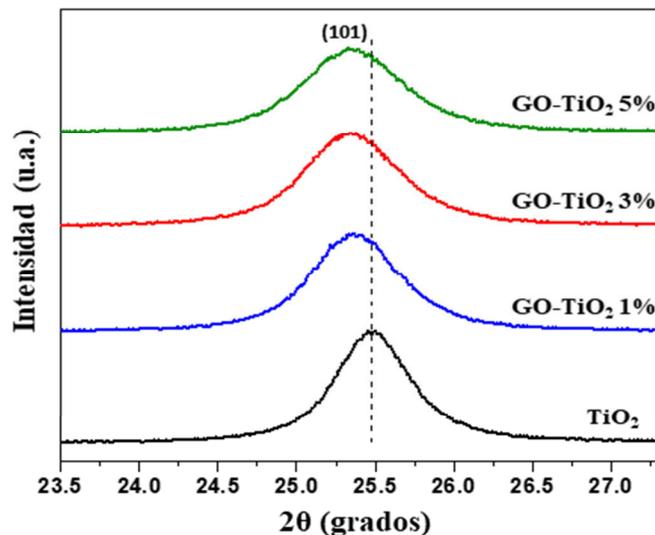


Figura 3-3: Ampliación del plano (101) de los materiales GO-TiO₂ modificados in situ.

Tabla 1: Parámetros estructurales de los materiales de modificados con GO in situ (GO-TiO₂) y fotodepósito (GO/TiO₂).

Catalizador	Parámetros de red (Å)		Volumen de celda (Å ³)	2θ	d _{hkl} (Å)	Tamaño de cristalito (nm)
	a=b	c				
TiO ₂	3.765	9.487	136.3	25.4	3.50	16.05
				48.3	1.88	15.17
In situ						
GO-TiO ₂ 1%	3.776	9.495	136.3	25.4	3.51	13.96
				48.2	1.89	13.21
GO-TiO ₂ 3%	3.782	9.470	136.25	25.3	3.51	12.83
				48.1	1.89	12.53
GO-TiO ₂ 5%	3.781	9.505	136.3	25.3	3.51	12.02
				48.1	1.89	12.15
Fotodepósito						
GO/TiO ₂ 1%	3.773	9.496	136.3	25.4	3.51	16.45
				48.2	1.89	14.86
GO/TiO ₂ 3%	3.779	9.472	136.25	25.4	3.51	17.06
				48.1	1.89	15.23
GO/TiO ₂ 5%	3.765	9.487	136.3	25.4	3.51	16.36
				48.1	1.89	14.56

A partir de los difractogramas, se obtuvieron los parámetros de la estructura tetragonal del sistema cristalino de la fase anatasa, los cuales se presentan en la Tabla 1. Además, el tamaño de cristalito fue calculado para los picos de mayor intensidad correspondientes a los planos (101) y (200), usando la ecuación de Scherrer (Ecuación 4). Para los materiales

modificados vía fotodepósito, los parámetros de red son cercanos a los del TiO_2 ; a diferencia de los materiales modificados por la metodología in situ, donde son notables las distorsiones en la red cristalina; y que, a su vez, el GO inhibe el crecimiento en el tamaño del cristalito del TiO_2 .

En cuanto a los materiales GO-TiO_2 con partículas de Ni (Ni/GO-TiO_2), los patrones de difracción se muestran en la Figura 3-4. En ellos se observa que todos los materiales conservan los picos característicos de la fase anatasa. Por otra parte, ninguno de los materiales muestra ningún pico que indique la presencia de Ni o NiO, lo que puede deberse al bajo contenido del metal en el fotocatalizador.

Con relación a los parámetros estructurales de los materiales con Ni, fueron determinados a partir de sus difractogramas y se resumen en la Tabla 2. Al comparar dichos parámetros, se observan valores similares a los materiales de GO-TiO_2 , lo que sugiere que el metal no se encuentra dentro de la red cristalina, si no en la superficie del material. Además, fue calculado el tamaño de cristalito de los materiales con fotodepósito de partículas de níquel, y los resultados no presentan grandes cambios en comparación al material sin metal.

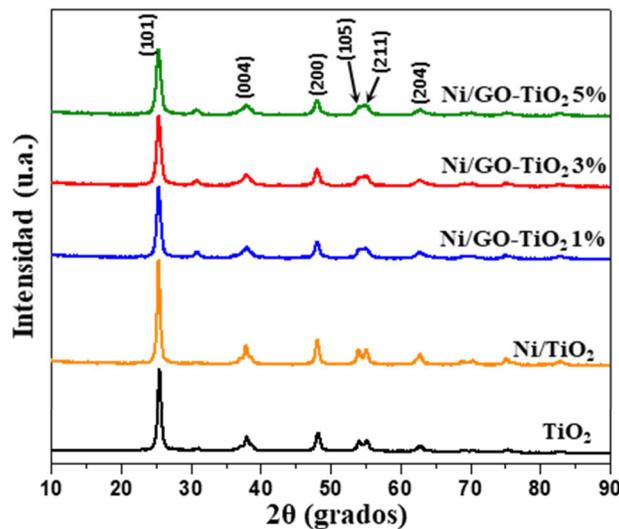


Figura 3-4: Patrones de difracción de los materiales Ni/GO-TiO_2 .

Tabla 2: Parámetros estructurales de los materiales de GO-TiO₂ con partículas de Ni.

Catalizador	Parámetros de red (Å)		Volumen de la celda (Å ³)	2θ	d _{hkl} (Å)	Tamaño de cristalito (nm)
	a=b	c				
Ni/TiO ₂	3.779	9.487	136.3	25.35	3.51	18.92
				48.11	1.89	17.13
Ni/GO-TiO ₂ 1%	3.779	9.483	136.3	25.35	3.51	13.55
				48.12	1.89	12.60
Ni/GO-TiO ₂ 3%	3.779	9.458	136.3	25.36	3.51	12.82
				48.11	1.89	11.96
Ni/GO-TiO ₂ 5%	3.779	9.488	136.25	25.35	3.51	12.39
				48.12	1.89	12.57

3.1.2. Isotermas de adsorción de N₂

En la Figura 3-5 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales de TiO₂ modificados con GO, las cuales corresponden a isotermas de adsorción tipo IVa, característicos de materiales mesoporosos y presentan un ciclo de histéresis tipo H1, que indican que los materiales tienen partículas cruzadas por canales cilíndricos y una distribución uniforme [61].

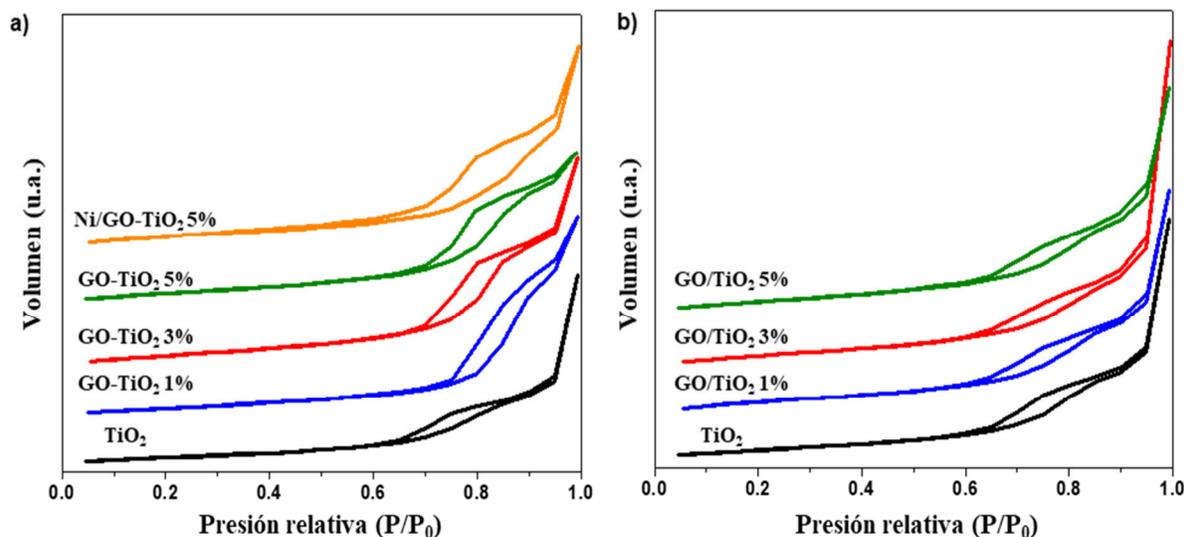


Figura 3-5: Isotermas de adsorción de N₂ de los materiales a) GO-TiO₂, y b) GO/TiO₂.

A partir de las isotermas de adsorción de N₂ se determinaron con la ecuación de BET los valores del área superficial de los materiales, los cuales se resumen en la Tabla 3. Los

valores obtenidos muestran que el área de los fotocatalizador se ve afectada por el método de modificación con GO. Para los materiales sintetizados vía fotodepósito, el área incrementa al aumentar el contenido de GO, mientras que para las muestras preparadas vía in situ presentan áreas mayores a contenidos menores de GO, siendo el contenido de 1% donde se presenta la mayor área de 132 m²/g. Por otra parte, se analizó la muestra de GO-TiO₂ al 5% con partículas de Ni, presentando una isoterma de adsorción de N₂ de comportamiento similar al material sin metal y el área superficial sin un cambio significativo, lo que sugiere que al depositar el metal no se altera la estructura del catalizador, ya que las partículas se distribuyen sobre la superficie.

Tabla 3: Área superficial de los materiales GO-TiO₂ y GO/TiO₂.

Fotocatalizador	Área superficial (m ² /g)
TiO ₂	62
In situ	
GO-TiO ₂ 1%	132
GO-TiO ₂ 3%	101
GO-TiO ₂ 5%	94
Ni/GO-TiO ₂ 5%	96
Fotodepósito	
GO/TiO ₂ 1%	73
GO/TiO ₂ 3%	76
GO/TiO ₂ 5%	81

3.1.3. Análisis térmico

En la Figura 3-6 se presenta el análisis térmico (TGA /DSC) del GO comercial empleado en la síntesis de los materiales, el cual se realizó en flujo de aire. En esta se puede observar que el GO presenta 3 regiones de pérdida de masa. La primera se sitúa de 50 a 100°C, la cual corresponde a la evaporación de agua presente en la muestra (7%); la segunda región abarca hasta los 470°C y se debe a la eliminación de los grupos funcionales oxigenados incluyendo grupos hidroxilo, carboxilo y epoxi (~33%), que se encontraban en la superficie de las láminas de GO [85]. Finalmente, la región que comprende hasta los 570°C existe una pérdida del 55% de la masa, la cual se atribuye a la descomposición del esqueleto carbónico del GO [86-88]. Por otra parte, el análisis de DSC se pueden apreciar un pico endotérmico por debajo de 100°C que corresponde a la eliminación del agua presente en la superficie, así como dos picos exotérmicos que se pueden apreciar aproximadamente a 200°C y a

550°C; el primer pico exotérmico corresponden a la eliminación de los grupos funcionales oxigenados e implica la reducción del GO (formación de rGO) [89], mientras que el segundo pico se atribuye a la descomposición de las láminas del GO.

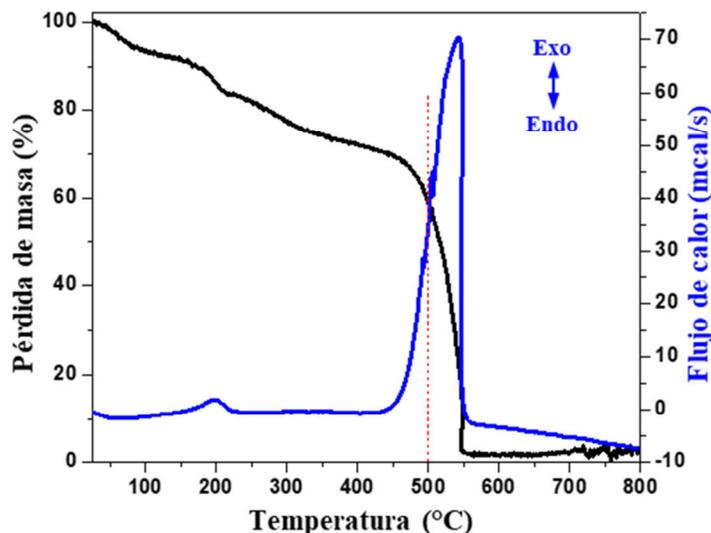


Figura 3-6: Análisis térmico (TGA/DSC) del óxido de grafeno.

En la Figura 3-7a) se muestran los termogramas del TiO_2 , así como de los materiales funcionalizados con GO vía in situ. En cuanto al material puro, se pueden apreciar tres zonas de pérdidas de masa. La primera zona comprende por debajo de los 120°C , en la cual se aprecia una disminución del 4% de masa, la cual se asocia a la evaporación del agua fisisorbida en la superficie de las partículas del TiO_2 y el butanol. La segunda zona comprende entre 120 a 230°C , en la cual se observa una pérdida alrededor del 2.5% que se relaciona a la remoción de grupos hidroxilo [90, 91]. La tercera zona se ubica entre 230 a 450°C , en la que se aprecia una pérdida de masa del 3.5% que se atribuye a la descomposición de compuestos orgánicos provenientes de los precursores empleados en la síntesis [90]. Para los materiales de TiO_2 con GO se observa que presentan las mismas tres zonas de pérdidas de masa. Cabe señalar que se observa una relación entre el contenido del GO con la pérdida de masa, ya que para el contenido de 1% de GO presenta una disminución del 12% en masa, mientras que con el contenido del 5% de GO únicamente disminuye a 6% en masa, por lo que el GO brinda mayor estabilidad térmica.

En el análisis DSC de los materiales de TiO_2 , así como los modificados con GO, se muestran en la Figura 3-7b). Para el TiO_2 se observa un pico endotérmico cercano a los 100°C , que corresponde a la evaporación del agua. Además, un pico exotérmico se presenta alrededor de 230°C , asociado a la segunda zona de pérdida de masa, mientras que un segundo pico exotérmico aproximadamente a 400°C se atribuye a la cristalización de la fase anatasa [92]. En cuanto a los materiales con GO, presentan un pico exotérmico adicional a los asociados al TiO_2 , el cual se debe a la descomposición de la estructura de las láminas del GO. Sin embargo, la presencia del GO reducido aumenta la conductividad térmica, por lo que los picos exotérmicos aparece a una temperatura más baja [93]. Estas diferencias de temperaturas se asocian a la cantidad de GO presente en la muestra, ya que a mayor contenido se observan mayores corrimientos de los picos hacia temperaturas menores.

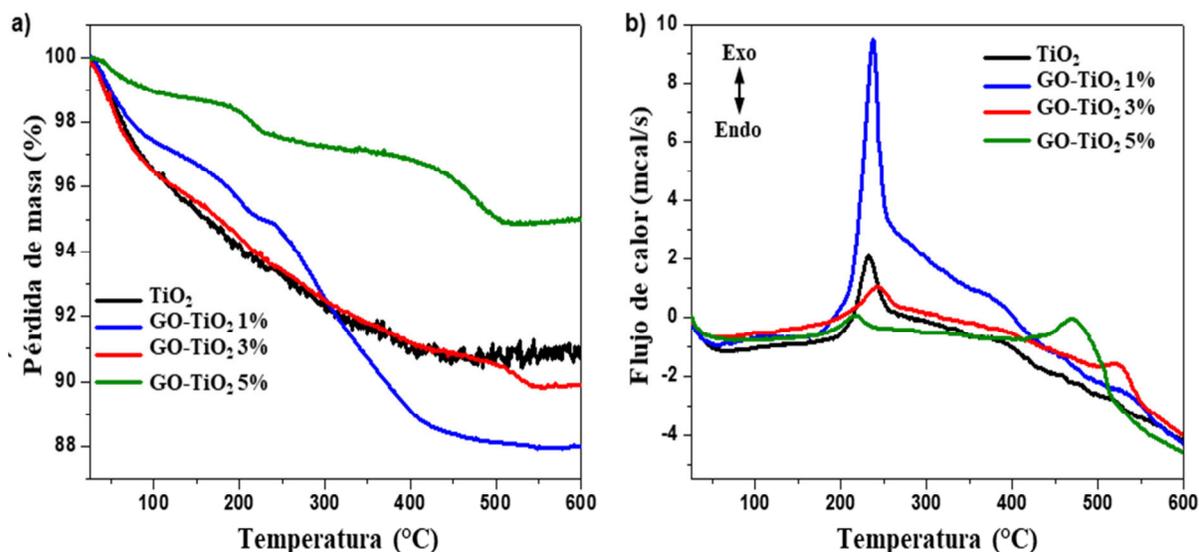


Figura 3-7: a) Análisis termogravimétrico (TGA), y b) calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los materiales frescos de TiO_2 modificado con GO vía in situ.

3.1.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental

Las imágenes de los materiales de TiO_2 y modificados con GO se obtuvieron por SEM y se muestran en la Figura 3-8. En el caso del TiO_2 posterior a ser calcinado a 500°C muestra la formación de aglomerados bien definidos con tamaños inferiores a los 20 nm. Estos tamaños de partículas son comparables con los valores del tamaño de cristalito calculados a

partir de XRD, por lo que se infiere que las partículas poseen mayormente el plano cristalino 101. Por otra parte, en la Figura 3-8b), se observa que para el material GO-TiO₂ al 5% en peso, las láminas de GO no se destruyen por el proceso de calcinación a 500°C y las partes expuestas del GO muestran pequeñas arrugas en las láminas, y sugiere que las láminas de GO tienden a recuperar su forma plana. Además, se puede apreciar que las láminas poseen una longitud de casi 6 μm, y que durante la síntesis por método sol-gel (in situ), las láminas sirven como medio sobre el cual crece el TiO₂. Cabe señalar que, en el método in situ, existe un crecimiento cristalino de TiO₂ sobre la lámina de GO, por lo que se puede aumentar el contacto con las láminas, favoreciendo la formación de una heterounión entre ambos materiales que conllevaría a una mejor separación de cargas durante la reacción fotocatalítica.

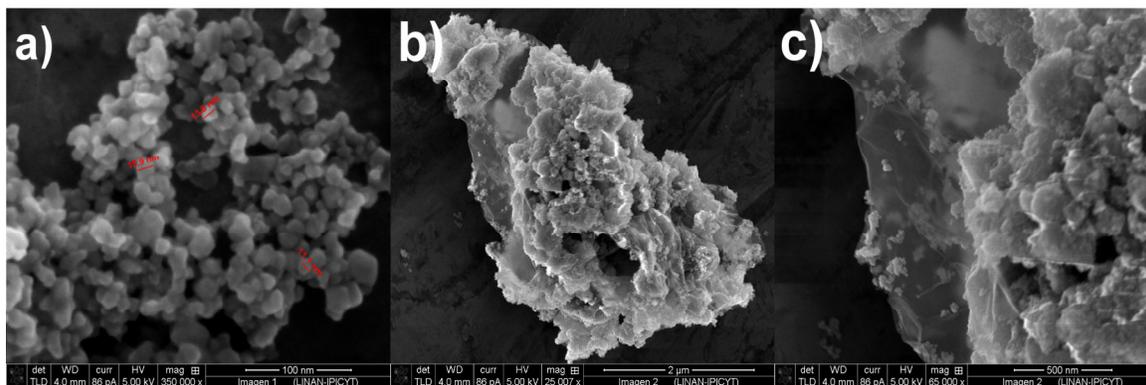


Figura 3-8: Imágenes SEM de a) TiO₂, b) GO-TiO₂ 5%, c) Amplificación de GO-TiO₂ 5%.

Mediante energía dispersiva de rayos X (EDS, por su sigla en inglés) se cuantificó la composición de los materiales. Sin embargo, por la resolución del equipo no fue posible cuantificar el níquel fotodepositado, por lo que se optó realizar la medición del metal por fluorescencia de rayos X. Los resultados obtenidos por ambas técnicas se resumen en la Tabla 4.

De acuerdo con los valores obtenidos, el contenido de carbono es similar a los valores teóricos para los materiales preparados por vía in situ, pero en contraste los materiales modificados por vía fotodepósito muestran valores superiores a los esperados, que puede atribuirse a que el TiO₂ no se recuperó por completo durante la centrifugación. En cuanto al contenido real de níquel en las muestras de GO-TiO₂, si bien el contenido es superior al

esperado, los valores son similares entre ellos y pueden ser comparables para evaluar el efecto del metal en la muestra.

Tabla 4: Análisis elemental por EDS (para Carbono) y XRF (para Níquel) de los materiales modificados de TiO₂.

Fotocatalizador	Contenido (% en peso)	
	C	Ni
In situ		
GO-TiO ₂ 1%	1.08	
GO-TiO ₂ 3%	3.87	
GO-TiO ₂ 5%	5.32	
Ni/TiO ₂		0.99
Ni/GO-TiO ₂ 1%		0.98
Ni/GO-TiO ₂ 3%		0.86
Ni/GO-TiO ₂ 5%		0.83
Fotodepósito		
GO/TiO ₂ 1%	3.48	
GO/TiO ₂ 3%	5.06	
GO/TiO ₂ 5%	5.71	

3.1.5. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3-9 se muestra el espectro FTIR del GO previo a la síntesis de los materiales de GO-TiO₂. En el espectro se observan bandas de absorción que corresponden a los diferentes grupos funcionales adheridos en las láminas de grafeno y que le confieren su carácter de óxido. Las bandas de absorción situadas a 1724 y 1030 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de estiramiento del grupo C=O y C-O del grupo COOH, respectivamente [94, 95], mientras que la banda situada entre 1420 cm⁻¹ y 1395 cm⁻¹ se atribuye a la vibración de flexión del enlace O-H del mismo grupo [96, 97]. Así mismo, el pico centrado a 1250 cm⁻¹ corresponde a la vibración de modo del estiramiento C-O-C correspondiente al grupo epoxi. Por otra parte, se ha reportado que la banda que corresponden al estiramiento del enlace C=C en el anillo aromático del GO se sitúa aproximadamente a 1626 [98]. Sin embargo, en el espectro se observa que esta banda presenta un desplazamiento hacia 1581 cm⁻¹, que se atribuye a la vibración de la estructura de las hojas de grafeno. [96, 99-102]. Finalmente, los picos situados en el intervalo de 600 a 800 cm⁻¹ corresponden a los enlaces =C-H [95].

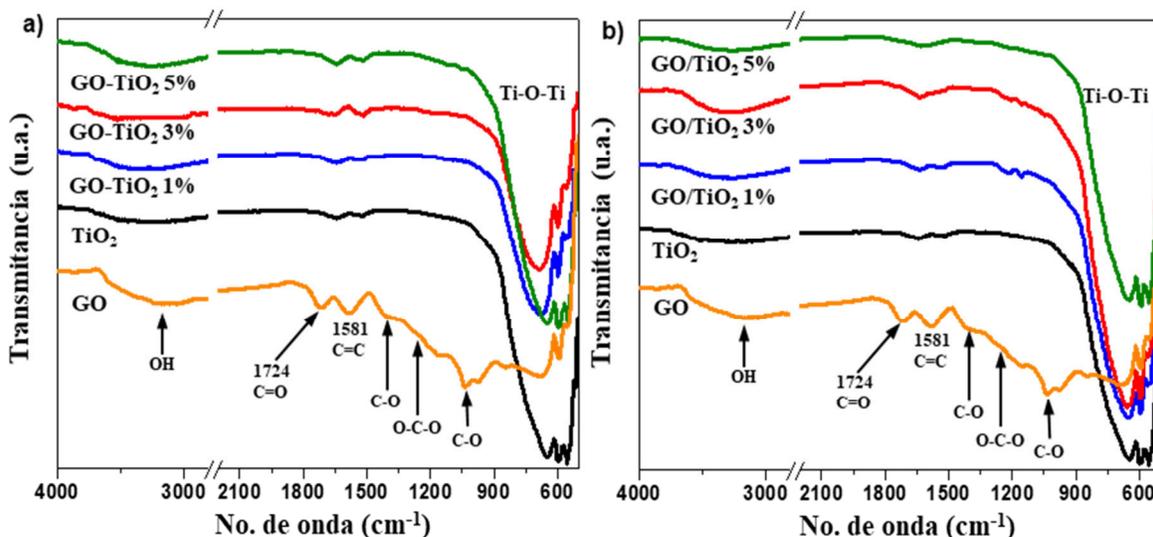


Figura 3-9: Espectros FTIR de los materiales de TiO_2 modificados con GO vía a) in situ (GO-TiO_2), y b) fotodepósito (GO/TiO_2).

Por otra parte, en la Figura 3-9a) y b) se presentan los espectros FTIR del TiO_2 , así como los materiales modificados con GO vía in situ y fotodepósito, respectivamente. Para el espectro FTIR del TiO_2 puro se puede apreciar una banda a frecuencias inferiores a 1000 cm^{-1} , atribuidas a las vibraciones de estiramiento de los enlaces Ti-O-Ti [103]. Por otra parte, las bandas centradas en 3433 y 1671 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento y flexión del O-H respectivamente, que se puede atribuir al agua adsorbida en la muestra [103, 104]. Para los materiales con GO se observa la presencia de las bandas asociadas a la vibración de estiramiento de C=C de las láminas aproximadamente a 1628 cm^{-1} . En ambos casos se observa una disminución de las señales que corresponde a los grupos funcionales que contienen oxígeno, pero en los materiales de GO/TiO_2 aún se observan pequeñas bandas en 1030 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} , que corresponden a estiramientos de los enlaces C-O y C-O-C de grupos funcionales presentes en el GO. Debido a que las señales de los grupos funcionales son pequeñas e incluso no aparecen en el resto de los espectros, indican que el GO fue parcialmente reducido [83].

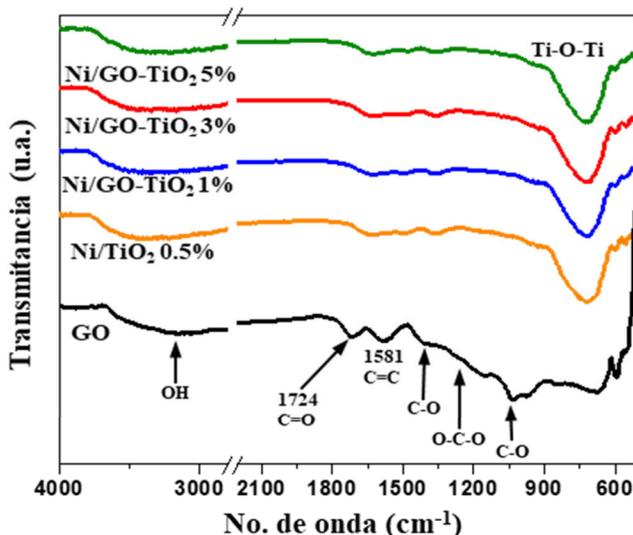


Figura 3-10: Espectros FTIR de los materiales de GO-TiO₂ con partículas de Ni.

En la Figura 3-10 se presentan los espectros FTIR de los materiales con GO-TiO₂ con partículas de Ni. Los espectros muestran las bandas representativas del TiO₂, así como a las señales del agua adsorbida en la muestra. Cabe señalar que la banda del C=C del GO se visualiza en la región de 1628 cm⁻¹, pero existe una disminución en las bandas que corresponden a los grupos funcionales que contienen oxígeno, lo cual se puede atribuir a que se irradia con luz UV, la cual genera los pares electrón-hueco en el TiO₂, que pueden reducir el metal o transferirse a las láminas de GO, induciendo cambios de hibridación sp² a sp³ de los átomos de carbono y por consiguiente eliminar los grupos funcionales de oxígeno que conducen a la obtención de óxido de grafeno parcialmente reducido.

3.1.6. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una de las herramientas más utilizadas para la caracterización de materiales derivados del grafeno, debido a que proporciona información para elucidar el grado de oxidación o reducción de las láminas de grafeno. En la Figura 3-11 se muestra el espectro Raman del GO utilizado para la síntesis de los materiales. Este presenta dos bandas situadas a 1350 y 1580 cm⁻¹ que corresponden a las bandas D y G, respectivamente, que comúnmente se reportan para materiales de grafeno [83, 105]. La banda G es característica de todos los compuestos de carbono que presentan hibridación sp², debidas al movimiento de estiramiento en el plano del enlace C=C. En cambio, la banda D sugiere la

presencia de defectos y por ende una estructura con hibridación sp^3 , lo que conlleva a la ruptura de la red hexagonal simétrica del grafeno por defectos estructurales internos y que corresponden a los grupos funcionales COOH y C-O-C del óxido de grafeno [83, 94, 106]. Además la presencia de las bandas a 2700 y 2912 cm^{-1} que son características de segundo orden de las bandas D y G, y que son conocidas como banda 2D y D+G, las cuales indican la formación de algunas pocas láminas de óxido de grafeno reducido (rGO) [46, 83].

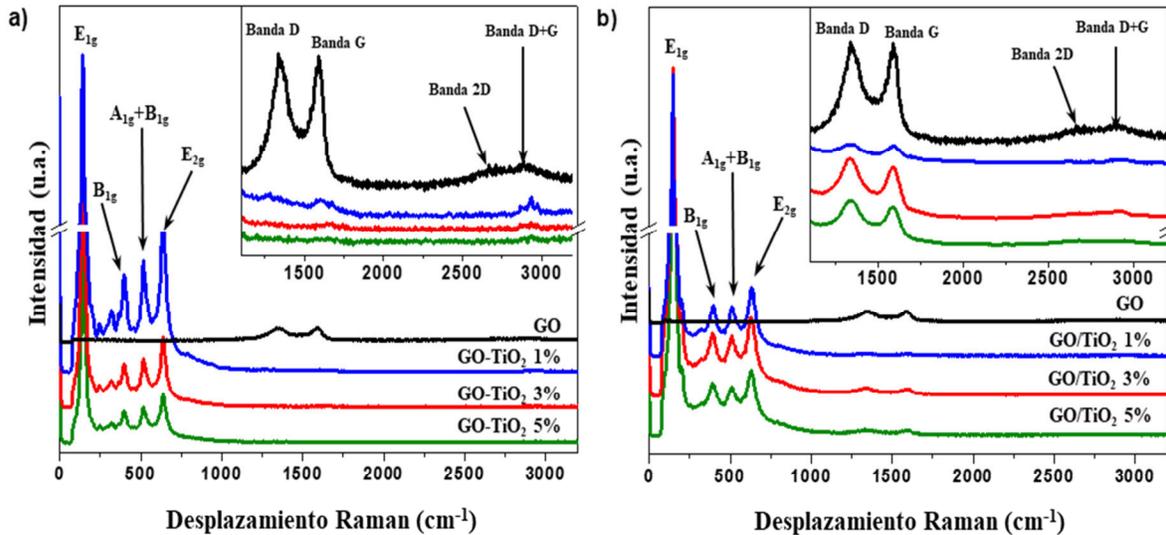


Figura 3-11: Espectros Raman de los materiales a) GO-TiO₂, y b) GO/TiO₂.

En la Figura 3-11a) se muestran los espectros Raman de los materiales de TiO₂ y GO sintetizados in situ, en los que se aprecia las señales características de la anatasa, con bandas localizadas a 144 , 397 , 517 y 638 cm^{-1} que corresponden a los modos E_{1g} , B_{1g} , $A_{1g}+B_{1g}$ y E_{2g} , respectivamente [36, 84, 107]. En la ampliación del gráfico se puede observar que las señales correspondientes al GO en los materiales GO-TiO₂ son débiles, lo cual puede deberse a que las láminas están cubiertas por el TiO₂, como se mostró en la Figura 3-8. Sin embargo, para la muestra de GO-TiO₂ al 5% se puede observar que las bandas de segundo orden están presentes, lo que indica que parte del óxido de grafeno fue reducido durante el proceso de la síntesis y la etapa de calcinación, tal como se mostró con el análisis termogravimétrico. Por otra parte, los materiales preparados por fotodeposición (Figura 3-11b), las bandas D y G son más intensas en comparación de los materiales sintetizados vía in situ, ya que en estos materiales parte de las láminas de GO se encuentran

expuestas y el TiO_2 se encuentra más disperso. Por tal motivo, se puede inferir que el GO se encuentra parcialmente reducido debido al efecto de la radiación ultravioleta al que fue expuesto durante el fotodepósito. Para elucidar la reducción del GO a rGO, se emplea la relación de la intensidad de la banda D y la banda G (I_D/I_G) como un parámetro que muestra el desorden de los materiales de carbono originados por los defectos asociados a las vacancias, límites de las láminas de GO y carbón amorfo. Cuando los valores son ~ 1 , se considera que el material contiene rGO con una densidad relativamente baja de defectos estructurales [83, 108]. En la Tabla 5 se muestran los valores determinados para la relación de las intensidades de la banda D y G, calculados a partir de los espectros Raman de los materiales, así como del GO puro.

Para los materiales sintetizados vía in situ, el pico de la banda D se vuelve más débil, por lo que la relación de intensidades es menor que 1, esto puede atribuirse a que al someterse al proceso de calcinación elimina parte de los grupos funcionales con oxígeno, obteniendo láminas de GO parcialmente reducidas. Cabe señalar que los materiales preparados vía in situ son de coloración gris, y posterior al proceso de calcinación se obtienen materiales de color blanco.

Tabla 5: Relación de intensidades de las bandas D y G del espectro Raman.

Fotocatalizador	I_D/I_G
GO (Aldrich)	1.25
In situ	
GO-TiO ₂ 1%	0.67
GO-TiO ₂ 3%	0.38
GO-TiO ₂ 5%	0.70
Fotodepósito	
GO/TiO ₂ 1%	0.98
GO/TiO ₂ 3%	1.34
GO/TiO ₂ 5%	1.27

3.1.7. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

En la Figura 3-12 se muestran los espectros de absorción UV-Vis de la evaluación de las propiedades ópticas de los materiales de TiO_2 modificados con GO por ambos métodos. Se puede apreciar que todos los materiales presentan una banda de absorción aproximadamente a 320 nm, correspondiente a la absorción característica del TiO_2 [36, 109]. En la Figura 3-12a) se observa que los materiales modificados vía in situ con GO, presentan absorción de forma similar al material puro, lo cual se debe a que al ser calcinados a 500°C las láminas de GO eliminan los grupos funcionales de oxígeno y cambia su configuración electrónica que no modifica la absorción del TiO_2 . Para los materiales preparados por fotodepósito (Figura 3-12c), presentan absorción en la región visible y se correlaciona con el contenido de GO en el material, observando la mayor absorción en la región visible para el material con contenido del 5%. De manera similar, se obtuvieron los espectros de absorción UV-Vis de los materiales con partículas de níquel, los cuales se presentan en la Figura 3-12e). En los espectros se observa que al agregar níquel provoca que los materiales presenten una pequeña absorción alrededor de 530 nm, pero el borde de absorción del TiO_2 permanece inalterable.

Para el cálculo del ancho de banda prohibida (E_g) se realizó la corrección de los datos mediante una modificación a la función de Kubelka-Munk, obtenida multiplicando la función $F(R)$ por $h\nu$, elevando a la potencia n , donde n corresponde a la transición electrónica del semiconductor [75]. De acuerdo a reportes previos, el TiO_2 es un semiconductor tipo n con transiciones indirectas permitidas, por lo que se empleó $n=2$ [75].

En la Figura 3-12b), d) y f) se muestran las correcciones a los espectros UV-Vis de los materiales con GO preparados vía in situ, por fotodepósito y con partículas de níquel, respectivamente. En la Tabla 6 se presentan los valores del E_g de los diferentes materiales obtenidos por la extrapolación de la pendiente en las gráficas de $Tauc$. Los resultados obtenidos no muestran diferencias significativas en el ancho de banda prohibida al agregar el GO o al tener partículas metálicas en comparación al TiO_2 puro.

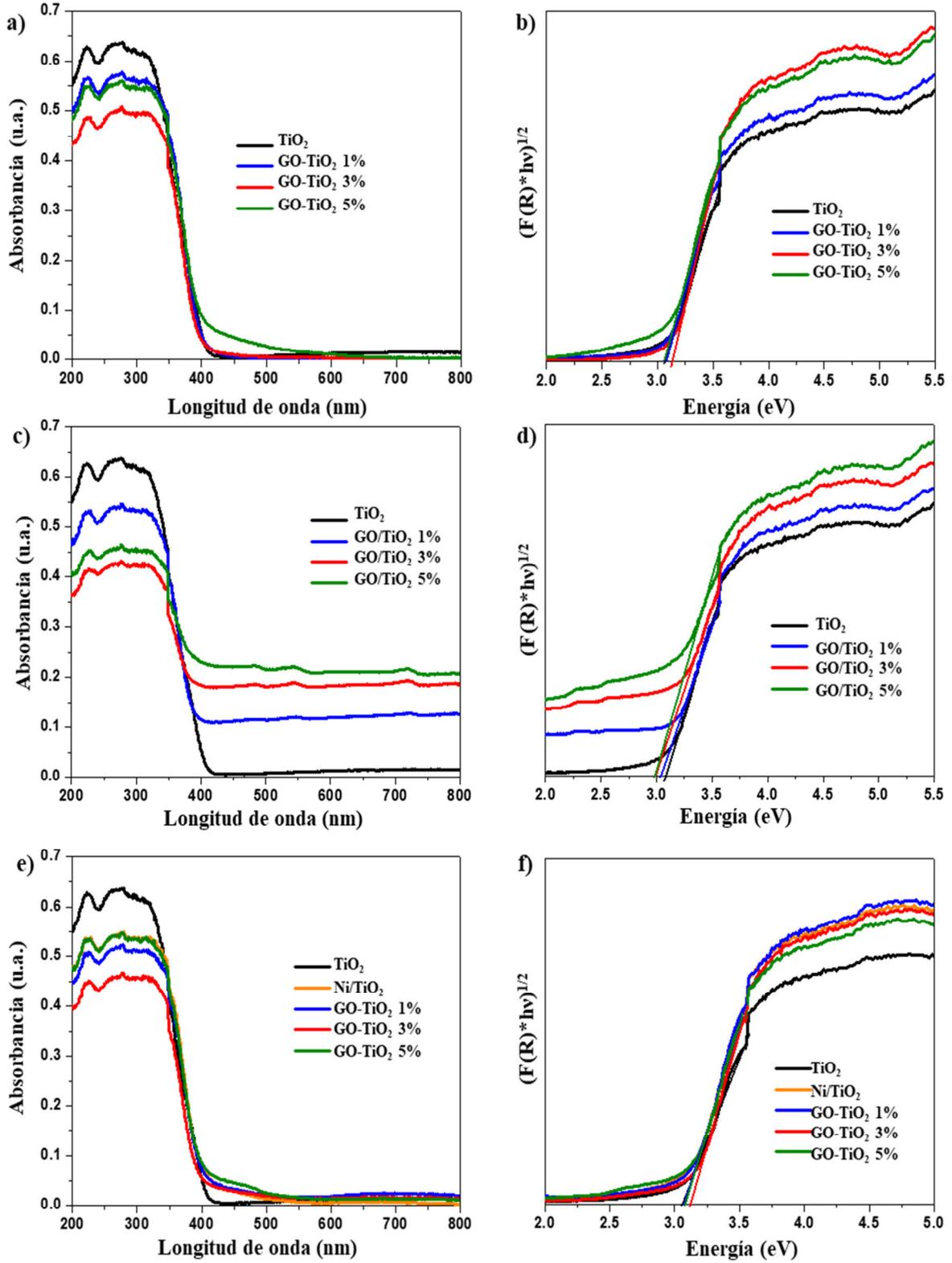


Figura 3-12: Espectros de absorción UV-Vis y gráficas de Tauc para la determinación del E_g de los materiales: a) y b) GO-TiO₂ (in situ), c) y d) GO/TiO₂ (fotodepósito), e) y f) Ni/GO-TiO₂.

Tabla 6: Valores de ancho de banda prohibida de materiales GO-TiO₂.

Fotocatalizador	E_g (eV)
TiO ₂	3.1
In situ	
GO-TiO ₂ 1%	3.1
GO-TiO ₂ 3%	3.1
GO-TiO ₂ 5%	3.1
Ni/GO-TiO ₂ 1%	3.1
Ni/GO-TiO ₂ 3%	3.1
Ni/GO-TiO ₂ 5%	3.1
Fotodepósito	
GO/TiO ₂ 1%	3.0
GO/TiO ₂ 3%	3.0
GO/TiO ₂ 5%	3.0

3.1.8. Evaluación fotocatalítica en la producción de hidrógeno de materiales TiO₂ modificados con GO

La evaluación fotocatalítica de los materiales de TiO₂ modificados con GO fue llevada a cabo en presencia de luz UV ($\lambda=254$ nm) y empleando como molécula de sacrificio metanol. Primero se evaluó el efecto de la lámpara UV sin fotocatalizador (fotólisis), obteniendo después de 5 horas de reacción una producción de aproximadamente 40 μmol de H₂. En la Figura 3-13 se muestra la producción de hidrógeno del TiO₂, los materiales modificados con GO vía in situ (a) y por fotodepósito (b), así como la producción obtenida por la fotólisis.

De acuerdo con los valores obtenidos para los materiales sintetizados vía fotodepósito, no se observa una mejoría en la producción de hidrógeno en comparación del TiO₂, e incluso en los materiales con bajo contenido la producción es menor. Cabe señalar que los materiales modificados con GO por vía in situ, presentan un comportamiento similar. Sin embargo, para el material GO-TiO₂ 5%, se observa un aumento de 1.5 veces la actividad del TiO₂ puro. Esto puede deberse a que al ser modificado in situ, las láminas de GO ofrecen puntos de anclaje para crecer las partículas de TiO₂ sobre su superficie, obteniendo un mejor contacto que pudiera encaminarse a la formación de una heterounión con la superficie del GO y del TiO₂.

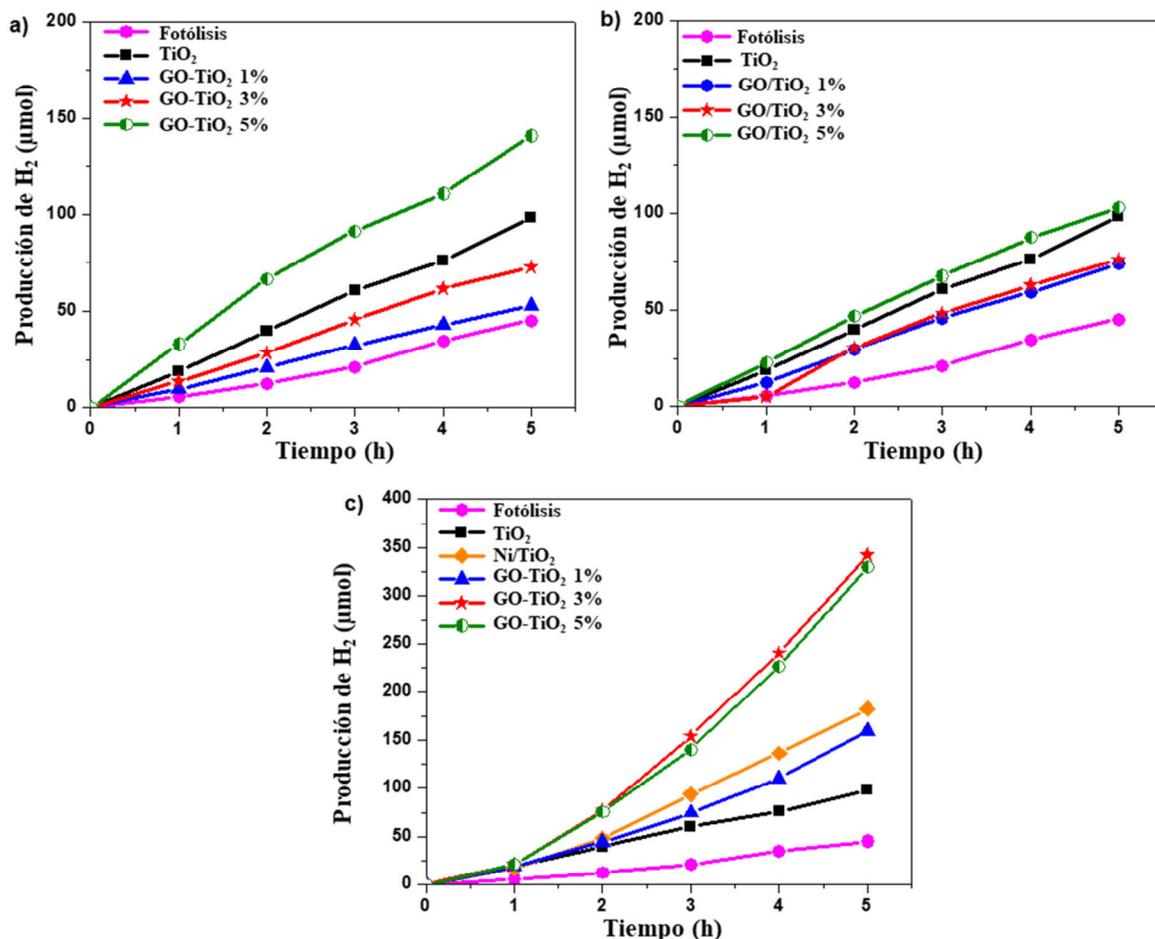


Figura 3-13: Evaluación fotocatalítica en la producción de H₂ de los materiales de TiO₂ modificado con GO en presencia de luz UV ($\lambda=254$ nm) a) GO-TiO₂ (in situ), b) GO/TiO₂ (fotodepósito), y c) Ni/GO-TiO₂.

Al existir una sinergia entre ambos materiales, es posible realizar la transferencia de carga más eficiente del material activado hacia las láminas de grafeno. De acuerdo con reportes previos, los electrones de la banda de valencia que son promovidos hacia la banda de conducción en la anatasa pueden ser transferidos efectivamente a los estados electrónicos del grafeno, ya que la banda de conducción del TiO₂ es mayor que el nivel de Fermi del grafeno. Por esta razón, el GO sirve como aceptor de electrones fotogenerados provenientes del TiO₂ y esto reduce la recombinación del par electrón-hueco [35]. Sin embargo, esta mejora en la transferencia de carga solo se logra con una determinada cantidad de GO.

En cuanto a la evaluación de la actividad fotocatalítica de los materiales GO-TiO₂ sintetizados vía in situ y que posteriormente se les depositó níquel, los resultados se muestran en la Figura 3-13c). Para tener como referencia, se evaluó la actividad del TiO₂ con metal, y se comparó con los materiales modificados con GO y partículas de Ni. De acuerdo con los resultados obtenidos, las partículas de Ni mejoran la actividad fotocatalítica de los materiales, obteniendo los mejores resultados para los materiales con contenidos de 3 y 5% de GO, ya que aumentan la actividad 3.5 veces en comparación al material puro. Esta mejora se logra gracias al contenido del GO y de Ni, y no simplemente por la presencia del metal, ya que los resultados son superiores a la referencia, mientras que a bajos contenidos de GO no se observa un aumento de la actividad. En la Figura 3-14 se resumen los resultados de las actividades normalizadas por tiempo y cantidad de catalizador empleado.

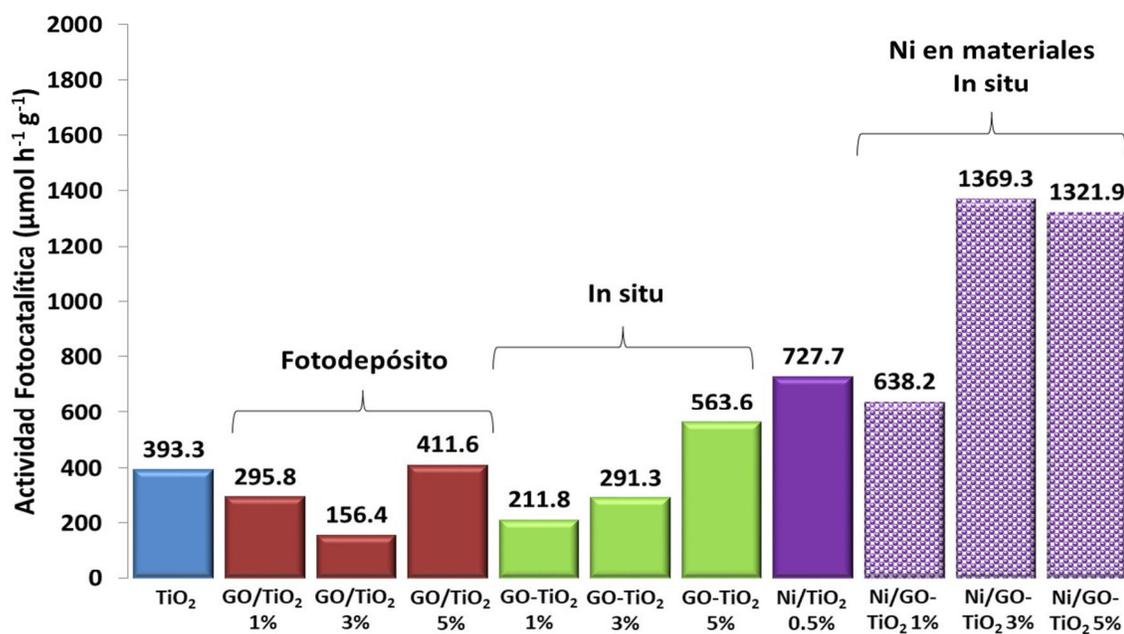


Figura 3-14: Actividad fotocatalítica de los materiales de TiO₂ modificados con GO y Ni.

3.2. Materiales de CdS modificados con GO

3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

Los materiales fueron caracterizados por XRD para identificar el sistema cristalino presente. En la Figura 3-15 se muestran los difractogramas obtenidos para los materiales modificados con GO por los métodos in situ y fotodepósito, así como para el CdS de referencia.

Los picos de difracción a valores de ángulos 2θ de 25.1° , 26.6° , 28.5° , 36.9° , 44.2° , 48.2° y 52.3° fueron indexados con los planos cristalinos (101), (002), (101), (102), (210), (103) y (212), respectivamente, correspondientes a la fase hexagonal del CdS (JCPDS No. 41-1049) [49, 110]. La formación de la fase hexagonal, así como la preferencia del crecimiento sobre el plano cristalino (002), se debe al uso de la etilendiamina como templador durante la síntesis de los materiales [111]. Ya que la etilendiamina posee propiedades básicas y es un ligando bidentado, puede disolver el CS_2 para generar los iones de S, mientras que actúa como un secuestrador de cationes Cd^{2+} para formar complejos estables y favorecer el crecimiento de la fase hexagonal [112].

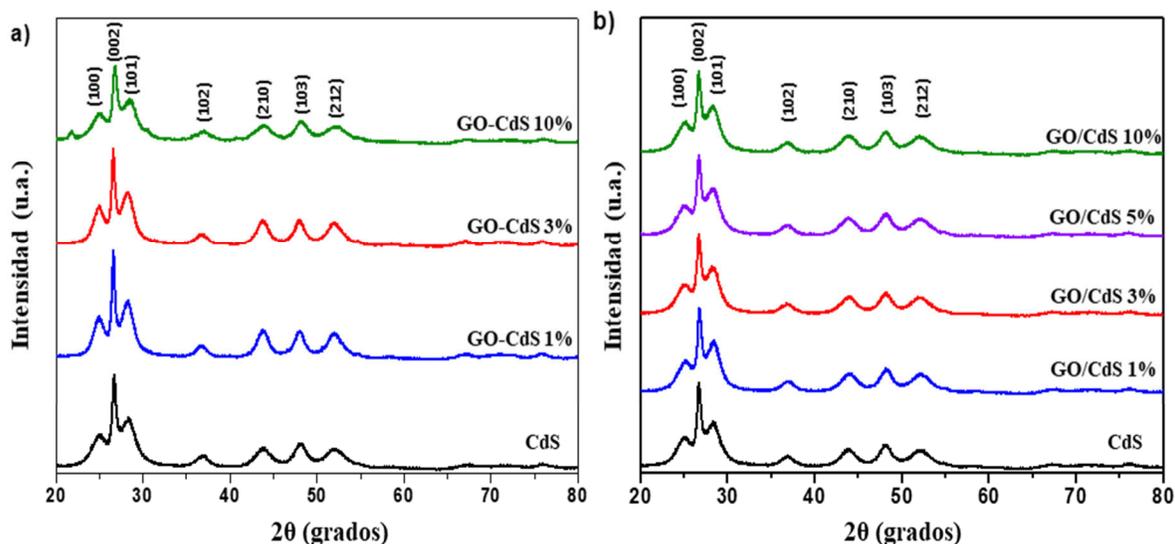


Figura 3-15: Patrones de difracción de los materiales de CdS modificados con GO sintetizados vía a) in situ, y b) fotodepósito.

Los materiales de CdS modificados con GO vía in situ al igual que por fotodepósito muestran la formación de la fase hexagonal, tal como se puede observar en la Figura 3-15a) y b), respectivamente. En relación con el GO, no se observa el pico de difracción característico a 24.5° , incluso para los materiales con contenido de 10% en peso, el cual se asocia con la reducción de GO. Lo anterior se puede atribuir a una baja intensidad de la señal, además de que podría traslaparse con la señal del plano (100) del CdS. Cabe señalar que los materiales sintetizados in situ presentan un pequeño corrimiento en el pico del plano (002), lo cual implica una deformación en la celda cristalina, en comparación del material puro. En la Figura 3-16 se muestra una ampliación del difractograma en el plano (002) correspondiente a los materiales GO-CdS.

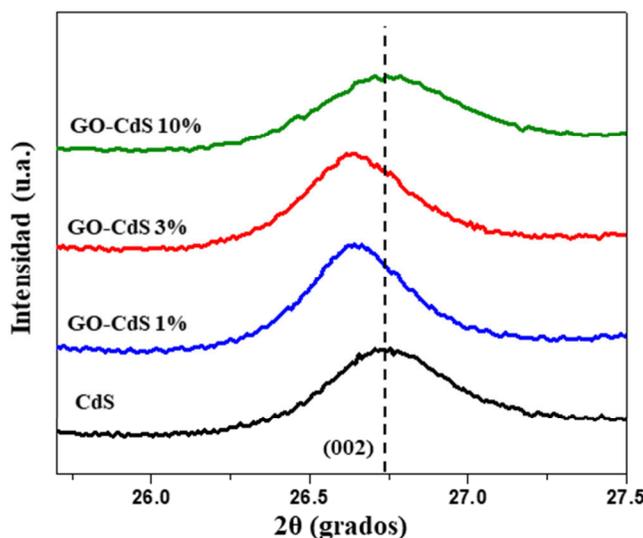


Figura 3-16: Ampliación del plano cristalino (002) de los materiales GO-CdS.

A partir de los difractogramas se determinaron los parámetros estructurales de los materiales, los cuales se resumen en la Tabla 7. En comparación con el CdS puro, los materiales modificados vía in situ presentan pequeños incrementos en la longitud de las aristas “a” y “c”, mientras que los materiales modificados por fotodepósito presentan un incremento en la arista “a” y una disminución en la longitud de la arista “c”. En cuanto al tamaño de cristalito del plano (002), los materiales GO-CdS que presentan mayor corrimiento en el ángulo 2θ (1 y 3% en peso) muestran un pequeño incremento con

relación al CdS, mientras que el resto de los materiales muestran tamaños de cristalito similares.

Tabla 7: Parámetros estructurales de los materiales de CdS modificados con GO.

Catalizador	Parámetros de red (Å) a=b	c	Volumen de celda (Å ³)	2θ	d _{hkl} (Å)	Tamaño de cristalito (nm)
CdS	4.096	6.690	99.52	26.6	3.35	20.7
In situ						
GO-CdS 1%	4.113	6.714	99.52	26.5	3.36	23.2
GO-CdS 3%	4.122	6.714	99.52	26.5	3.36	21.8
GO-CdS 10%	4.103	6.749	99.93	26.7	3.37	19.6
Fotodepósito						
GO/CdS 1%	4.095	6.652	99.52	26.8	3.33	20.3
GO/CdS 3%	4.110	6.665	99.52	26.7	3.33	19.7
GO/CdS 5%	4.113	6.662	99.52	26.7	3.33	20.1
GO/CdS 10%	4.106	6.666	99.52	26.7	3.33	19.7

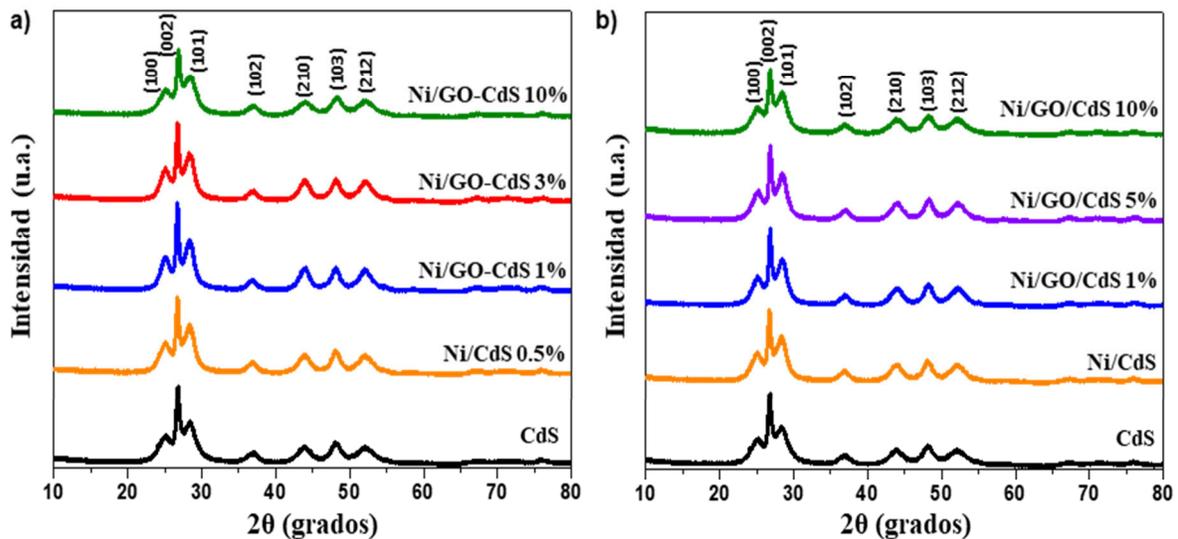


Figura 3-17: Patrones de difracción de los materiales a) Ni/GO-CdS, y b) Ni/GO/CdS.

Los difractogramas obtenidos de materiales con partículas de Ni se muestran en la Figura 3-17. En estos se observa que posterior al fotodepósito de Ni conservan la estructura hexagonal del CdS. Al igual que los materiales sin fotodepósito de metal, no se aprecian los picos correspondientes al GO o rGO. A partir de los difractogramas se determinaron los parámetros estructurales, así como el tamaño de cristalito del plano cristalino (002), y los

datos obtenidos se muestran en la Tabla 8. A excepción de los materiales de Ni/GO/CdS al 3 y 5% en peso que muestran un incremento de 2 nm en el tamaño de cristalito, el resto de los materiales con el fotodepósito no muestran diferencias significativas en los parámetros obtenidos.

Tabla 8: Parámetros estructurales de los materiales de CdS modificados con GO y partículas de Ni.

Catalizador	Parámetros de red (Å)		Volumen de celda (Å ³)	2θ	d _{hkl} (Å)	Tamaño de cristalito (nm)
	a=b	c				
Ni/CdS	4.116	6.675	99.52	26.7	3.34	21.0
In situ						
Ni/GO-CdS 1%	4.104	6.749	99.93	26.4	3.37	22.8
Ni/GO-CdS 3%	4.096	6.675	99.52	26.7	3.34	21.0
Ni/GO-CdS 10%	4.111	6.714	99.52	26.5	3.36	20.2
Fotodepósito						
Ni/GO/CdS 1%	4.103	6.650	99.52	26.8	3.32	22.4
Ni/GO/CdS 5%	4.105	6.649	99.52	26.8	3.32	22.5
Ni/GO/CdS 10%	4.108	6.657	99.52	26.8	3.33	18.5

3.2.2. Isotermas de adsorción de N₂

Para determinar el área superficial de los materiales de CdS modificados con GO, se midieron las isotermas de adsorción-desorción de N₂, las cuales se muestran en la Figura 3-18. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, los materiales presentan isotermas tipo II, en las que las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles [61]. Así mismo, presentan ciclo de histéresis tipo H3, que se asocia a materiales con poros en forma de ranura por las agregaciones de las partículas en forma de placa [50, 62].

El área superficial fue calculada por el método de BET y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 9, en la cual se aprecia que por ambos métodos de modificación con GO el área varía en comparación del material de referencia. En el caso de los materiales modificados in situ, se observa que al aumentar el contenido de GO en el CdS, el área del fotocatalizador disminuye, hasta obtener el área superficial más baja para el material de GO/CdS al 10% en peso. En cambio, para los materiales modificados por fotodepósito, a excepción del material de 1% en peso, presentan un comportamiento inverso, ya que la

presencia del GO aumenta el área, obteniendo incluso algunos valores por arriba de los 200 m²/g.

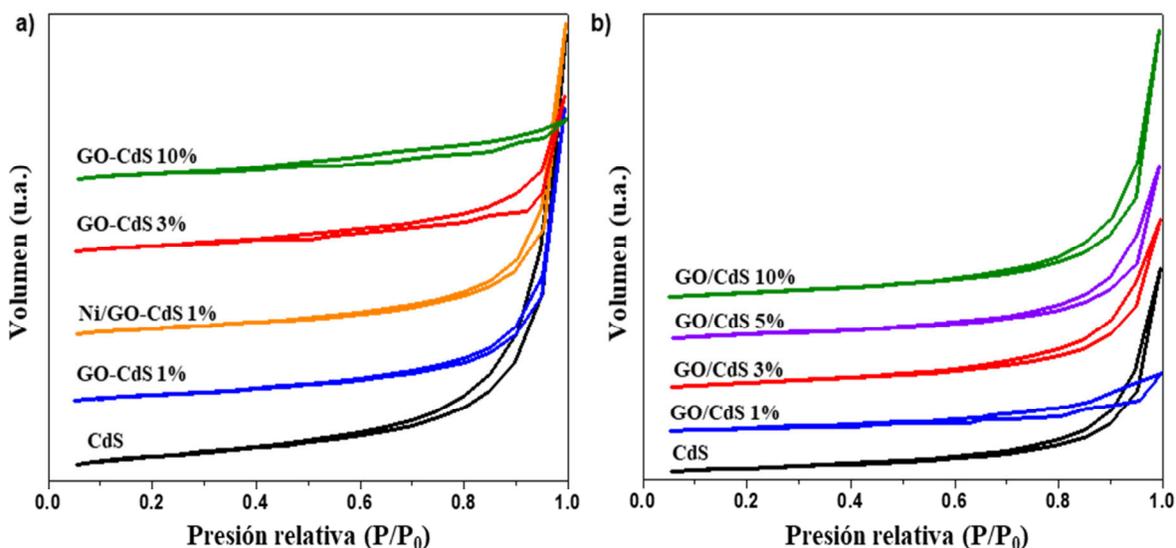


Figura 3-18: Isothermas de adsorción de N₂ de los materiales modificados con GO vía a) in situ (GO-CdS), y b) fotodepósito (GO/CdS).

Ya que los materiales con níquel no se afectan estructuralmente, únicamente se realizó la isoterma de adsorción de N₂ para el material de Ni/GO-CdS al 1% en peso, para corroborar que la variación del área superficial es pequeña. Al igual que el material sin partículas de Ni, presenta una isoterma tipo II con ciclo de histéresis tipo H3 (Figura 3-18a). Sin embargo, al determinar el área superficial se observa que existe una disminución de 9 m²/g, en comparación al material sin metal. Si bien las áreas no son iguales, se observa que los valores son cercanos, por lo que se concluye que al agregar partículas de níquel no se afectaría significativamente las superficies de los materiales.

Tabla 9: Área superficial de los materiales de GO-CdS y GO/CdS.

Fotocatalizador	Área superficial (m ² /g)
CdS	173
In situ	
GO-CdS 1%	117
Ni/GO-CdS 1%	108
GO-CdS 3%	113
GO-CdS 10%	100
Fotodepósito	
GO/CdS 1%	140
GO/CdS 3%	213
GO/CdS 5%	197
GO/CdS 10%	208

3.2.3. Microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis elemental

En la Figura 3-19 se muestran las imágenes SEM de los materiales de CdS modificados con GO y partículas de níquel. Por medio de SEM se confirma la formación de nanofibras del CdS, dicha morfología se atribuye al uso de etilendiamina como templador durante la síntesis [111]. Por otra parte, para los materiales modificados por vía in situ con GO, muestra que el CdS utiliza las láminas como medios de crecimiento durante la síntesis, por lo que gran parte de las láminas quedan cubiertas de nanofibras de CdS. Sin embargo, se puede observar que la parte expuesta del GO indica que hay arrugas en las láminas que es indicativo de que se encuentran parcialmente reducidas las láminas de GO, tal como se observa en la Figura 3-19b). En el caso de los materiales modificados con GO por fotodepósito, se aprecia que existen láminas de GO con pocas imperfecciones lo que indicaría que se encuentran reducidas, pero poseen la limitante que la interacción con el CdS es poca en un extremo de la lámina, lo que puede sugerir que la separación de cargas durante el proceso fotocatalítico sea menor al haber menos superficie de contacto.

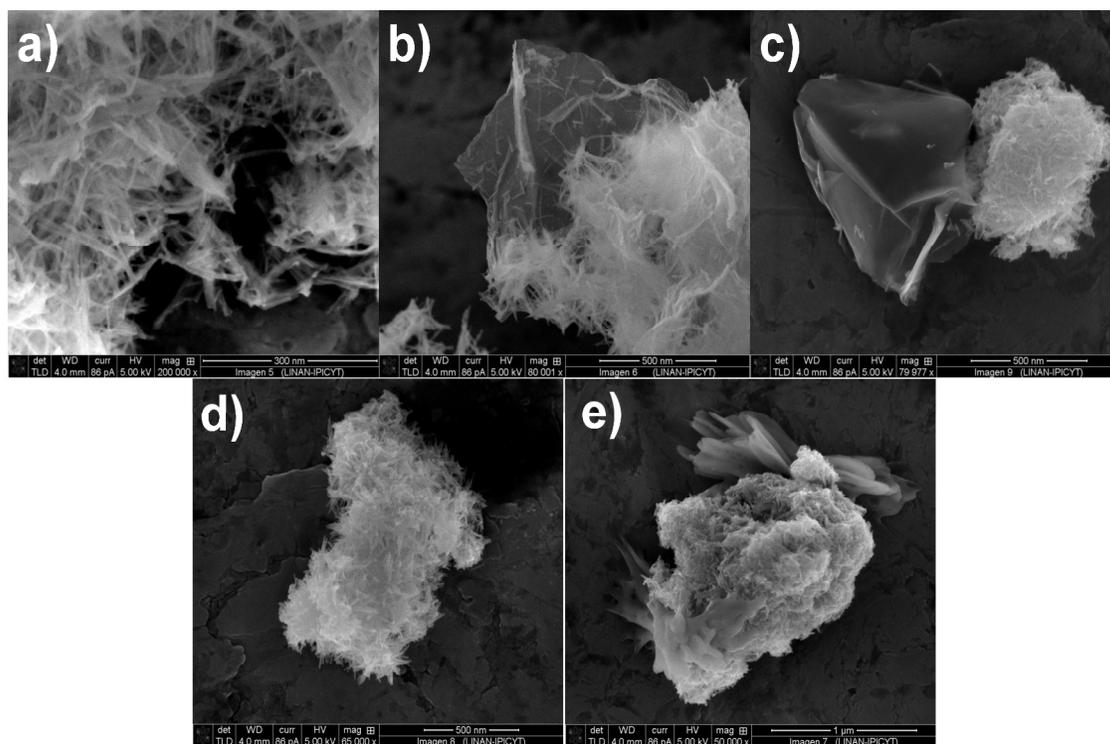


Figura 3-19: Imágenes SEM de a) CdS, b) GO-CdS 10% (in situ), c) GO/CdS 10% (fotodepósito), d) Ni/GO-CdS 1%, e) Ni/GO-CdS 1%.

Las imágenes de SEM de los materiales con GO y Ni indican que, al irradiar el material, además de llevar a cabo el fotodepósito del metal, favorece a que aumente la interacción de las nanofibras de CdS con la superficie del GO. En el caso del material Ni/GO-CdS 1%, las fibras de CdS cubren por completo la superficie de las láminas del GO, por lo que existe mayor interacción entre los componentes. Por anterior, es posible que al cubrir las áreas expuestas de las láminas del GO se observe una disminución en el área superficial cuando se deposita el metal. Para el material de fotodepósito se observa una mayor interacción en comparación con el material sin metal, pero se observa que se forma un aglomerado posiblemente de láminas de GO.

El análisis elemental se realizó mediante EDS para determinar el contenido de carbono en las muestras, mientras que el níquel se analizó por fluorescencia de rayos X, y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 10. Para la evaluación de contenido de carbono, todos los materiales indican que el valor real es mayor al teórico, lo cual contrasta drásticamente con los contenidos esperados. Este aumento de carbono se puede atribuir a los residuos del precursor (CS_2) que no fueron eliminados adecuadamente durante los lavados del material posterior a su recuperación. En el caso de los resultados obtenidos por XRF, reportan valores de contenido de Ni entre 0.5 y 0.8% en peso. Consideramos estos resultados aceptables para poder ser comparables entre si en la evaluación fotocatalítica para la producción de hidrógeno.

Tabla 10: Análisis elemental de los materiales de CdS con GO y Ni.

Fotocatalizador	Contenido (% en peso)	
	C	Ni
In situ		
GO-CdS 1%	7.51	
GO-CdS 3%	15.56	
GO-CdS 10%	20.58	
Ni/CdS		0.49
Ni/GO-CdS 1%		0.74
Ni/GO-CdS 3%		0.60
Ni/GO-CdS 10%		0.80
Fotodepósito		
GO/CdS 1%	15.35	
GO/CdS 3%	17.94	
GO/CdS 5%	17.2	
GO/CdS 10%	9.79	
Ni/GO/CdS 1%		0.60
Ni/GO/CdS 5%		0.74
Ni/GO/CdS 10%		0.65

3.2.4. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Para analizar los grupos superficiales presentes en los catalizadores y confirmar la reducción del GO, se colectaron los espectros FTIR de los materiales de CdS modificados con GO por precipitación in situ (GO-CdS) y por fotodepósito (GO/CdS). En la Figura 3-20a) se presenta el espectro del GO puro en donde se observan varias bandas de absorción correspondientes a grupos que contienen oxígeno. Las bandas de absorción a 1720 y 1030 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento del grupo C=O y C-O del grupo COOH respectivamente, correspondientes a los grupos funcionales presentes en las láminas del óxido de grafeno [94, 95]. Además, los picos a 1581 y 1250 cm^{-1} son atribuidos a los modos de estiramiento de C=C en el anillo aromático de las láminas de GO y al estiramiento de C-O-C correspondiente al grupo epoxi, respectivamente [83, 94].

En cuanto al espectro del CdS puro presenta una banda de absorción a 629 cm^{-1} correspondiente al enlace Cd-S. También se pueden observar señales a 1584 , 1324 y 1007 cm^{-1} asociadas a vibraciones de estiramiento de $-\text{NH}_2$ y C-N respectivamente, las cuales corresponden a la etilendiamina usada como templador para generar CdS con estructura hexagonal [111, 113].

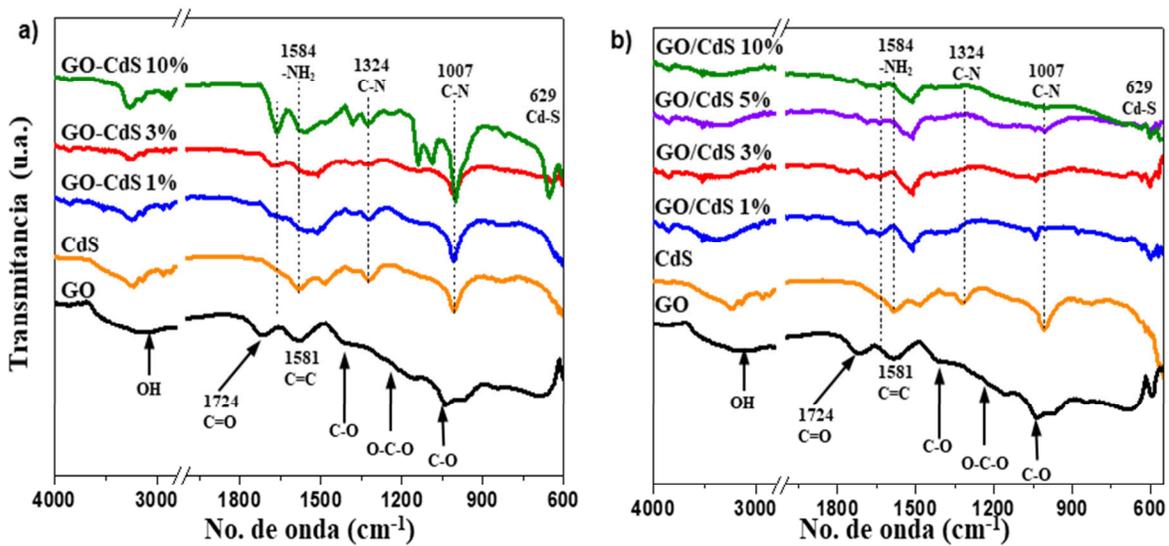


Figura 3-20: Espectros FTIR de los materiales de CdS modificados con GO vía a) in situ (GO-CdS), y b) Fotodepósito (GO/CdS).

En la Figura 3-20a) se presentan los espectros infrarrojo de los materiales sintetizados por el método de precipitación in situ (GO-CdS) con contenidos de 1, 3 y 10% en peso; en donde se observan las bandas de absorción a 1720 y 1030 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de estiramiento del grupo C=O y C-O del grupo COOH, respectivamente que se encuentran presentes en las láminas de óxido de grafeno, lo que concuerda con lo discutido en las imágenes obtenidas por SEM, en que las láminas de GO están parcialmente reducidas. Así mismo se observan con intensidad las bandas de 1030 y 1324 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de los enlaces C-N remanentes de la etilendiamina utilizada como templador en la síntesis del CdS in situ con el GO [111].

En la Figura 3-20b) se presentan los espectros de absorción infrarroja para los fotocatalizadores preparados por vía fotodepósito (GO/CdS) para los contenidos de 1, 3, 5, y 10 % en peso. En estos espectros se identifican las mismas señales en 1030 , 1618 y 1720 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones de C-O, C=C y C=O respectivamente asociadas con la presencia de GO; sin embargo la señal a 1030 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-O se ve disminuida para estos materiales; esto posiblemente debido a la reducción del óxido de grafeno durante la iluminación con luz visible debida al método de preparación, y sólo permanece con intensidad la señal en 1584 cm^{-1} correspondiente a la vibración de NH_2 .

En la Figura 3-21 se muestran los espectros FTIR de los materiales con fotodepósito de níquel. En ellos se observan las señales del enlace C=C, pero las señales de los grupos funcionales que oxidan las láminas de GO reducen su intensidad, lo que indica que por medio del fotodepósito de partículas de Níquel se favorece a su vez la reducción del GO. También se aprecia que las señales de la etilendiamina se reducen, lo cual puede deberse a que el material fue re-suspendido y lavado nuevamente con etanol promoviendo su remoción.

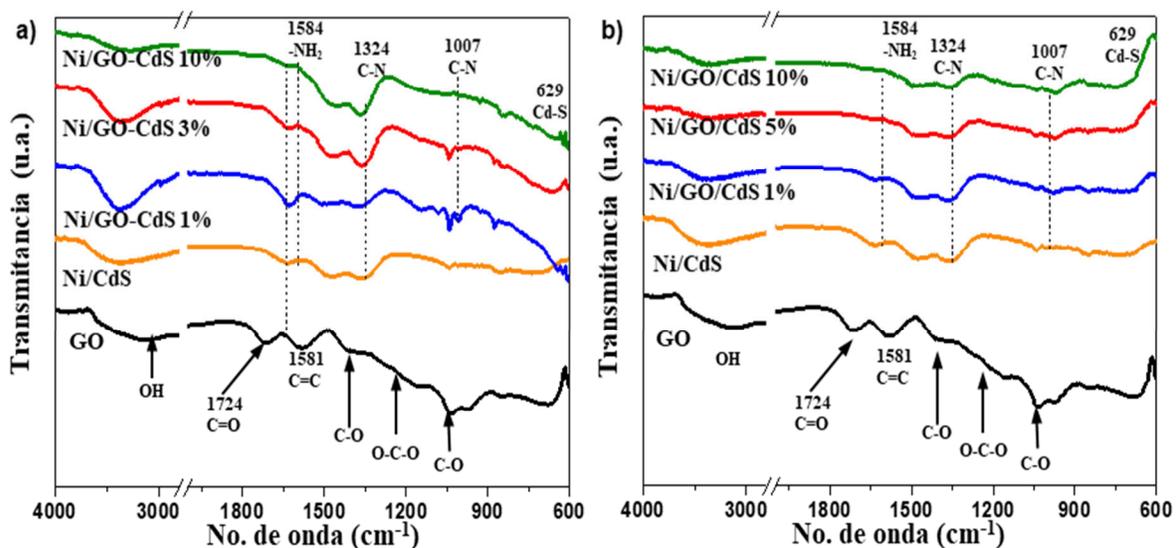


Figura 3-21: Espectros FTIR de los materiales con partículas de Ni sintetizados vía a) in situ (Ni/GO-CdS), y b) fotodepósito (Ni/GO/CdS).

3.2.5. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los materiales de GO-CdS (in situ) y GO/CdS (fotodepósito) se muestran en la Figura 3-22a) y b), respectivamente. Se puede observar que los materiales presentan las señales características del CdS aproximadamente a 300 y 596 cm⁻¹ asociadas a los modos 1LO y 2LO, respectivamente. En cuanto al GO empleado en la síntesis, presenta dos bandas situadas a 1350 y 1580 cm⁻¹ que corresponden a las bandas D y G, respectivamente, que comúnmente se reportan para materiales de grafeno [83, 105]. La banda G es característica de todos los compuestos de carbono que presentan hibridación sp², debidas al movimiento de estiramiento en el plano del enlace C=C. En cambio, la banda D sugiere la presencia de defectos y por ende una estructura con hibridación sp³, lo que conlleva a la ruptura de la red hexagonal simétrica del grafeno por defectos estructurales internos y que corresponden a los grupos funcionales COOH y C-O-C del óxido de grafeno [83, 94, 106]. Para los materiales modificados vía in situ, las señales de las bandas D y G son muy tenues. Lo anterior se puede explicar a que las láminas de GO se encuentran cubiertas por las nanofibras de CdS, además de que se empleó una intensidad de láser baja para evitar quemar la muestra. Aunado a lo antes mencionado, el CdS presenta fluorescencia que afecta las señales del material, por ello se observa que la señal se incrementa a números de onda mayor. Previamente se ha reportado que en mediciones de

espectros Raman de CdS, se ven afectados por fluorescencia[114], la cual puede aparecer por el efecto generado por la longitud del láser [115].

A diferencia de los materiales GO-CdS in situ, los materiales por fotodepósito si fue posible observar las bandas de D y G del GO, ya que como se observó por SEM, existen una separación de las nanofibras con el GO, que permitieron realizar la medición Raman en zonas con poca presencia de CdS, disminuyendo la fluorescencia y mejorando las señales antes mencionadas.

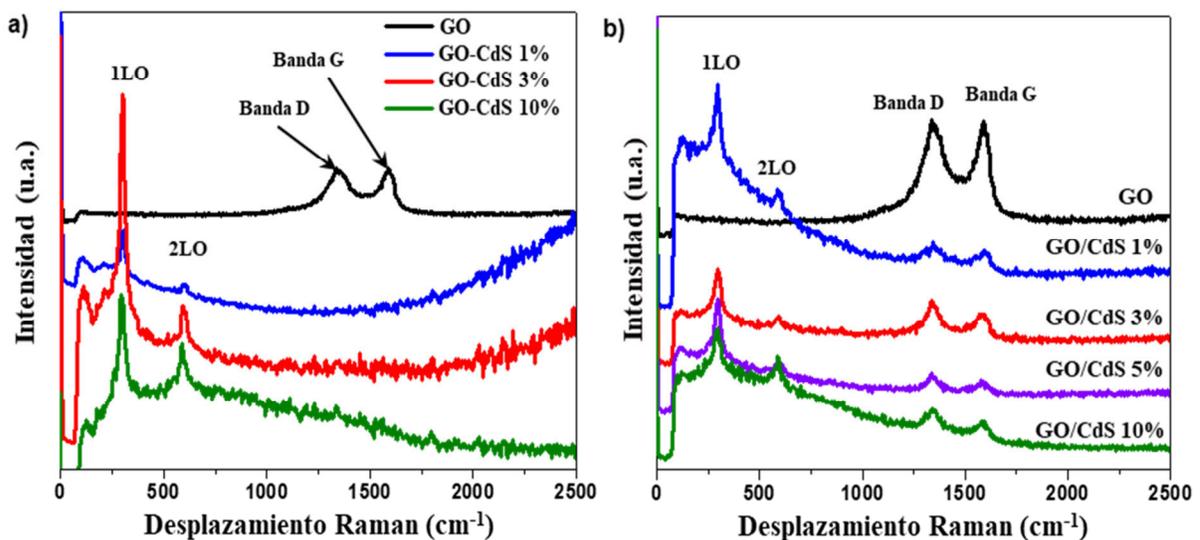


Figura 3-22: Espectros Raman de los materiales de CdS modificados con GO vía a) in situ (GO-CdS), y b) fotodepósito (GO/CdS).

3.2.6. Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

En la Figura 3-23a) y c) se presentan los espectros de absorción de los materiales modificados con GO vía in situ y por fotodepósito, respectivamente. Por ambos métodos se observa que los materiales presentan absorción en la región visible de 800 a 550 nm , lo cual se debe a la presencia del GO, y dicho comportamiento se relaciona con el contenido de cada muestra, obteniendo mayores intensidades de absorción para los materiales con 10% en peso por ambos métodos.

Para las determinaciones de energía de banda prohibida, los datos obtenidos de los materiales fueron corregidos con la ecuación de Kubelka-Munk. Para el caso del CdS, se consideraron transiciones electrónicas del tipo directas, por lo que se empleó un valor de $n=1/2$ [111]. En la Figura 3-23b) y d) se muestran las gráficas correspondientes con las correcciones a los espectros UV-Vis de los materiales. A partir de las gráficas mencionadas se obtuvieron los valores del ancho de banda prohibida (E_g) de los materiales por extrapolación del valor de la pendiente y los valores se reportan en la Tabla 11; estos datos muestran que no existe una disminución significativa en el valor de ancho de banda para los materiales que contienen GO preparados por ambos métodos, con respecto al material CdS puro, ya que las variaciones del E_g son menores a 0.1 eV.

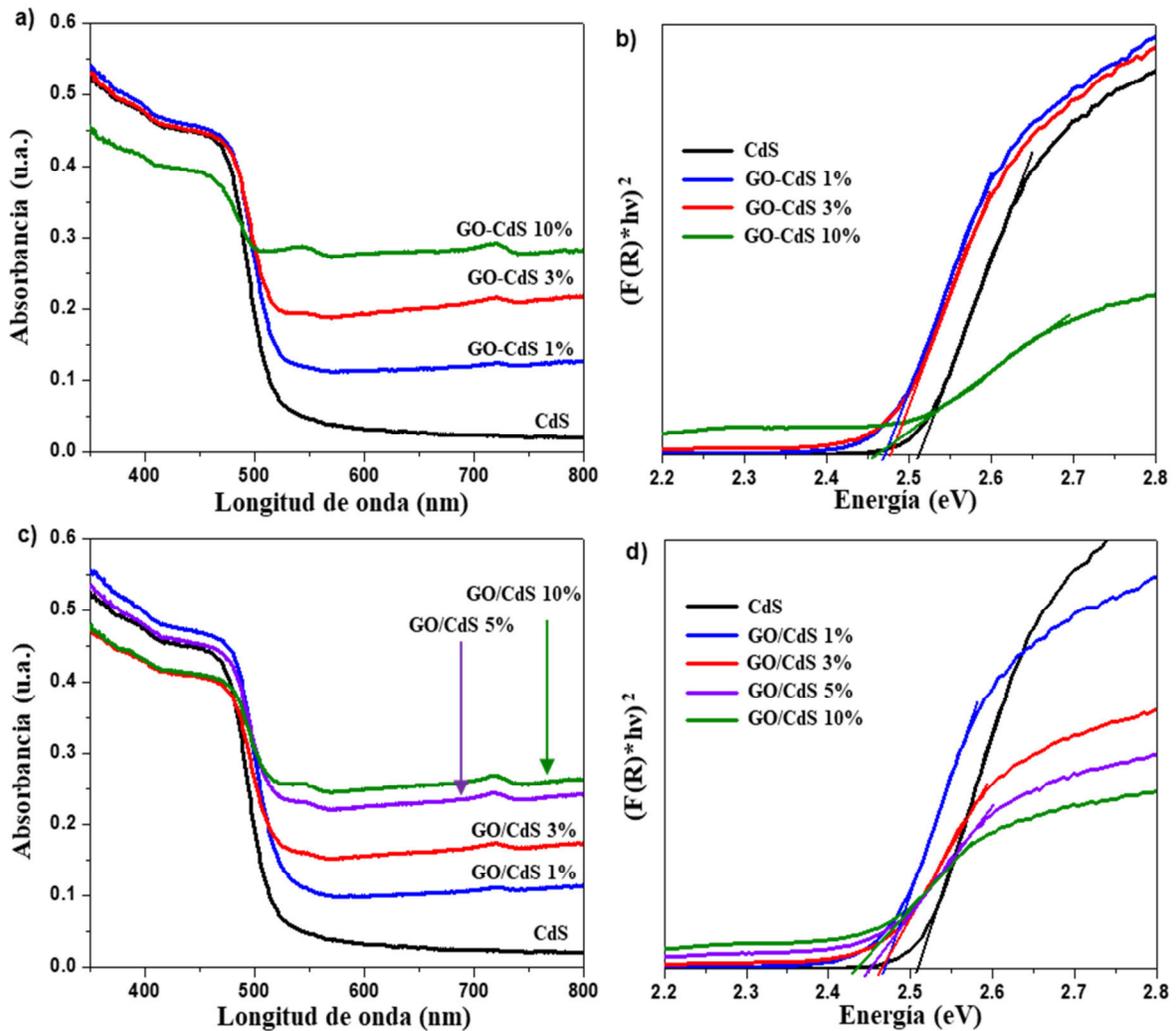


Figura 3-23: Espectros de absorción UV-Vis y gráficas de Tauc para la determinación de E_g de los materiales sintetizados vía: a) y b) in situ (GO-CdS), c) y d) fotodepósito (GO/CdS).

En cuanto a los materiales con níquel, los espectros UV-Vis se observa un comportamiento similar a los materiales sin metal fotodepositado, tal como se muestra en la Figura 3-24a) y c). En estos se puede apreciar que los materiales tienen un borde de absorción cercano a la región de los 500 nm. Además, presentan el mismo aumento de absorción en la región visible entre 550 a 800 nm, la cual se atribuye a los contenidos de GO. Los datos fueron modificados con la ecuación de Kubelka-Munk y por medio del gráfico de Tauc (Figura 3-24b y d) se determinaron por extrapolación los valores del ancho de banda prohibida, los cuales no muestran una disminución en comparación al material puro. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

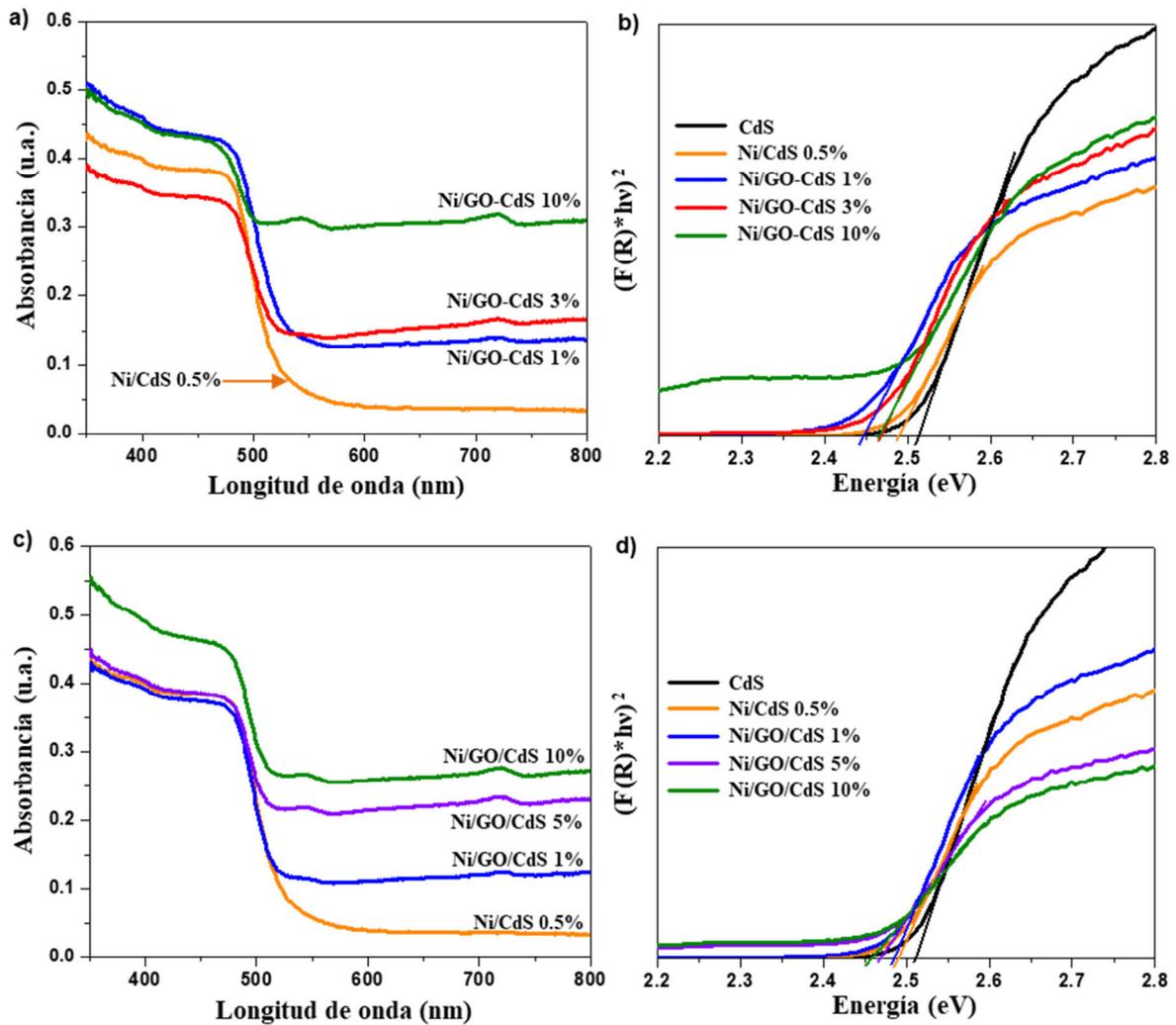


Figura 3-24: Espectros de absorción UV-Vis y gráficas de Tauc para la determinación de E_g de los materiales: a) y b) Ni/GO-CdS, c) y d) Ni/GO/CdS.

Tabla 11: Valores de E_g de los materiales de CdS con GO y partículas de Ni.

Fotocatalizador	E_g (eV)
CdS	2.51
Ni/CdS 0.5%	2.49
In situ	
GO-CdS 1%	2.47
GO-CdS 3%	2.48
GO-CdS 10%	2.46
Ni/GO-CdS 1%	2.45
Ni/GO-CdS 3%	2.47
Ni/GO-CdS 10%	2.47
Fotodepósito	
GO/CdS 1%	2.47
GO/CdS 3%	2.46
GO/CdS 5%	2.45
GO/CdS 10%	2.43
Ni/GO/CdS 1%	2.48
Ni/GO/CdS 5%	2.47
Ni/GO/CdS 10%	2.46

3.2.7. Evaluación fotocatalítica en la producción de H_2 de los materiales de CdS modificados con GO

Para evaluar la actividad de los fotocatalizadores en la producción de H_2 a partir del rompimiento de la molécula de agua, se utilizó etanol como molécula de sacrificio, así como un arreglo de 4 lámparas de LED ($\lambda=450$ nm) con una potencia total de 12 W utilizando una masa de catalizador de 20 mg. En la Figura 3-25a) y b) se muestran los resultados obtenidos para el CdS modificado con GO vía in situ y por fotodepósito, respectivamente. En ambas gráficas se comparan los resultados obtenidos con el fotocatalizador puro. En el caso de los materiales modificados vía in situ, se observa que con bajos contenidos de GO disminuye la producción de H_2 , pero para el material con 10% en peso de GO si muestra un aumento en la actividad aproximadamente de 1.8 veces la producción H_2 del material puro.

Sin embargo, para los materiales preparados por fotodepósito no presentan una mejora en comparación al CdS, lo cual puede atribuirse a que el método de síntesis no promueve que existan grandes interacciones entre las fibras del CdS y las láminas del GO, tal como se observó por SEM (Figura 3-19), a diferencia del material obtenido vía in situ en las que se observa que la mayor parte de la lámina de GO se encuentra cubierta por fibras de CdS.

Además, de acuerdo con los resultados de las isotermas de adsorción, se observó que los materiales con GO preparados por fotodepósito tienen áreas superficiales mayores debido a las regiones expuestas de las láminas del GO, lo que podría representar mayor cantidad de defectos estructurales que servirían como centros de recombinación de cargas en el CdS, lo que se reflejaría como una disminución en la actividad fotocatalítica, así como una menor transferencia de carga por la poca interacción con las láminas parcialmente reducidas del GO.

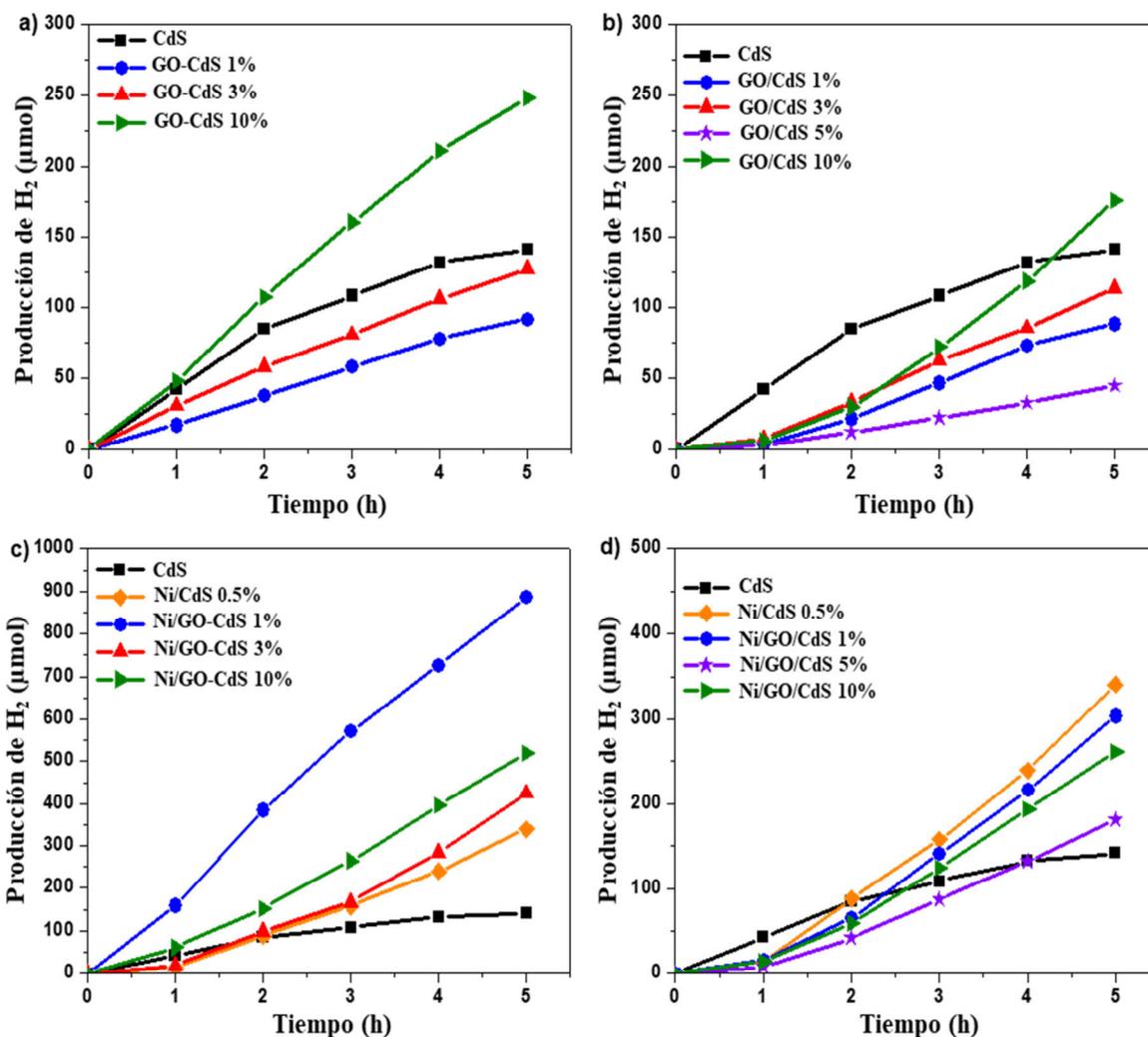


Figura 3-25: Evaluación fotocatalítica en la producción de H₂ en presencia de luz visible ($\lambda=450$ nm) de los materiales: a) GO-CdS (in situ), b) GO/CdS (fotodepósito), c) Ni/GO-CdS, y d) Ni/GO/CdS-

Posteriormente se analizó el efecto de las partículas de níquel sobre los fotocatalizadores modificados con GO. Por lo tanto, sobre CdS se fotodepositó la misma cantidad de metal, y así poder determinar si el cambio de la actividad en los materiales con partículas metálicas y GO se debe a la sinergia entre metal-GO-semiconductor o simplemente a la presencia del metal.

En la Figura 3-25c) y d) se presentan los resultados obtenidos de los materiales modificados con GO y nanopartículas de níquel (0.5% en peso), cantidad óptima de acuerdo con resultados previos para la producción de hidrógeno vía fotocatalítica [116]. Los resultados muestran que la presencia de níquel en la superficie de los materiales de GO-CdS puede mejorar la actividad de estos soportes en un factor de hasta 6.3 veces, para bajos contenidos de Ni/GO-CdS 1% ($8866 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$), con respecto al material puro CdS ($1410 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$). Lo anterior se puede atribuir a que las partículas de níquel mejoran la transferencia de carga fotoinducida desde el soporte CdS hacia el GO, por lo que pueden reducir la recombinación del par electrón-hueco.

En cuanto a los materiales sintetizados por fotodepósito con partículas de Ni, se observa un incremento en la producción de H_2 , pero este incremento no es superior al que se obtiene por el material Ni/CdS al 0.5% en peso ($3403 \mu\text{mol h}^{-1} \text{g}^{-1}$). Tal como se mencionó previamente, este material no tiene una buena interacción entre sus componentes, además que, al tener áreas superficiales mayores, lo que implica mayores defectos estructurales que inhiben la actividad fotocatalítica, razón por la cual la producción fotocatalítica de H_2 es incluso menor a la mostrada por el Ni/CdS.

En la Figura 3-26 y Figura 3-27 se presentan las actividades fotocatalíticas normalizadas por unidad de tiempo y cantidad de fotocatalizador de los materiales de CdS, así como los modificados con GO por ambos métodos y el fotodepósito de nanopartículas de Ni.

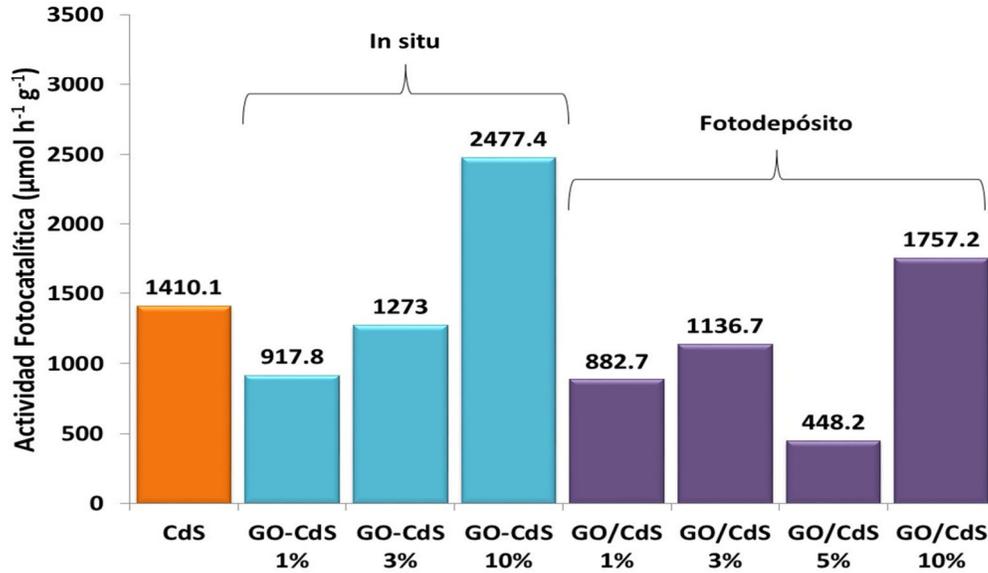


Figura 3-26: Actividad fotocatalítica de los materiales de CdS modificados con GO.

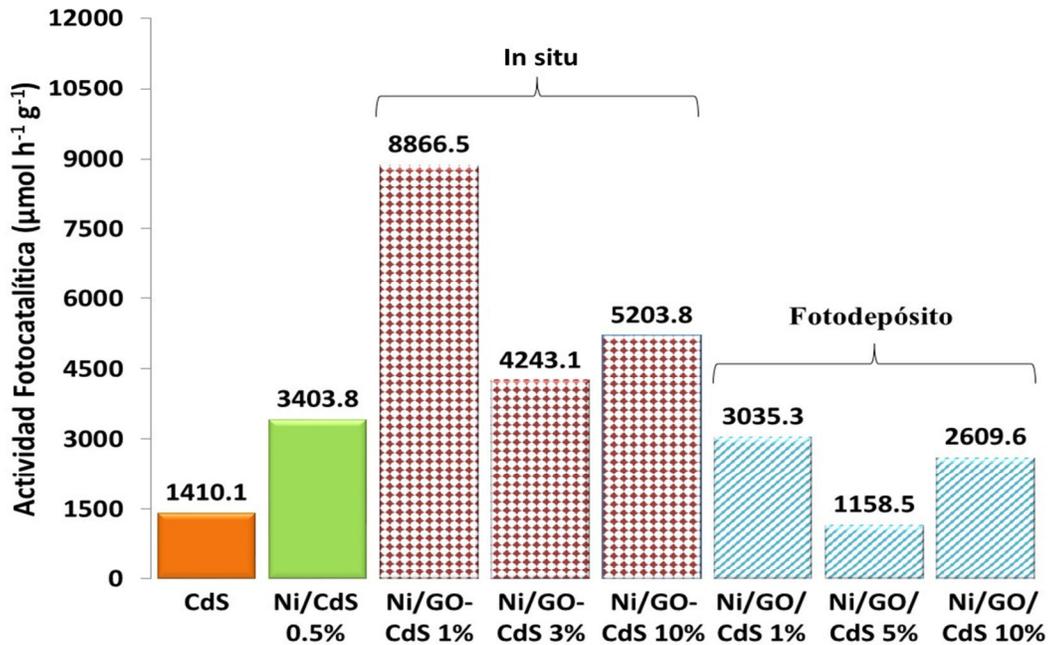


Figura 3-27: Actividad fotocatalítica de los materiales de CdS modificados con GO y fotodepósito de partículas de Ni.

Capítulo 4: Conclusiones

4. Conclusiones

La modificación de los semiconductores TiO_2 con óxido de grafeno modificado por fotodepósito, ha sido evaluada para contenidos de 1, 3 y 5 % en peso, los cuales no presentaron una mejora con respecto al semiconductor puro, sin embargo para el contenido de 5% en peso por el método de síntesis in situ vía sol gel, este material mejoró en un factor de 1.5 veces la del TiO_2 ; por otra parte, cuando a estos materiales se modifican superficialmente con partículas de níquel, la actividad mejora hasta en un factor de 3.4 veces en comparación del material puro.

En cuanto a los materiales de CdS modificados con GO, se observó que presentaron una mejoría en un factor de 1.7 veces para el contenido más alto evaluado de GO 10% en peso para los materiales preparados vía in situ. Al igual que en los materiales del TiO_2 , la modificación vía fotodepósito no ofrece mejorías con respecto a los materiales modificados in situ, lo cual se atribuye a que no existe la misma sinergia entre las láminas de GO y las fibras de CdS. Por otra parte, la mejor actividad en la producción de hidrógeno se obtuvo para los materiales preparados vía in situ y con fotodepósito de metal. Se ha observado que con bajos contenidos de metal (<1% en peso) se logra aumentar la actividad del soporte puro en un factor de 6. Se concluye que el método de modificación de in situ ofrece una mejora en el efecto de transferencia de carga entre GO-metal en la superficie de un semiconductor, lo que permite que exista una separación más eficiente del par electrón-hueco.

Capítulo 5: Perspectivas

5. Perspectivas

1. Es importante realizar pruebas de XPS que ayuden a confirmar los grupos funcionales presentes en las láminas de GO posterior a la síntesis de los materiales, y que ayuden a correlacionar con la actividad fotocatalítica si esta se favorece con la presencia de GO o rGO.
2. Realizar pruebas electroquímicas a los fotocatalizadores para determinar el mecanismo de separación de cargas y la movilidad de los electrones del semiconductor hacia las láminas de GO.
3. Realizar el estudio de estabilidad de los fotocatalizadores TiO_2 y CdS modificados con GO durante varios ciclos de producción de hidrógeno.

Capítulo 6: Referencias

6. Referencias

- [1] J. Chen, D. Yang, D. Song, J. Jiang, A. Ma, M.Z. Hu, C. Ni, Recent progress in enhancing solar-to-hydrogen efficiency, *Journal of Power Sources*, 280 (2015) 649-666.
- [2] L.J. Banyeras, L. Jutglar, *Energía solar*, Grupo Planeta (GBS)2004.
- [3] M.G. Walter, E.L. Warren, J.R. McKone, S.W. Boettcher, Q. Mi, E.A. Santori, N.S. Lewis, Solar Water Splitting Cells, *Chemical Reviews*, 110 (2010) 6446-6473.
- [4] G. Colón, Towards the hydrogen production by photocatalysis, *Applied Catalysis A: General*, 518 (2016) 48-59.
- [5] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis Today*, 139 (2009) 244-260.
- [6] C.A. Rodriguez, M.A. Modestino, D. Psaltis, C. Moser, Design and cost considerations for practical solar-hydrogen generators, *Energy & Environmental Science*, 7 (2014) 3828-3835.
- [7] I. Dincer, C. Acar, Innovation in hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 14843-14864.
- [8] C. Acar, I. Dincer, Impact assessment and efficiency evaluation of hydrogen production methods, *International Journal of Energy Research* 39 (2015) 1757–1768.
- [9] S.E. Braslavsky, Glossary of terms used in photochemistry, *Pure Appl. Chem.*, 79 (2007) 293-465.
- [10] S.L. Suib, *New and Future Developments in Catalysis: Solar Photocatalysis*, Newnes2013.
- [11] R. Abe, Recent progress on photocatalytic and photoelectrochemical water splitting under visible light irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 11 (2010) 179-209.
- [12] H. Ahmad, S.K. Kamarudin, L.J. Minggu, M. Kassim, Hydrogen from photocatalytic water splitting process: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 43 (2015) 599-610.

- [13] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, K. Sumathy, A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using for hydrogen production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11 (2007) 401-425.
- [14] H. Pan, Principles on design and fabrication of nanomaterials as photocatalysts for water-splitting, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57 (2016) 584-601.
- [15] L.M. Peter, Photoelectrochemistry: From basic principles to photocatalysis, in: J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G.L. Puma, D.D. Dionysiou (Eds.) *Photocatalysis: fundamentals and perspectives*, Royal Society of Chemistry 2016, pp. 3-28.
- [16] M.R. Pai, A.M. Banerjee, A.K. Tripathi, S.R. Bharadwaj, Fundamentals and Applications of the Photocatalytic Water Splitting Reaction, in: S. Banerjee, A.K. Tyagi (Eds.) *Functional Materials: Preparations, Processing and Applications*, Elsevier Insights, USA, 2012, pp. 579-606.
- [17] A.A. Ismail, D.W. Bahnemann, Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128 (2014) 85-101.
- [18] A.R. West, *Solid state chemistry and its applications*, John Wiley & Sons 2007.
- [19] G. Raghuvanshi, *Elements of material science Engineering Physics*, PHI Learning Pvt. Ltd. 2016, pp. 456-515.
- [20] J. Blakemore, *Semiconductor Statistics*, International Series of Monographs on Semiconductors, Vol. 3, Pergamon Press: Oxford, 1962.
- [21] U. Mishra, J. Singh, *Semiconductor device physics and design*, Springer Science & Business Media 2007.
- [22] R.P. Huebener, *Conductors, Semiconductors, Superconductors*, Springer 2015.
- [23] D. Chattopadhyay, *Properties of semiconductors, Electronics (fundamentals and applications)*, New Age International 2006, pp. 43-65.
- [24] R.M. Navarro Yerga, M.C. Alvarez-Galván, F. Vaquero, J. Arenales, J.L. García Fierro, *Hydrogen Production from Water Splitting Using Photo-*

Semiconductor Catalysts, Renewable hydrogen technologies: Production, Purification, Storage, Applications and Safety, Elsevier, UK, 2013, pp. 43-61.

[25] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surface Science Reports*, 63 (2008) 515-582.

[26] S. Bagheri, I.S. Amiri, A.T. Yousefi, S.B.A. Hamid, Literature review of nanocomposites in electrochemical sensors, *Nanocomposites in Electrochemical Sensors*, CRC Press 2016.

[27] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33-177.

[28] X. Liu, R. Yan, J. Zhu, J. Zhang, X. Liu, Growing TiO₂ nanotubes on graphene nanoplatelets and applying the nanocomposite as scaffold of electrochemical tyrosinase biosensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 209 (2015) 328-335.

[29] G. Hu, B. Tang, Photocatalytic mechanism of graphene/titanate nanotubes photocatalyst under visible-light irradiation, *Materials Chemistry and Physics*, 138 (2013) 608-614.

[30] G. Li, T. Wang, Y. Zhu, S. Zhang, C. Mao, J. Wu, B. Jin, Y. Tian, Preparation and photoelectrochemical performance of Ag/graphene/TiO₂ composite film, *Applied Surface Science*, 257 (2011) 6568-6572.

[31] K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO₂ Composites, *Advanced Materials*, 21 (2009) 2233-2239.

[32] H.H. El-Maghrabi, E.A. Nada, F.S. Soliman, Y.M. Moustafa, A.E.-S. Amin, One pot environmental friendly nanocomposite synthesis of novel TiO₂-nanotubes on graphene sheets as effective photocatalyst, *Egyptian Journal of Petroleum*, 25 (2016) 575-584.

[33] P. Gao, Z. Liu, M. Tai, D.D. Sun, W. Ng, Multifunctional graphene oxide-TiO₂ microsphere hierarchical membrane for clean water production, *Applied Catalysis B: Environmental*, 138-139 (2013) 17-25.

[34] W. Fan, Q. Lai, Q. Zhang, Y. Wang, Nanocomposites of TiO₂ and Reduced Graphene Oxide as Efficient Photocatalysts for Hydrogen Evolution, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 10694-10701.

- [35] G. Nagaraju, K. Manjunath, S. Sarkar, E. Gunter, S.R. Teixeira, J. Dupont, TiO₂-RGO hybrid nanomaterials for enhanced water splitting reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 12209-12216.
- [36] Y. Gu, M. Xing, J. Zhang, Synthesis and photocatalytic activity of graphene based doped TiO₂ nanocomposites, *Applied Surface Science*, 319 (2014) 8-15.
- [37] A.C. Pierre, *Introduction to sol-gel processing*, Springer Science & Business Media 2013.
- [38] S.C. Pillai, S. Hehir, *Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications*, Springer, 2017.
- [39] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic press 2013.
- [40] U. Schubert, Chemical modification of titanium alkoxides for sol-gel processing, *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 3701-3715.
- [41] A.K. Mishra, *Sol-gel Based Nanoceramic Materials: Preparation, Properties and Applications*, Springer 2017.
- [42] L.L. Hench, J.K. West, The sol-gel process, *Chemical Reviews*, 90 (1990) 33-72.
- [43] D. Sudha, P. Sivakumar, Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 97 (2015) 112-133.
- [44] K. Wenderich, G. Mul, Methods, Mechanism, and Applications of Photodeposition in Photocatalysis: A Review, *Chemical Reviews*, 116 (2016) 14587-14619.
- [45] Z. Gao, N. Liu, D. Wu, W. Tao, F. Xu, K. Jiang, Graphene-CdS composite, synthesis and enhanced photocatalytic activity, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 2473-2478.
- [46] M.E. Khan, M.M. Khan, M.H. Cho, CdS-graphene Nanocomposite for Efficient Visible-light-driven Photocatalytic and Photoelectrochemical Applications, *Journal of Colloid and Interface Science*, 482 (2016) 221-232.

- [47] S. Liu, M.-Q. Yang, N. Zhang, Y.-J. Xu, Nanocomposites of graphene-CdS as photoactive and reusable catalysts for visible-light-induced selective reduction process, *Journal of Energy Chemistry*, 23 (2014) 145-155.
- [48] N. Zhang, M.-Q. Yang, Z.-R. Tang, Y.-J. Xu, CdS-graphene nanocomposites as visible light photocatalyst for redox reactions in water: A green route for selective transformation and environmental remediation, *Journal of Catalysis*, 303 (2013) 60-69.
- [49] Y. Hong, P. Shi, P. Wang, W. Yao, Improved photocatalytic activity of CdS/reduced graphene oxide (RGO) for H₂ evolution by strengthening the connection between CdS and RGO sheets, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 7045-7051.
- [50] Q. Li, B. Guo, J. Yu, J. Ran, B. Zhang, H. Yan, J.R. Gong, Highly Efficient Visible-Light-Driven Photocatalytic Hydrogen Production of CdS-Cluster-Decorated Graphene Nanosheets, *Journal of the American Chemical Society*, 133 (2011) 10878-10884.
- [51] J. Albero, H. Garcia, Doped graphenes in catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 408 (2015) 296-309.
- [52] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, Graphene-based semiconductor photocatalysts, *Chemical Society Reviews*, 41 (2012) 782-796.
- [53] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon*, 50 (2012) 3210-3228.
- [54] Y. Wu, M. Wark, New concepts in photocatalysis, in: J. Schneider, D. Bahnemann, J. Ye, G.L. Puma, D.D. Dionysiou (Eds.) *Photocatalysis: fundamentals and perspectives*, Royal Society of Chemistry 2016.
- [55] X. Chen, W. Chen, H. Gao, Y. Yang, W. Shangguan, In situ photodeposition of NiOX on CdS for hydrogen production under visible light: Enhanced activity by controlling solution environment, *Applied Catalysis B: Environmental*, 152-153 (2014) 68-72.
- [56] S. Oros-Ruiz, R. Zanella, S.E. Collins, A. Hernández-Gordillo, R. Gómez, Photocatalytic hydrogen production by Au-MxOy (MAg, Cu, Ni) catalysts supported on TiO₂, *Catalysis Communications*, 47 (2014) 1-6.

[57] V.K. Pecharsky, P.Y. Zavalij, Fundamentals of diffraction, Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials

Springer2009.

[58] S. Douglas, H. James, A.N. Timothy, Espectroscopía atómica de rayos X, Principios de análisis instrumental

Cengage learning/Thompson Internacional2008.

[59] N. Kumar, S. Kumbhat, Characterization Tool for Nanomaterials Essentials in Nanoscience and Nanotechnology, John Wiley & Sons2016.

[60] B. Murty, P. Shankar, B. Raj, B. Rath, J. Murday, Tools to Characterize Nanomaterials, Textbook of nanoscience and nanotechnology, Springer Science & Business Media2013.

[61] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), Pure Appl. Chem., 87 (2015) 1051-1069.

[62] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Surface area and pore texture of catalysts, Catalysis Today, 41 (1998) 207-219.

[63] P. Gabbott, Principles and applications of thermal analysis, John Wiley & Sons2008.

[64] G. Höhne, W.F. Hemminger, H.-J. Flammersheim, Differential scanning calorimetry, Springer Science & Business Media2013.

[65] W. Zhou, Z.L. Wang, Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications, Springer science & business media2007.

[66] R. Mehta, Interactions, Imaging and Spectra in SEM, in: V. Kazmiruk (Ed.) Scanning Electron Microscopy2012.

[67] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, M.d.C.M. Gómez, Caracterización de superficies por espectroscopía y microscopía, Principios de análisis instrumental, CENGAGE Learning 2008.

[68] D.A. McQuarrie, J.D. Simon, Molecular Spectroscopy, Physical Chemistry: A molecular approach, University Science Books, United States of America, 1997.

- [69] D. Skoog, D. West, F. Holler, S. Crouch, Fundamentos de química analítica Novena edición ed., CENGAGE Learning 2014.
- [70] I.R. Lewis, H. Edwards, Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line, CRC Press 2001.
- [71] D.W. Ball, Rotational and Vibrational Spectroscopy, Physical Chemistry, Thomson Learning, Inc, United States of America, 2011.
- [72] J.R. Ferraro, Introductory raman spectroscopy, Academic press 2003.
- [73] E. Le Ru, P. Etchegoin, Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects, Elsevier 2008.
- [74] B.M. Weckhuysen, P. Voort, G. Catana, Electronic Spectroscopies, Spectroscopy of transition metal ions on surfaces, Leuven University Press 2000.
- [75] R. López, R. Gómez Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: a comparative study, J Sol-Gel Sci Technol, 61 (2012) 1-7.
- [76] R. Jenkins, X-Ray Fluorescence Spectrometry, Handbook of Analytical Techniques, Wiley-VCH Verlag GmbH 2008, pp. 753-766.
- [77] S.M. Shackley, X-Ray Fluorescence Spectrometry (XRF) in Geoarchaeology, University of California 2012.
- [78] A. Nekahi, P.H. Marashi, D. Haghshenas, Transparent conductive thin film of ultra large reduced graphene oxide monolayers, Applied Surface Science, 295 (2014) 59-65.
- [79] S. Omidi, A. Kakanejadifard, F. Azarbani, Noncovalent functionalization of graphene oxide and reduced graphene oxide with Schiff bases as antibacterial agents, Journal of Molecular Liquids, 242 (2017) 812-821.
- [80] S. Roy, S. Manna, S. Sengupta, A. Ganguli, S. Goswami, P. Das, Comparative assessment on defluoridation of waste water using chemical and bio-reduced graphene oxide: Batch, thermodynamic, kinetics and optimization using response surface methodology and artificial neural network, Process Safety and Environmental Protection, 111 (2017) 221-231.

- [81] B. Gupta, A.A. Melvin, T. Matthews, S. Dhara, S. Dash, A.K. Tyagi, Facile gamma radiolytic methodology for TiO₂-rGO synthesis: Effect on photo-catalytic H₂ evolution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 5815-5823.
- [82] Y. Haldorai, A. Rengaraj, C.H. Kwak, Y.S. Huh, Y.-K. Han, Fabrication of nano TiO₂@graphene composite: Reusable photocatalyst for hydrogen production, degradation of organic and inorganic pollutants, *Synthetic Metals*, 198 (2014) 10-18.
- [83] P.K. Dubey, P. Tripathi, R.S. Tiwari, A.S.K. Sinha, O.N. Srivastava, Synthesis of reduced graphene oxide-TiO₂ nanoparticle composite systems and its application in hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 16282-16292.
- [84] E. Kusiak-Nejman, A. Wanag, Ł. Kowalczyk, J. Kapica-Kozar, C. Colbeau-Justin, M.G. Mendez Medrano, A.W. Morawski, Graphene oxide-TiO₂ and reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposites: Insight in charge-carrier lifetime measurements, *Catalysis Today*, 287 (2017) 189-195.
- [85] M. Gong, Q. Zhao, L. Dai, Y. Li, T. Jiang, Fabrication of polylactic acid/hydroxyapatite/graphene oxide composite and their thermal stability, hydrophobic and mechanical properties, *Journal of Asian Ceramic Societies*, 5 (2017) 160-168.
- [86] S.Z. Haeri, B. Ramezanzadeh, M. Asghari, A novel fabrication of a high performance SiO₂-graphene oxide (GO) nanohybrids: Characterization of thermal properties of epoxy nanocomposites filled with SiO₂-GO nanohybrids, *Journal of Colloid and Interface Science*, 493 (2017) 111-122.
- [87] J. Bian, Z.J. Wang, H.L. Lin, X. Zhou, W.Q. Xiao, X.W. Zhao, Thermal and mechanical properties of polypropylene nanocomposites reinforced with nano-SiO₂ functionalized graphene oxide, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 97 (2017) 120-127.
- [88] X. Zhang, W. Zhang, Y. Li, C. Li, Hybrid luminescent materials of graphene oxide and rare-earth complexes with stronger luminescence intensity and better thermal stability, *Dyes and Pigments*, 140 (2017) 150-156.

- [89] W. Xing, H. Li, G. Huang, L.-H. Cai, J. Wu, Graphene oxide induced crosslinking and reinforcement of elastomers, *Composites Science and Technology*, 144 (2017) 223-229.
- [90] K. Murugan, T.N. Rao, G.V.N. Rao, A.S. Gandhi, B.S. Murty, Effect of dehydration rate on non-hydrolytic TiO₂ thin film processing: Structure, optical and photocatalytic performance studies, *Materials Chemistry and Physics*, 129 (2011) 810-815.
- [91] V. Guzmán-Velderrain, L.Y. Ortega, G.J. Salinas, O.A. López, V.H. Collins-Martínez, TiO₂ Films Synthesis over Polypropylene by Sol-Gel Assisted with Hydrothermal Treatment for the Photocatalytic Propane Degradation, *Green and Sustainable Chemistry*, 4 (2014) 120-132.
- [92] L. Zhao, Y. Yu, L. Song, X. Hu, A. Larbot, Synthesis and characterization of nanostructured titania film for photocatalysis, *Applied Surface Science*, 239 (2005) 285-291.
- [93] M. Khalaj, A. Allahbakhsh, A.R. Bahramian, A. Sharif, Structural, mechanical and thermal behaviors of novolac/graphene oxide nanocomposite aerogels, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 460 (2017) 19-28.
- [94] H. Li, X. Cui, A hydrothermal route for constructing reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposites: Enhanced photocatalytic activity for hydrogen evolution, *International Journal of Hydrogen Energy*, 39 (2014) 19877-19886.
- [95] S. Salem, A. Salem, M. Rezaei, Facile decoration of TiO₂ nanoparticles on graphene for solar degradation of organic dye, *Solid State Sciences*, 61 (2016) 131-135.
- [96] P. Fei, Q. Wang, M. Zhong, B. Su, Preparation and adsorption properties of enhanced magnetic zinc ferrite-reduced graphene oxide nanocomposites via a facile one-pot solvothermal method, *Journal of Alloys and Compounds*, 685 (2016) 411-417.
- [97] H. Baniyadi, A. Ramazani S.A, S. Mashayekhan, F. Ghaderinezhad, Preparation of conductive polyaniline/graphene nanocomposites via in situ emulsion polymerization and product characterization, *Synthetic Metals*, 196 (2014) 199-205.

- [98] B. Xue, J. Zhu, N. Liu, Y. Li, Facile functionalization of graphene oxide with ethylenediamine as a solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction, *Catalysis Communications*, 64 (2015) 105-109.
- [99] C. Hou, Q. Zhang, M. Zhu, Y. Li, H. Wang, One-step synthesis of magnetically-functionalized reduced graphite sheets and their use in hydrogels, *Carbon*, 49 (2011) 47-53.
- [100] P.T.N. Nguyen, C. Salim, W. Kurniawan, H. Hinode, A non-hydrolytic sol-gel synthesis of reduced graphene oxide/TiO₂ microsphere photocatalysts, *Catalysis Today*, 230 (2014) 166-173.
- [101] X. Zhang, K. Li, H. Li, J. Lu, Dipotassium hydrogen phosphate as reducing agent for the efficient reduction of graphene oxide nanosheets, *Journal of Colloid and Interface Science*, 409 (2013) 1-7.
- [102] S. Kaveri, L. Thirugnanam, M. Dutta, J. Ramasamy, N. Fukata, Thiourea assisted one-pot easy synthesis of CdS/rGO composite by the wet chemical method: Structural, optical, and photocatalytic properties, *Ceramics International*, 39 (2013) 9207-9214.
- [103] Z. Tan, K. Sato, S. Ohara, Synthesis of layered nanostructured TiO₂ by hydrothermal method, *Advanced Powder Technology*, 26 (2015) 296-302.
- [104] S.K. Kansal, S. Sood, A. Umar, S.K. Mehta, Photocatalytic degradation of Eriochrome Black T dye using well-crystalline anatase TiO₂ nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 581 (2013) 392-397.
- [105] K.N. Kudin, B. Ozbas, H.C. Schniepp, R.K. Prud'homme, I.A. Aksay, R. Car, Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets, *Nano Letters*, 8 (2008) 36-41.
- [106] P. Cheng, Z. Yang, H. Wang, W. Cheng, M. Chen, W. Shangguan, G. Ding, TiO₂-graphene nanocomposites for photocatalytic hydrogen production from splitting water, *International Journal of Hydrogen Energy*, 37 (2012) 2224-2230.
- [107] E. Nouri, M.R. Mohammadi, P. Lianos, Impact of preparation method of TiO₂-RGO nanocomposite photoanodes on the performance of dye-sensitized solar cells, *Electrochimica Acta*, 219 (2016) 38-48.

- [108] M. Long, Y. Qin, C. Chen, X. Guo, B. Tan, W. Cai, Origin of Visible Light Photoactivity of Reduced Graphene Oxide/TiO₂ by in Situ Hydrothermal Growth of Undergrown TiO₂ with Graphene Oxide, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (2013) 16734-16741.
- [109] K.M. Parida, N. Sahu, P. Mohapatra, M.S. Scurrell, Low temperature CO oxidation over gold supported mesoporous Fe-TiO₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 319 (2010) 92-97.
- [110] W. Zhang, T. Lan, T. Ding, N.-L. Wu, M. Wei, Carbon coated anatase TiO₂ mesocrystals enabling ultrastable and robust sodium storage, *Journal of Power Sources*, 359 (2017) 64-70.
- [111] A. Hernández-Gordillo, S. Oros-Ruiz, R. Gómez, Preparation of efficient cadmium sulfide nanofibers for hydrogen production using ethylenediamine (NH₂CH₂CH₂NH₂) as template, *Journal of Colloid and Interface Science*, 451 (2015) 40-45.
- [112] X. Ma, F. Xu, Y. Liu, X. Liu, Z. Zhang, Y. Qian, Double-dentate solvent-directed growth of multi-armed CdS nanorod-based semiconductors, *Materials Research Bulletin*, 40 (2005) 2180-2188.
- [113] N.M.A. Hadia, S. García-Granda, J.R. García, Characterization of Single Crystalline CdS Nanowires Synthesized by Solvothermal Method, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14 (2014) 5449-5454.
- [114] P. Thakur, R. Chadha, N. Biswas, S.K. Sarkar, T. Mukherjee, S.S. Joshi, S. Kapoor, Synthesis and characterization of CdS doped TiO₂ nanocrystalline powder: A spectroscopic study, *Materials Research Bulletin*, 47 (2012) 1719-1724.
- [115] C. Li, Identifying the isolated transition metal ions/oxides in molecular sieves and on oxide supports by UV resonance Raman spectroscopy, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 203-212.
- [116] S. Oros-Ruiz, A. Hernández-Gordillo, C. García-Mendoza, A.A. Rodríguez-Rodríguez, R. Gómez, Comparative activity of CdS nanofibers superficially modified by Au, Cu, and Ni nanoparticles as co-catalysts for photocatalytic hydrogen production under visible light, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91 (2016) 2205-2210.

