



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ciencias de la Energía

CONVERSIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO₂ A HIDROCARBUROS MEDIANTE EL
USO DE TiO₂ MODIFICADO

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestría en Ciencias de la Energía

Presenta:

I.Q.M. Arturo Velasco Hernández

Dirigido por:

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Presidente

Mayén Hdez. S.A.
Firma

Dr. José Santos Cruz
Secretario

[Firma]
Firma

Dra. Claudia Gutiérrez Antonio
Vocal

[Firma]
Firma

Dra. Francisco Javier de Moure Flores
Suplente

[Firma]
Firma

Dra. María Lucero Gómez Herrera
Suplente

[Firma]
Firma

[Firma]
Dra. Silvia Lorena Amaya Llano
Director de la Facultad de Química

[Firma]
Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Director de Investigación y Posgrado



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Facultad de Ingeniería
Maestría en Ciencias de la Energía

CONVERSIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO₂ A HIDROCARBUROS MEDIANTE EL
USO DE TiO₂ MODIFICADO

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestría en Ciencias de la Energía

Presenta:

I.Q.M. Arturo Velasco Hernández

Dirigido por:

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Presidente

Firma

Dr. José Santos Cruz
Secretario

Firma

Dra. Claudia Gutiérrez Antonio
Vocal

Firma

Dra. Francisco Javier de Moure Flores
Suplente

Firma

Dra. María Lucero Gómez Herrera
Suplente

Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano
Director de la Facultad de Química

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Director de Investigación y Posgrado

Centro Universitario
Querétaro, Qro.
Noviembre, 2018

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación, se obtuvieron películas semiconductoras de dióxido de titanio modificadas con óxido de grafeno, nanopartículas de oro e impurificadas con oro, a partir de distintas soluciones precursoras sol-gel. Las películas se depositaron por el método de inmersión-remoción sobre vidrios portaobjetos y fueron sinterizadas a tres temperaturas: 450 °C, 500 °C y 550 °C. El óxido de grafeno fue sintetizado por el método de Hummers modificado; se obtuvieron laminas del material con tamaños entre 0.5 y 2 μm , con presencia de defectos estructurales y una separación interlaminar de 0.875 nm. Las nanopartículas de oro se obtuvieron mediante el método de Turkevich; todas fueron de forma esférica con diámetros entre 10 nm y 50 nm dependiente del precursor utilizado. Para la impurificación del dióxido de titanio, se probaron valores de 0.1 %, 0.5 % y 1 % atómico de oro. Tanto los materiales para modificar como todas las películas, fueron caracterizados por medio de espectroscopia UV-VIS, espectroscopia Raman, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión. El desempeño fotocatalítico, se determinó mediante el fotoblanqueo de una solución acuosa de azul de metileno (AM). Los materiales con un mayor desempeño en la degradación de AM, fueron probados en la fotoreducción de CO_2 a metanol. De esto último, se encontró que el material modificado con nanopartículas de oro sintetizadas con citrato de sodio, fue el mejor fotocatalizador. Con este material se logró una producción de $1.87 \mu\text{moles h}^{-1} \text{cm}^{-2}$ de metanol utilizando luz UV como fuente de excitación.

Palabras clave: Fotocatálisis, Energía, Combustibles solares, semiconductores.

ABSTRACT

In the present research work, titanium dioxide semiconductor films were obtained and doped with graphene oxide and gold nanoparticles from different sol-gel precursor solutions. The films were deposited by dip coating on glass slides substrates and sintered at three temperatures: 450 °C, 500 °C and 550 °C. The graphene oxide was synthesized by the modified Hummers method; material sheets with sizes between 0.5 and 2 μm were obtained, with the presence of structural defects and an interlaminar separation of 0.875 nm. The gold nanoparticles were obtained by the Turkevich method; all particles were spherical in shape with diameters between 10 to 50 nm depending on the precursor used. For the doping of titanium dioxide films, values of 0.1%, 0.5% and 1% atomic gold were tested. All the materials to use and the films were characterized by means of UV-VIS spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The photocatalytic performance was determined by the photobleaching of an aqueous solution of methylene blue (MB). The materials with a higher performance in the degradation of MB, were tested in the photoreduction of CO_2 to methanol. At last, it was found that the modification with gold nanoparticles synthesized with sodium citrate, was the best photocatalyst. With this material a production of 1.87 $\mu\text{moles h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ of methanol was achieved using UV light as a source of excitation.

Keywords: Photocatalysis, Energy, Solar fuels, semiconductors.

AGRADECIMIENTOS

- ❖ A la Facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro por permitirme emplear las instalaciones y equipos que hicieron posible el desarrollo de este proyecto.
- ❖ Al Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) y al Instituto de Neurobiología de la Universidad Nacional Autónoma de México por su apoyo en las caracterizaciones realizadas a los materiales.
- ❖ Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado durante mis estudios de posgrado.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
1. INTRODUCCIÓN	1
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	4
2.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA	4
2.2. REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO ₂	6
2.3. DIÓXIDO DE TITANIO	10
2.3.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL TiO ₂	10
2.3.2. PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DEL TiO ₂	12
2.3.3. ESTRATEGIAS DE MODIFICACIÓN DEL TiO ₂	13
2.3.3.1. MODIFICACIÓN DE TiO ₂ CON NANOPARTÍCULAS PLASMÓNICAS	14
2.3.3.1.1. RESONANCIA DEL PLASMÓN SUPERFICIAL	15
2.3.3.2. MODIFICACIÓN DE TiO ₂ CON ÓXIDO DE GRAFENO	17
3. OBJETIVOS	19
3.1. GENERAL	19
3.2. ESPECÍFICOS	19
4. METODOLOGÍA	20
4.1. MATERIALES Y EQUIPOS	20
4.2. PREPARACIÓN DE SUSTRATOS	22
4.3. SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO	23
4.4. SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE OG/TiO ₂	24
4.5. SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO	25

4.6. SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE Au/TiO ₂	27
4.7. SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE TiO ₂ :Au	28
4.8. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	29
4.9. FOTOREDUCCIÓN DE CO ₂	31
4.9.1. CUANTIFICACIÓN DE METANOL	32
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	36
5.1. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO	36
5.1.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS	36
5.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	37
5.1.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN	39
5.1.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	42
5.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO	42
5.2.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS	42
5.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	44
5.3. PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO MODIFICADAS CON ÓXIDO DE GRAFENO (OG/TiO ₂)	48
5.3.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS	48
5.3.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	53
5.3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	54
5.3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	56
5.3.5. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	58
5.4. PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO MODIFICADAS CON NANOPARTÍCULAS DE ORO (Au/TiO ₂)	62
5.4.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS	62
5.4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	65
5.4.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	67
5.4.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO / ANÁLISIS ELEMENTAL	69
5.4.5. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	72
5.5. PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO IMPURIFICADAS CON ORO (TiO ₂ :Au)	75

5.5.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS	75
5.5.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	78
5.5.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	79
5.5.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO / ANÁLISIS ELEMENTAL	80
5.5.5. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA	83
5.6. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA PARA LA REDUCCIÓN DE CO ₂	85
6. CONCLUSIONES	89
7. REFERENCIAS	91
8. ANEXOS	95

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Resumen de potenciales de reducción de algunas reacciones a pH = 7 en solución acuosa vs el electrodo normal de hidrógeno (Tahir and Amin, 2013).	9
2	Algunas propiedades fisicoquímicas de interés de la Anatasa y el Rutilo (Pelaez et al., 2012).	11
3	Compuestos precursores para la síntesis de las películas OG/TiO ₂	24
4	Compuestos precursores para la síntesis de las películas Au/TiO ₂	28
5	Compuestos precursores para la síntesis de las películas TiO ₂ :Au.	29
6	Comparación de valores característicos del grafito y el óxido de grafeno obtenidos a partir de los patrones de difracción de rayos.	39
7	Tamaños de las nanopartículas de oro estimados a partir de las imágenes TEM.	45
8	Anchos de banda prohibida para las películas de TiO ₂ modificadas con óxido de grafeno.	52
9	Anchos de banda prohibida para las películas de TiO ₂ modificadas con nanopartículas de oro de la síntesis C2.	65
10	Resultados de análisis elemental para las películas de Au/TiO ₂ .	72
11	Anchos de banda prohibida para las películas de TiO ₂ impurificadas con oro y sinterizadas a diferentes temperaturas.	76
12	Resultados de análisis elemental para las películas de TiO ₂ :Au.	83

- 13 Producciones de metanol a través de la fotoreducción de CO₂ 87
empleando las películas de TiO₂ modificadas y sinterizadas a
450 y 500 °C.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Distribución de fuentes de energía para el mundo en el 2008 (IPCC, 2008).	1
2	Consumo de energía primaria en el mundo en Millones de toneladas equivalentes de petróleo, Mtep (BP Statistical Review of world energy, 2016).	2
3	Mecanismos y vías para los procesos de oxidación y reducción fotocatalíticos sobre la superficie de un fotocatalizador heterogéneo (Tahir and Amin, 2013).	5
4	Posiciones de los bordes de las bandas de algunos semiconductores relativo a los niveles de energía de varios pares redox en agua (Fan et al., 2013).	8
5	Estructuras cristalinas del dióxido de titanio, (a) Anatasa, (b) Rutilo, (c) Brookita (Pelaez et al., 2012).	12
6	Modificaciones superficiales del TiO ₂ para su mejoramiento fotocatalítico.	14
7	Ilustración esquemática de la función del co-catalizador para la reducción de H ₂ O o CO ₂ a H ₂ ó CO y compuestos orgánicos en la presencia de H ₂ O (Fan et al., 2013).	15
8	Diagrama de flujo utilizado en la síntesis de las películas de OG/TiO ₂ .	26
9	Curva de calibración para la cuantificación de azul de metileno mediante espectroscopia UV-VIS de absorción.	30
10	Espectros de absorción del azul de metileno obtenidos para diferentes concentraciones.	31
11	Fotografía del reactor armado empleado en la reducción fotocatalítica de CO ₂ .	32

12	Espectros de absorción del complejo colorido de formaldehído obtenidos para diferentes concentraciones de metanol.	33
13	Curva de calibración para la cuantificación de metanol mediante espectroscopia UV-VIS de absorción.	34
14	Espectros de absorción UV-Vis del óxido de grafeno y del grafito	37
15	Resultados de difracción de rayos X. (a) Patrón de referencia PDF#00-041-1487 para el grafito, (b) Patrón de difracción del grafito, (c) patrón de difracción del óxido de grafeno sintetizado.	38
16	Espectro Raman medido con un láser de 465 nm de longitud de onda para la muestra de óxido de grafeno sintetizado y el grafito precursor.	41
17	Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del óxido de grafeno obtenido mediante la modificación del método de Hummers.	43
18	Espectros de absorción UV-VIS de los coloides nanopartículas de oro para las cuatro síntesis.	44
19	Micrografías electrónicas de transmisión de las nanopartículas de oro obtenidas con citrato de sodio como agente reductor, a) Y b) síntesis C1, c) y d) síntesis C2.	46
20	Micrografías electrónicas de transmisión de las nanopartículas de oro obtenidas con tartrato de sodio como agente reductor, a) Y b) síntesis T1, c) y d) síntesis T2.	47
21	Espectros de transmisión UV-VIS de las diferentes películas de TiO ₂ modificadas con óxido de grafeno (OG/TiO ₂) a diferentes temperaturas de sinterizado.	49
22	Gráfica $ahv^{1/2}$ vs hv de la película de OG/TiO ₂ 10% p. con temperatura de sinterizado de 450 °C.	50
23	Valores de ancho de banda prohibida para las películas de OG/TiO ₂ obtenidas a diferentes temperaturas de sinterizado.	51

24	Espectros Raman de películas con diferentes porcentajes peso de OG, sinterizadas a 450°C, 500 °C y 550 °C	53
25	Difractograma de rayos X para la película de OG/TiO ₂ 5% p. a una temperatura de sinterizado de 550 °C.	55
26	Morfología superficial de las películas de OG/TiO ₂ (5% p.) con tratamiento térmico a 550°C.	57
27	Morfología superficial de las películas de OG/TiO ₂ (10% p.) con tratamiento térmico a 550°C.	57
28	Micrografías de corte transversal de dos películas de OG/TiO ₂ sinterizadas a 450 °C, a) 5% p. de OG, b) 10% p. de OG.	58
29	Fotoblanqueado de AM con películas de OG/TiO ₂ sinterizadas a diferentes temperaturas a 3 horas de reacción bajo luz ultravioleta.	59
30	Fotoblanqueado de AM con películas de OG/TiO ₂ sinterizadas a 450 °C a 3 horas de reacción bajo luz ultravioleta y visible.	60
31	Fotoblanqueado de AM empleando luz solar y las películas de OG/TiO ₂ sinterizadas a una temperatura de 450 °C.	61
32	Espectros de transmisión de las películas de TiO ₂ modificadas con nanopartículas de oro y sinterizadas a una temperatura de 550 °C.	62
33	Espectros de transmisión de las películas de TiO ₂ modificadas con nanopartículas de oro de la síntesis C2 Y sinterizadas a diferentes temperaturas	63
34	Anchos de banda prohibida para las películas Au/TiO ₂ sinterizadas a una temperatura de 550 °C.	64
35	Espectros Raman de películas Au/TiO ₂ tratadas a una temperatura de sinterizado de 550°C.	66
36	Espectros Raman de películas Au/TiO ₂ C2 tratadas a diferentes temperaturas de sinterizado.	67
37	Patrones de difracción de rayos X de las películas Au/TiO ₂ C2 sinterizadas a diferentes temperaturas.	68

38	Morfología superficial de las películas de Au/TiO ₂ a una temperatura de sinterizado de 550°C.	69
39	Micrografías de corte transversal de dos películas de Au/TiO ₂ C2 sinterizadas a a) 450 °C y b) 500 °C.	70
40	Espectros de energía dispersiva de rayos X de las películas a) Au/TiO ₂ C1, b) Au/TiO ₂ C2 sinterizadas a una temperatura de 550 °C.	71
41	Curvas de degradación fotocatalítica de AM utilizando películas de TiO ₂ modificadas con nanopartículas de oro y sinterizadas a 550 °C.	73
42	Relaciones de fotodegradación de AM bajo luz ultravioleta y visible a tres horas de reacción utilizando películas de TiO ₂ sinterizadas a diferentes temperaturas y modificadas con nanopartículas de oro.	74
43	Espectros de transmisión de las películas de TiO ₂ impurificadas con oro y sinterizadas a diferentes temperaturas.	75
44	Valores de ancho de banda prohibida para las películas de TiO ₂ :Au obtenidas a diferentes temperaturas de sinterizado.	77
45	Espectros Raman para las películas de TiO ₂ impurificadas con oro y sinterizadas a diferentes temperaturas.	78
46	Desplazamiento del modo B _{1g} en los espectros Raman de las películas TiO ₂ :Au sinterizadas a 500 °C.	80
47	Patrones de difracción de rayos X para algunas películas de TiO ₂ impurificadas con oro.	81
48	Morfología superficial de las películas de TiO ₂ :Au, sinterizadas a una temperatura de 550°C. a) 0.1 % Au y b) 0.5 % Au.	82
49	Micrografía de corte transversal de la película TiO ₂ :Au 1.0% at. sinterizada a 450 °C.	82

50	Curvas de degradación fotocatalítica de AM bajo luz ultravioleta utilizando películas de TiO ₂ impurificadas con oro y sinterizadas a 550 °C.	84
51	Relación de degradaciones fotocatalíticas de AM a 3 horas de reacción bajo luz ultravioleta utilizando películas de TiO ₂ impurificadas con oro y sinterizadas a diferentes temperaturas.	85
52	Producción de metanol a través de la fotoreducción de CO ₂ empleando las películas de TiO ₂ modificadas y sinterizadas a 450 y 500 °C.	88
53	Espectro de emisión para lámpara germicida ultravioleta Philips G15T8.	95
54	Espectro de emisión para lámpara de luz visible	96
55	Espectro de emisión para lámpara germicida ultravioleta Techno Lite G8T5.	96

1. INTRODUCCIÓN

Debido a la limitada cantidad de fuentes de energía y los recientes efectos del uso de combustibles fósiles sobre el entorno global el paradigma de suministro de energía está cambiando; se está llevando a cabo la transición de un escenario basado en el uso de rocas ricas en carbono, turba y líquidos encontrados en la tierra a uno basado en fuentes renovables, tales como cultivos energéticos, la luz solar y el viento. De acuerdo al Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC por sus siglas en inglés), el petróleo (34.6%), carbón (28.4%), gas (22.1%), y energía nuclear (2.0%) fueron las mayores fuentes energéticas mundiales en el 2008. El porcentaje de energías renovables fue de 12.8%; sin embargo, si la quema simple de biomasa tradicional (6.3%) es excluida, las energías renovables contarían por únicamente 6.6% del total del consumo como se observa en la Figura 1 (Izumi, 2013).

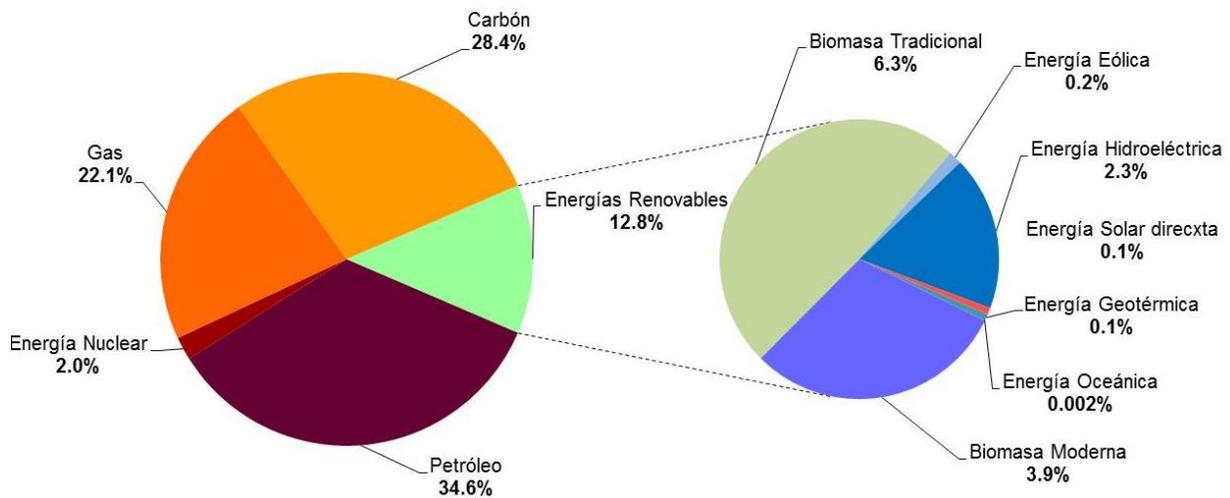


Figura 1. Distribución de fuentes de energía para el mundo en el 2008 (IPCC, 2008).

Por otra parte. El gran crecimiento demográfico, demanda ahora mayor cantidad de energía para suministrar al planeta. En la Figura 2, se observa la tendencia del consumo energético del planeta desde 1990 al 2015. Este rápido aumento de la

demanda de energía ha acelerado la explotación de los recursos energéticos del entorno natural y, en última instancia, ha provocado graves problemas de escasez de energía y cambio climático.

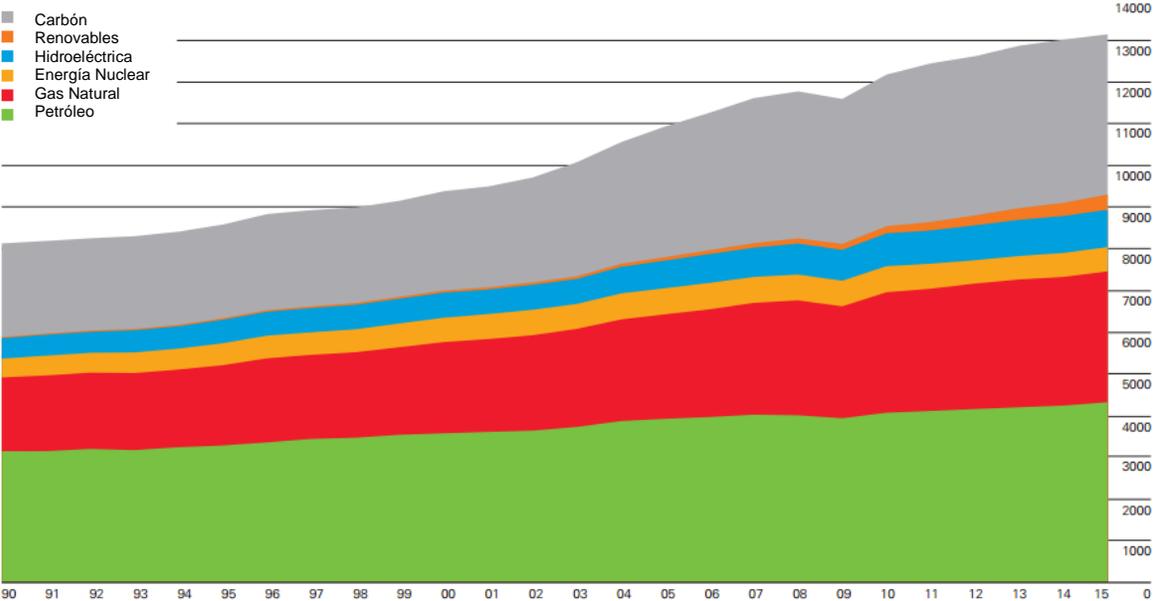


Figura 2. Consumo de energía primaria en el mundo en Millones de toneladas equivalentes de petróleo, Mtep (BP Statistical Review of world energy, 2016).

Las emisiones de CO₂ asociadas al gran consumo de energía continúan creciendo año con año. Los combustibles fósiles son la fuente de energía más utilizada en el mundo, ya que el 85.1 % de la energía mundial procede de ellos y su combustión es en gran medida responsable de las grandes cantidades de emisiones antropogénicas, siendo el incremento de la temperatura global del planeta uno de los mayores problemas efecto de dichas emisiones (Szulejko et al., 2016). Por ello, muchas investigaciones se han realizado para convertir el dióxido de carbono el productor de valor agregado.

Una de las formas de conversión de CO₂ puede llevarse a cabo en condiciones suaves mediante el empleo de procesos fotocatalíticos, los cuales requieren de una fuente de luz, un agente de sacrificio y un fotocatalizador adecuado.

La energía solar es una de las mejores opciones para el futuro energético del mundo por varias razones. Primero, la energía solar es la fuente de energía más abundante de las energías renovables; el sol emite a la tasa de 3.8×10^{23} kW, de los cuales aproximadamente 1.8×10^{14} kW son interceptados por la tierra. Estudios demuestran que la demanda de energía global se puede satisfacer mediante el uso satisfactorio de la energía solar, ya que es abundante en la naturaleza y disponible sin costo alguno. En segundo lugar, la energía solar es una fuente prometedora de energía en el mundo porque no es agotable, dando una eficiencia de salida sólida y creciente (Kannan y Vakeesan, 2016).

Aunque existen varias maneras de utilizar la energía solar, como lo son la solar fotovoltaica (PV) y las tecnologías de concentración de energía solar (CSP), la conversión directa de energía solar en energía química, preferentemente hidrógeno, es una de las rutas ideales más prometedoras para la demanda energética actual (Fan et al., 2013). La imitación de la fotosíntesis natural por el uso de materiales semiconductores para lograr la reducción fotocatalítica de CO₂ en valiosos combustibles solares como lo son el CH₄, HCO₂H, CH₂O y CH₃OH, es conocida como una de las mejores soluciones para abordar los problemas antes mencionados (Low et al., 2017).

La energía de la radiación solar puede ser capturada mediante la excitación de pares electrón-hueco en un material semiconductor. Dichos pares pueden convertirse directamente a energía eléctrica o bien pueden ser transferidos a moléculas orgánicas o inorgánicas para obtener un combustible. El presente protocolo de investigación se centrará en este último proceso, para el cual, la modificación superficial de TiO₂ con óxido de grafeno y nanopartículas metálicas, incrementa la eficiencia de un sistema fotocatalítico para la reducción y conversión de CO₂.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

La fotocatalisis es ampliamente usada para describir un proceso en el cual ocurre la aceleración de una reacción cuando un material, generalmente un semiconductor, interactúa con luz de suficiente energía (o de cierta longitud de onda) para producir especies oxidantes reactivas las cuales permiten la transformación fotocatalítica de un compuesto.

En particular, la fotocatalisis heterogénea es una disciplina que se diferencia de la catálisis convencional en el modo de activación del catalizador, el cual se lleva a cabo mediante la absorción de fotones por parte del material semiconductor a diferencia de la activación térmica de la catálisis convencional (Herrmann, 1999).

En la fotocatalisis, la luz de una energía más grande que el ancho de banda prohibida del semiconductor, excita un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción como se puede observar en el esquema de la Figura 3. En el caso del dióxido de titanio en forma de Anatasa, el ancho de banda prohibida es de 3.2 eV, por lo tanto, es requerido para el proceso luz ultravioleta ($\lambda \leq 387$ nm). La absorción de un fotón excita a un electrón a la banda de conducción (BC) generando un hueco positivo en la banda de valencia (BV).



Una vez producida la separación de cargas, éstas pueden difundir a la superficie del semiconductor y reaccionar con las especies adsorbidas en procesos de oxidación y reducción. Estas reacciones redox tendrán lugar siempre que el tiempo de vida medio de las cargas sea suficiente para difundirse hasta la superficie y reaccionar con dichas especies adsorbidas (Pelaez et al., 2012; Karamian y Sharifnia, 2016).

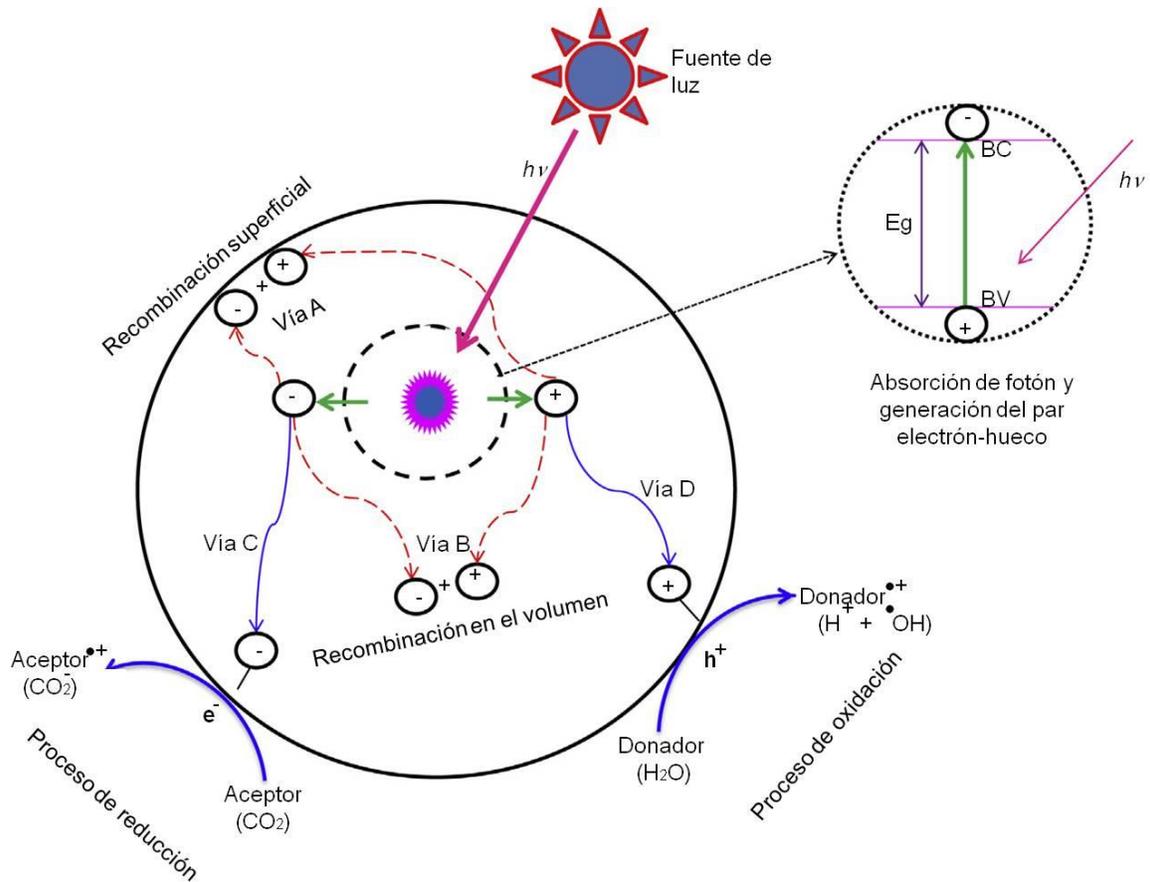


Figura 3. Mecanismos y vías para los procesos de oxidación y reducción fotocatalíticos sobre la superficie de un fotocatalizador heterogéneo (Tahir and Amin, 2013).

El fenómeno de fotocatalisis heterogénea básicamente es un mecanismo complejo debido a que muchas vías son posibles para obtener el producto final. La tasa de rendimiento de los productos es también dependiente de la vida de los electrones y huecos fotogenerados. Por otro lado, la velocidad de transferencia de cargas depende de la posición de los bordes de las bandas (BV y BC) y los potenciales redox de las especies absorbidas. En general, durante el proceso de fotocatalisis, si las cargas tienen suficiente energía para separarse, entonces son posibles las siguientes vías/rutas que se observan en la Figura 3 (Tahir y Amin, 2013).

- a) En competencia con la transferencia de carga a especies adsorbidas, es posible que los electrones y huecos se recombinen. Los electrones y huecos separados pueden recombinarse dentro del volumen del semiconductor o en su superficie.
- b) La recombinación superficial (vía A) ocurre cuando los electrones y huecos son recombinados en la superficie del semiconductor. Sin embargo, si ellos se recombinan dentro del fotocatalizador heterogéneo entonces el proceso se conoce como recombinación en volumen (vía B).
- c) Los electrones fotoinducidos pueden moverse a través de la superficie exterior del semiconductor y ser atrapados por especies adsorbidas. Este proceso de transferencia de electrones puede ser más efectivo si las especies a adsorber (p. ej. CO_2 y H_2O) ya existen en la superficie del catalizador. En la superficie, el semiconductor puede donar electrones para reducir aceptores (CO_2 , vía C), a su vez, un hueco puede ser transferido a la superficie donde un electrón de una especie donadora puede combinarse con el hueco de la superficie para oxidar la especie donadora (H_2O , vía D).

En particular, la fotoactividad de los materiales semiconductores depende de: a) la composición del medio de reacción, b) la adsorción de los reactivos sobre la superficie del semiconductor (p. ej. CO_2 y H_2O), c) el tipo de semiconductor y sus características cristalinas/morfológicas, y d) la habilidad del semiconductor para absorber luz UV o visible. Para el TiO_2 , varios métodos de obtención han sido desarrollados y tienen un gran impacto en las recientes aplicaciones de conversión energética (Nakata et al., 2012).

2.2. REDUCCIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO_2

La fotoreducción de CO_2 es un proceso atractivo el cual permite el almacenaje de energía solar y la síntesis de combustibles solares. La fotoreducción del CO_2 comenzó en 1979, donde Inoue y colaboradores reportaron su reducción utilizando TiO_2 (Han et al., 2017).

La conversión de CO_2 en combustibles solares es un proceso de multietapas en el cual están incluidas la adsorción, la activación de CO_2 y la disociación de enlaces

de C-O. La conversión fotocatalítica de CO_2 para la formación de un hidrocarburo simple como lo es el metano, es un proceso más complejo que la ruptura de la molécula de H_2O ; debido a que se necesitan 8 electrones para reducir el CO_2 a CH_4 . Además de metano, otros posibles productos son el metanol y el formaldehído (Barrios et al., 2015; Pham y Lee, 2017).

El CO_2 es termodinámicamente un compuesto estable, el cual es difícil de ser oxidado o reducido a varios compuestos químicos y/o combustibles a bajas temperaturas de operación. El potencial estándar de reducción del H_2O para producir H_2 es bajo ($E^\circ_{\text{red}} = 0 \text{ V}$), este es aún menor que el potencial estándar de reducción del CO_2 para generar CO_2^- ($E^\circ_{\text{red}} = -1.9 \text{ V}$). En la fotocatalisis de CO_2 con H_2O , las fotoreacciones son supuestamente más favorables para reducir H_2O a través de la separación de agua en lugar de CO_2 . Por lo tanto, durante la reducción de CO_2 es recomendable medir el volumen de hidrógeno generado junto con los otros productos. De esta manera, si el H_2 no es producido, entonces es una buena indicación de que el H_2O no está compitiendo con el CO_2 . Sin embargo, si un gran volumen de H_2 es obtenido entonces será una indicación de que la descomposición de agua es la reacción dominante. Bajo ciertas circunstancias, la actividad fotocatalítica puede ser reevaluada usando otras condiciones de operación, preferentemente en la ausencia de H_2O . Sin embargo, para la reducción de CO_2 a CH_3OH y CH_4 es necesario un agente reductor que sirva de fuente de hidrógeno (Tahir y Amin, 2013).

En la fotocatalisis para la reducción de CO_2 con H_2O , la energía de los fotones requerida depende del semiconductor de empleo. La posición de los bordes de las bandas es además otro parámetro importante, y sólo podrá ser compatible con los potenciales redox de las especies químicas relacionadas como se muestra en la Figura 4. Para la evolución de H_2 y la reducción de CO_2 , el borde de la BC debe situarse a una posición más elevada (valor más negativo) que el potencial redox del $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ o CH_4/CO_2 ($\text{CH}_3\text{OH}/\text{CO}_2$, HCHO/CO_2 , HCOOH/CO_2 o CO/CO_2), mientras que la posición del borde de la BV más por debajo (valor más positivo) que el potencial redox de $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (Fan et al., 2013). Debido a que existen varias vías de

reacciones de reducción con diferentes potenciales químicos para incrementar la selectividad, los niveles de energía deben ser ajustados para el producto deseado. Además, los niveles de energía de la BC y la BV (bordes de las bandas del fotocatalizador) deben estar por encima y por debajo de los potenciales de oxidación y reducción respectivamente (Sohn et al., 2017).

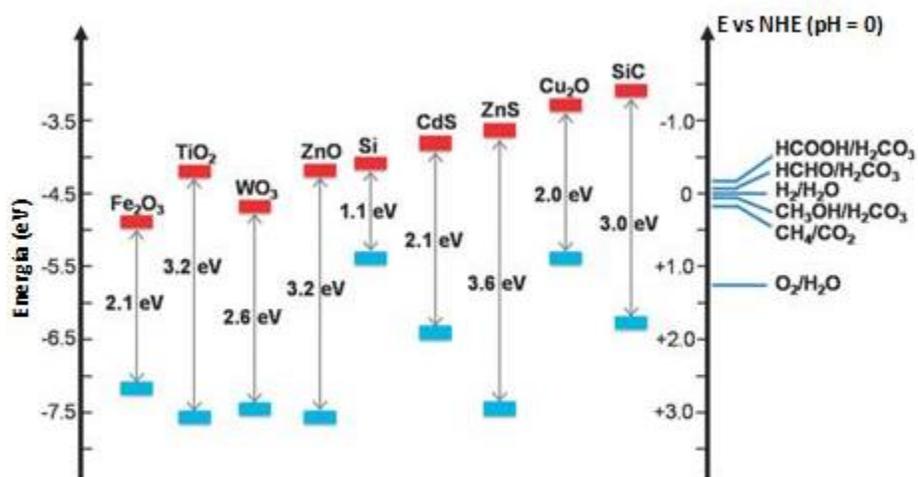


Figura 4. Posiciones de los bordes de las bandas de algunos semiconductores relativo a los niveles de energía de varios pares redox en agua (Fan et al., 2013).

Algunas de las reacciones más probables que pueden ocurrir durante la reducción del CO₂ con H₂O en términos del potencial de reducción termodinámico vs electrodo normal de hidrógeno (NHE por sus siglas en inglés) están expresadas por las ecuaciones resumidas en el Cuadro 1. En base a todas las reacciones mostradas en dicho cuadro, y lo comentado anteriormente, se hace constar que la fotorreducción de CO₂ no es una reacción compuesta de una única etapa, sino por un conjunto de procesos multielectrónicos secuenciales en el cual varios procesos están en competencia.

Cuadro 1. Resumen de potenciales de reducción de algunas reacciones a pH = 7 en solución acuosa vs el electrodo normal de hidrógeno (Tahir y Amin, 2013).

Ecuaciones Químicas	Potencial termodinámico (V vs NHE)	Ecuación
$\text{CO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{CO}_2^-$	-2.00	(2)
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	-0.41	(3)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.61	(4)
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.52	(5)
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.48	(6)
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.38	(7)
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-0.24	(8)
$\text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.166	(9)
$\text{H}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.05	(10)
$\text{H}_2\text{CO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.044	(11)
$2\text{CO}_3^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.478	(12)
$2\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	0.311	(13)
$2\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.209	(14)
$2\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HCOO}^-$	0.145	(15)
$\text{HCOO}^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.157	(16)

2.3. DIÓXIDO DE TITANIO

El dióxido de titanio (TiO_2) es uno de los semiconductores más importantes en la familia de los óxidos metálicos de transición; Este compuesto es principalmente usado como pigmento blanco (en pinturas, plásticos, papel, alimentos, farmacéuticos, entre otros productos), y como un absorbente de luz UV en protectores solares. El TiO_2 tiene grandes ventajas como lo son su buena estabilidad química, su bajo costo, baja toxicidad, su abundancia en fuentes naturales y su gran habilidad para degradar un amplio abanico de contaminantes en fase líquida y gaseosa; esto lo hace muy útil en procesos fotocatalíticos y fotovoltaicos (Brayner et al., 2013). Como fotocatalizador es de gran interés en las investigaciones de conversión fotocatalítica de CO_2 en combustibles solares y energía (Li et al., 2014). Por lo anterior, se describen a continuación algunas de sus propiedades estructurales, optoelectrónicas y de modificación más relevantes de este semiconductor con influencia sobre su actividad fotocatalítica.

2.3.1. PROPIEDADES ESTRUCTURALES DEL TiO_2

El TiO_2 tiene tres diferentes polimorfos, estos son la Anatasa, el Rutilo y la Brookita. Las fases más comúnmente observadas son la Anatasa y el Rutilo. Para el TiO_2 a granel, el Rutilo es la fase más estable a elevadas temperaturas, pero la Anatasa y la Brookita son comunes en grano fino (nano escala) tanto de su forma natural como sintética (Chen, 2009).

La Anatasa y Brookita son materiales típicamente metaestables, y se transformarán a la fase termodinámicamente estable Rutilo bajo calcinación a temperaturas que excedan los 600 °C. La Anatasa es termodinámicamente más estable cuando el tamaño de partícula (TP) es menor a 11 nm, la Brookita es la fase estable cuando se encuentran en el intervalo de 11 nm < TP < 35 nm, y para el Rutilo TP > 35 nm. En cada uno de estos polimorfos, la celda unidad se compone de octaedros distorsionados de TiO_6 , en los cuales cada átomo de titanio (Ti^{4+}) se coordina a seis átomos de oxígeno (O^{2-}); tanto la estructura cristalina como la estructura de bandas quedan determinadas entonces por las diferencias que existan en los patrones de

crecimiento de las celdas, las distancias interatómicas y los tipos de distorsión que presente el material. La Anatasa se compone de los octaedros que comparten esquinas (vértices), los cuales forman planos (001) que resultan en una estructura tetragonal. En el Rutilo, los octaedros comparten bordes en los planos (001) para dar otra estructura tetragonal; y en la Brookita, tanto bordes como esquinas son compartidas para dar lugar a una estructura ortorrómbica, éste polimorfo es el menos estudiado debido a que generalmente presenta una menor actividad fotocatalítica. Las propiedades estructurales de los dos polimorfos más estudiados en fotocatalisis se pueden ver resumidas en el Cuadro 2. La Figura 5 muestra las estructuras cristalinas de los tres materiales (Pelaez et al., 2012).

Cuadro 2. Algunas propiedades fisicoquímicas de interés de la Anatasa y el Rutilo (Pelaez et al., 2012).

Propiedad	Anatasa	Rutilo
Peso molecular (g/mol)	79.88	79.88
Punto de fusión (°C)	1825	1825
Punto de ebullición (°C)	2500-3000	2500-3000
Absorción de luz (nm)	<390	<415
Dureza Mohr	5.5	6.5-7.0
Índice de refractividad	2.55	2.75
Constante dieléctrica	31	114
Densidad (g/cm ³)	3.79	4.13

La fase Anatasa es la más activa desde el punto de vista fotocatalítico, siendo ésta, la que presenta una estructura menos densamente empaquetada según se puede ver en el Cuadro 2. El Rutilo posee una estructura más densamente empaquetada que la Anatasa, lo cual puede tener también consecuencias sobre su reactividad.

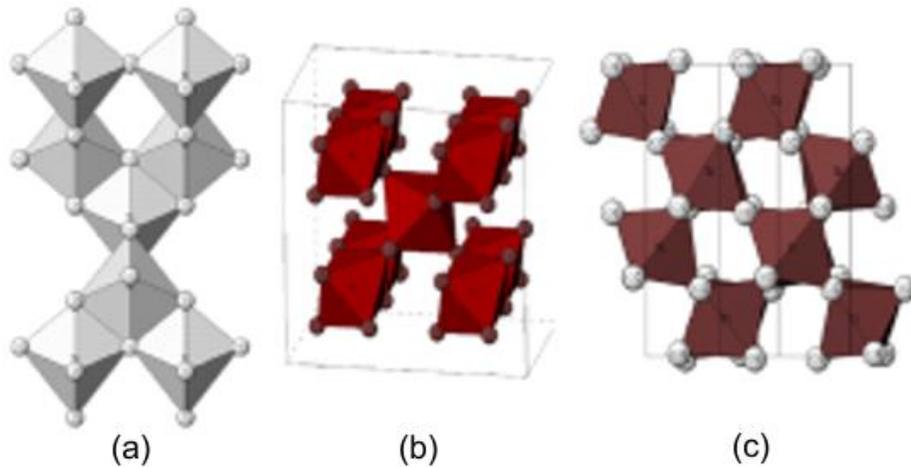


Figura 5. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio, (a) Anatasa, (b) Rutilo, (c) Brookita (Pelaez et al., 2012).

2.3.2. PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DEL TiO_2

Las propiedades electrónicas del TiO_2 varían de acuerdo al polimorfo de estudio. Estudios detallados sobre el Rutilo a bajas temperaturas muestran que el ancho de banda prohibida cerca del borde está dominado por transiciones directas a 3.06 eV (405 nm, 1.6 K). En el caso de la Anatasa, existe un consenso de que la absorción en el borde se encuentra alrededor de 3.2 eV (384 nm), asociado con transiciones indirectas. La Brookita tiene energías de ancho de banda prohibida desde 3.1 a 3.4 eV (365 - 400 nm), ambos límites, son tanto mayor y menor que el valor de la Anatasa y parece no existir un consenso sobre si las transiciones son directas o indirectas. Todos estos valores dan transiciones en el dominio del ultravioleta. Debido al tamaño de las partículas de TiO_2 a nanoescala, su ancho de banda prohibida es más grande que para partículas de TiO_2 a mayores escalas (Brayner et al., 2013). En adición a esto, la superficie del TiO_2 es altamente hidrofílica bajo radiación de luz UV y su mecanismo involucra la generación de pares electrón-hueco producidos en el interior del material donde los huecos son atrapados por sitios de oxígeno en la red, los cuales pueden romper sus enlaces con los iones de

titanio y éste a su vez coordinarse con moléculas de agua para formar grupos de OH en la superficie, las cuales presentan la elevada hidrofiliidad (Nakata et al., 2012).

El TiO₂ es típicamente un semiconductor tipo n debido a su deficiencia de oxígeno la cual causa la presencia de centros Ti³⁺, no obstante, el valor de ancho de banda prohibida no sólo depende de la estructura cristalina, sino que puede verse modificado por la presencia de defectos e impurezas en la red cristalina del material (Pelaez et al., 2012).

2.3.3. ESTRATEGIAS DE MODIFICACIÓN DEL TiO₂

El TiO₂ sufre bajas eficiencias de fotoconversión para aplicaciones prácticas de reducción fotocatalítica de CO₂, debido a su rápida recombinación de pares electrón-hueco; además, atribuido a su gran valor de ancho de banda prohibida, simplemente 5% de la radiación incidente de luz solar puede ser utilizada por el TiO₂ puro para reacciones fotocatalíticas. Por lo tanto, desde un punto de vista práctico, es de gran importancia mejorar la eficiencia de separación de pares electrón-hueco y habilitar la utilización de luz para este material. Una de las más ampliamente aplicadas mejoras para preparar TiO₂ altamente eficiente para la reducción de CO₂ es su modificación superficial, las cuales van desde dopado, depositaciones metálicas, modificaciones con álcalis, construcción de heterouniones y cargas de materiales de base carbono (Figura 6) (Low et al., 2017).

Estos mecanismos se centran, principalmente, en la modificación de la estructura de bandas del TiO₂ para tratar de ampliar el intervalo de absorción de luz, optimizar el transporte de cargas y reducir los procesos de recombinación. A continuación se describirán dos estrategias de modificación, basada en nanopartículas plasmónicas de oro (deposición metálica) y la adición de óxido de grafeno al TiO₂ (carga con materiales de base carbono).

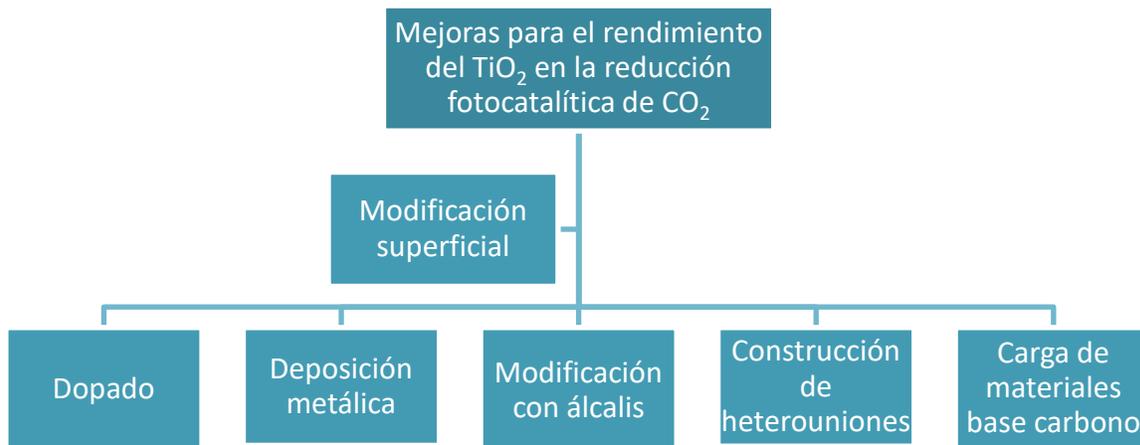


Figura 6. Modificaciones superficiales del TiO₂ para su mejoramiento fotocatalítico.

2.3.3.1. MODIFICACIÓN CON NANOPARTÍCULAS PLASMÓNICAS

Una manera efectiva para facilitar la separación de carga involucra la depositación de nanopartículas de metales nobles con una elevada función de trabajo (p. ej. Ag y Au) sobre soportes de óxido metálicos. Esta combinación metal-semiconductor ha probado ser eficiente en la inhabilitación de la recombinación de pares electrón-hueco con las partículas metálicas actuando como irreversibles sumideros de electrones, ayudando a mejorar la eficiencia de separación de carga y resultando en una elevada tasa de reacción fotocatalítica (Dura, 2014).

Como los niveles de la energía de Fermi de estos metales están típicamente por debajo que la de algunos semiconductores, como es el caso del TiO₂, los electrones fotogenerados pueden ser fácilmente atrapados por las nanopartículas metálicas. Mientras tanto, los huecos fotogenerados se mantienen en el semiconductor. Esto forma una barrera, conocida como barrera de Schottky, entre las nanopartículas metálicas y el semiconductor, y dicha barrera puede retardar la recombinación de las especies fotogeneradas. La función de las nanopartículas metálicas como co-

catalizadores es proveer centros activos para la activación y reducción de H_2O a H_2 o la activación y reducción de CO_2 a CO y compuestos orgánicos como CH_4 , CH_3OH en presencia de H_2O ; mientras la oxidación de H_2O o un reactivo de sacrificio ocurre en otro sitio sobre el semiconductor u otro co-catalizador, como se puede observar en la Figura 7 (Fan et al., 2013).

En las nanopartículas de metales nobles, la interacción de los electrones libres del metal con el campo eléctrico de la luz incidente, genera propiedades optoelectrónicas únicas de estos materiales y los fenómenos de resonancia óptica conocidos como plasmones de superficie, son generados por dichas interacciones.

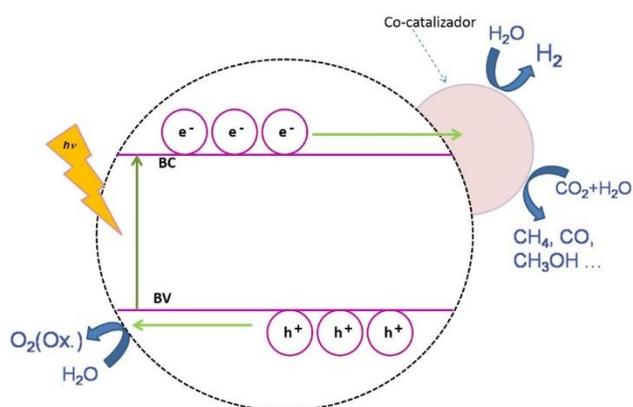


Figura 7. Ilustración esquemática de la función del co-catalizador para la reducción de H_2O o CO_2 a H_2 o CO y compuestos orgánicos en la presencia de H_2O (Fan et al., 2013).

2.3.3.1.1. RESONANCIA DEL PLASMÓN SUPERFICIAL

Los plasmones son las oscilaciones colectivas de las cargas libres en un material conductor. La luz por debajo de la frecuencia del plasmón es reflejada debido a que los electrones en el metal apantallan el campo eléctrico de la luz. La luz por encima de la frecuencia del plasmón es transmitida debido a que los electrones no pueden responder suficientemente rápido para apantallarla.

Los plasmones superficiales son oscilaciones colectivas confinadas en las superficies de los materiales conductores e interaccionan fuertemente con la luz, dando lugar al fenómeno conocido como resonancia del plasmón de superficie. Irradiando las nanopartículas metálicas con luz a su frecuencia del plasmón genera intensos campos eléctricos en la superficie de las nanopartículas.

La frecuencia de esta resonancia puede ser modulada por el tamaño de la partícula, su forma, el tipo de material y su proximidad a otras nanopartículas. Por ejemplo, es posible cambiar la resonancia del plasmón del Au desde el intervalo visible a las longitudes de onda infrarrojas mediante la minimización del tamaño de partícula (Hou y Cronin, 2013). Linic y colaboradores (2011) describen este fenómeno como la resonancia fotoinducida de las oscilaciones colectivas de los electrones de valencia, la cual, es establecida cuando la frecuencia de los fotones coincide con la frecuencia natural de los electrones de superficie que oscilan contra la fuerza restauradora de los núcleos positivos (Linic et al., 2011).

Si los electrones son transferidos fuera del metal a un material/compuesto adyacente, esto puede conducir a reacciones de oxidación/reducción química, lo cual forma parte de un proceso fotocatalítico. Se ha demostrado que las reacciones catalizadas por nanopartículas metálicas plasmónicas ocurren a bajas temperaturas cuando son irradiadas con luz en comparación de sin luz, lo cual disminuye la formación de productos no deseados durante el proceso (Sarina et al., 2014).

2.3.3.2. MODIFICACIÓN CON ÓXIDO DE GRAFENO

El grafeno, es una hoja nano bidimensional de carbonos con hibridación sp^2 arreglados en una estructura tipo panal, y posee muchas propiedades únicas como lo son; una muy elevada área superficial específica teórica ($\sim 2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), movilidad excelente de transportadores de carga ($\sim 200000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) y buena fuerza mecánica. El grafeno se ha convertido en uno de los materiales más estudiados y se le han encontrado grandes potenciales en diversas aplicaciones, tales como composites, recubrimientos, pinturas y tintes, capas conductoras transparentes, bio-aplicaciones y almacenaje de energía (Fan et al., 2013; Chua and Pumera, 2014). En la mayoría de los casos, el grafeno parcialmente oxidado es favorable para sus propiedades ópticas, conductivas y químicas sintonizables. El óxido de grafeno (OG) puede considerarse como grafeno funcionalizado por grupos de ácido carboxílico, hidroxilos y epóxidos. Los diversos grupos funcionales oxigenados aislados y la relación estequiométrica de C/O en el plano basal hacen que el OG sea un semiconductor de un amplio ancho de banda prohibida, de características más aislantes (Shown et al., 2014).

Generalmente se puede abrir una brecha de energía de electrones por oxidación de grafeno, y el valor del intervalo de energía depende del grado de oxidación del grafeno y de las especies de grupos que contienen oxígeno. Esto significa que el OG podría cambiar de conductor a aislante ajustando las relaciones C/O. El óxido de grafeno puede ser un semiconductor de tipo p o tipo n. La oxidación del grafeno podría causar distorsión de la estructura del grafeno; por lo tanto, diferentes grados de oxidación del grafeno resultarían en diversas brechas de energía y distorsión de la estructura, y luego causarían diferentes propiedades químicas del grafeno (Chen et al., 2014).

La modificación del TiO_2 con una sustancia carbonosa en la superficie puede inducir sensibilidad a la actividad en la luz visible. Al combinar nanocristales de TiO_2 con grafeno, los electrones excitados de TiO_2 podrían transferirse de la banda de conducción al grafeno a través de un mecanismo de percolación (Tan et al., 2013).

El OG sirve como sumidero de electrones y un puente de transporte eficaz de carga debido a su alta movilidad de electrones y su conjugación extendida electrones π . La barrera de Schottky en la interface de ambos componentes separa los pares electrón-hueco fotoinducidos, y disminuye la tasa de recombinación de carga que a su vez mejora la fotoestabilidad del compuesto híbrido (Tan et al., 2017). Bajo irradiación de luz UV o visible, la generación de fotocorriente de TiO_2 basado en grafeno muestra una densidad de corriente superior a la de TiO_2 debido a su alta conductividad de la estructura de conjugación π - π de átomos de carbono. La formación de enlaces Ti-O-C extiende el borde de absorción de luz a longitudes de onda más largas, dando como resultado una reducción de la energía de intervalo de banda (Lin et al., 2017).

3. OBJETIVOS

3.1. GENERAL

Obtener productos de alto valor agregado a través de la conversión fotocatalítica de CO₂ y con el empleo de películas delgadas de TiO₂ modificadas con óxido de grafeno, nanopartículas de oro e impurificadas con oro.

3.2. ESPECÍFICOS

- Obtener los precursores óxido de grafeno y nanopartículas de oro para la modificación del TiO₂.
- Preparar fotocatalizadores activos en forma de películas delgadas de TiO₂ modificado mediante la técnica de inmersión–remoción a partir de soluciones sol-gel.
- Evaluar la conversión fotocatalítica de CO₂ mediante fotocatálisis heterogénea con el empleo de las películas delgadas.
- Estudiar la influencia que ejercen parámetros como la composición superficial, la estructura, la morfología y el borde de absorción óptico en el comportamiento fotocatalítico.

4. METODOLOGÍA

En esta sección se detallan los recursos materiales que se utilizaron a lo largo del trabajo de investigación, tanto reactivos como equipos. Se hace una descripción de la metodología utilizada para la síntesis del óxido de grafeno, el crecimiento de películas de TiO₂ modificadas con óxido de grafeno (OG/TiO₂), la síntesis de nanopartículas de oro, así como el crecimiento de películas de TiO₂ modificadas con nanopartículas de oro (Au/TiO₂) y de películas de TiO₂ impurificadas con oro (TiO₂:Au). Posteriormente se describe la metodología utilizada en la evaluación de la eficiencia fotocatalítica. Por último, se menciona el procedimiento realizado en la conversión fotocatalítica de CO₂ con las películas de TiO₂ sintetizadas, así como la cuantificación de metanol obtenido después de las fotoreducciones de CO₂.

A continuación, se presenta una lista de los principales materiales y reactivos utilizados en los procedimientos de síntesis de los materiales precursores y de las películas de TiO₂ modificadas.

4.1. MATERIALES Y EQUIPOS

- Caja de guates para atmósfera controlada
- Cajas coplin
- Cápsulas de cuarzo
- Centrífuga
- Celdas de plástico y cuarzo para espectrofómetro
- Cortador para sustratos de vidrio
- Cristalería de laboratorio en general
- Baño ultrasónico
- Equipo de inmersión remoción
- Espátulas
- Frascos de plástico
- Horno eléctrico
- Materiales de laboratorio en general
- Matraces volumétricos

- Matraces Erlenmeyer
- Micropipetas
- Mufla
- Pinzas para sustratos de vidrio
- Plato caliente con agitación
- Sustratos portaobjetos de vidrio

Para las realizar las pruebas de caracterización de los materiales se hizo uso de los siguientes equipos:

- Difracción de Rayos X (DRX). Difractómetro de rayos X de la marca Rigaku modelo MiniFlex+ con una fuente de Cu de 0.15406 nm y configuración estándar de análisis cualitativo para muestras en forma de polvos.
- Difracción de Rayos X (DRX). Difractómetro de rayos X de la marca Panalytical modelo X'pert PRO con una fuente de Cu de 0.15406 nm y configuración de haz rasante.
- Microscopio electrónico de transmisión (TEM). Microscopio de la marca JEOL modelo JEM-1010 y rejillas de Cu mesh 300.
- Microscopía electrónica de barrido (SEM). Microscopio marca JEOL modelo JSM-6300.
- Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X. Equipo detector marca Bruker modelo 5010 XFlash acoplado al microscopio electrónico de barrido.
- Espectroscopia Raman. Equipo de espectroscopia Raman de la marca Thermo Scientific modelo DXR2.
- Espectroscopia UV-VIS. Espectrofotómetro UV-VIS marca Thermo Scientific modelo Genesys 10S.

4.2. REACTIVOS

- Ácido cromotrópico ($C_{10}H_8O_8S_2$)
- Ácido fluorhídrico (HF)
- Ácido fosfórico (H_3PO_4)

- Ácido nítrico (HNO_3)
- Ácido percloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4)
- Agua desionizada
- Azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$)
- Bisulfito de sodio (NaHSO_3)
- Citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$)
- Dióxido de carbono gas (CO_2 , gas)
- Etanol absoluto ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)
- Grafito en hojuelas
- Metanol absoluto (CH_4O)
- Nitrógeno gas (N_2 , gas)
- Permanganato de potasio (KMnO_4)
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2)
- Tartrato de sodio ($\text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6$)
- Tetraisopropóxido de titanio ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$)

4.3. PREPARACIÓN DE SUSTRATOS

Para el depósito de las películas de TiO_2 se utilizaron sustratos de vidrio marca Corning de 7.5 x 2.5 x 0.1 cm. La preparación de estos sustratos se presenta a continuación. Primeramente se lavan con jabón neutro y agua potable, seguido de un enjuague con agua destilada. Posteriormente se colocan en una caja coplin, a la cual se le adiciona mezcla crómica hasta cubrir los portaobjetos por completo y se dejan en reposo durante 24 horas. Transcurrido el tiempo de reposo, los sustratos se enjuagan con agua destilada y se disponen en un vaso de precipitado de 600 mL de tal forma que no exista contacto entre las paredes de los sustratos. Se adiciona una solución 3:1 en volumen de HNO_3 y se lleva el sistema a ebullición en una plancha caliente durante 3 horas. Finalmente se dejan enfriar y se retiran los sustratos enjuagándolos con suficiente agua destilada. Los sustratos se disponen en un contenedor cerrado con agua destilada. Para el uso de los sustratos es necesario secarlos con gas nitrógeno justo antes de ser utilizados.

4.4. SÍNTESIS DEL ÓXIDO DE GRAFENO

El OG fue sintetizado a partir de polvo de grafito de acuerdo al método de Hummers reportado en 1958 (Hummers y Offeman, 1958) realizando algunas modificaciones. Inicialmente se mezclaron 180 mL de H_2SO_4 y 20 mL de H_3PO_4 en un matraz Erlenmeyer de 1 L durante 10 minutos. Transcurrido este tiempo se adicionó a la solución 1.5 g de polvo de grafito y se agitó por 2 horas. Posteriormente se agregaron lentamente 9 g de KMnO_4 . Una vez que se agregó el KMnO_4 se dejó agitar durante 1 hora manteniendo la reacción a temperatura ambiente. Transcurridos los 60 minutos, la mezcla fue calentada a $35\text{ }^\circ\text{C}$ y se dejó reaccionar durante 2 horas a esa temperatura. Al finalizar las 2 horas, el matraz se colocó en un baño de hielo y se vertieron lentamente 400 mL de agua desionizada evitando un aumento brusco de temperatura en la reacción (se utilizó un baño de agua fría). Agregados los 400 mL de agua desionizada se dejó la mezcla en agitación durante 1 hora y se vertieron 7.5 mL de H_2O_2 al 30% en volumen. Se dejó agitar por 24 horas y posteriormente reposar durante otras 24 horas. Después de haber reposado la solución, ésta se decantó la parte sobrante del sistema y se lavó el producto obtenido mediante centrifugado a 4000 rpm en un equipo Nahita Angle Rotor Centrifuge modelo 2660 con agua desionizada y etanol varias veces hasta obtener un $\text{pH} = 7$.

La mezcla homogénea obtenida se colocó en cajas Petri y se dispusieron en una mufla para secado a $65\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Transcurrido dicho tiempo, el material se sometió a molienda hasta obtener un polvo homogéneo. De este polvo de óxido de grafito se tomaron 0.25 g y se adicionaron a un vaso de precipitados con 200 mL de agua desionizada, el cual se llevó a baño sónico en un equipo de ultrasonido ELMA modelo TI-H-5, a una frecuencia de 45 KHz, 100% de potencia a temperatura ambiente durante 4 horas para obtener el OG. Una vez terminado el baño sónico, se secó el OG y se molió en un mortero de ágata para su posterior caracterización y uso. El óxido de grafito se obtiene partir de la exfoliación en agua del óxido de grafito (Singh et al., 2011).

4.5. SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE OG/TiO₂

Las películas de OG/TiO₂ se crecieron por el método de inmersión-remoción a partir de una solución sol-gel de los compuestos precursores del OG/TiO₂. Los compuestos utilizados y sus relaciones molares con respecto a 1 mol de isopropóxido de titanio, son enlistados en el Cuadro 3 (la cantidad de óxido de grafeno adicionado se calculó en % en peso respecto al TiO₂ a obtener estequiométricamente).

Cuadro 3. Compuestos precursores para la síntesis de las películas OG/TiO₂.

Reactivo	Fórmula		Cantidad
Isopropóxido de titanio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Sigma-Aldrich	1 mol
Etanol	C ₂ H ₆ OH		36 moles
Ácido Fluorhídrico	HF		0.1 mol
Óxido de grafeno	-		1%, 3%, 5% y 10% p/p

Las soluciones coloidales precursoras para la síntesis de las películas de OG/TiO₂ se obtuvieron de acuerdo al siguiente procedimiento; es importante remarcar que el orden en que se agregan los compuestos es importante, ya que influye en las características de las películas obtenidas. Se partió de una base de cálculo de 4 moles de isopropóxido de titanio. La mitad del volumen de etanol a utilizar se mezcló con el OG y se llevó a baño sónico en el equipo de ultrasonido ELMA modelo TI-H-5 durante 45 minutos a una frecuencia de 45 kHz (100% potencia) antes de preparar la solución precursora. Una vez transcurrido el tiempo de sonicación, a esta solución con OG se le adicionó el ácido fluorhídrico calculado y se colocó la solución dentro de una caja con guantes para atmósfera inerte junto con otro frasco que contenía la mitad faltante de etanol. Una vez dentro de la caja de guantes se tomó la cantidad calculada de isopropóxido de titanio, y se mezcló con el etanol puro seguido de la adición lenta y con agitación de la primera solución que contenía el OG. La solución

final es estable a condiciones atmosféricas, por lo que se pudo utilizar fuera de la caja de guantes.

Para el depósito de una película de OG/TiO₂ se prosiguió de la siguiente manera. Se tomó un sustrato seco y previamente preparado para depósito, el sustrato se sumergió en la solución sol mediante un equipo de inmersión-remoción y se esperó hasta que la solución se encontrara en reposo para retirarlo a una velocidad constante de 6 cm/min. Una vez retirado el sustrato se llevó a un secado rápido de 2 minutos en una mufla marca Felisa modelo FE-341 a 250°C y se dejó enfriar con la capa depositada. Una vez enfriado el sustrato se repitió el procedimiento de depósito hasta obtener un total de 5 recubrimientos en el mismo sustrato. Finalmente, los sustratos recibieron un secado durante 1 hora a 100°C y posteriormente un tratamiento térmico durante 1 hora a tres temperaturas de sinterizado (450°C, 500°C y 550°C) en un horno eléctrico marca Cress modelo C133/F4HLC con la finalidad de obtener la fase Anatasa del TiO₂. El procedimiento anterior, es resumido en la Figura 8 como un diagrama de flujo.

De acuerdo a las especificaciones propuestas de síntesis para cada película, basadas en cálculos estequiométricos y tratamientos de sinterizado, es como se formuló su clave o nombre a utilizar en el desarrollo de resultados y discusiones; en el caso particular para las películas modificadas con óxido de grafeno se utilizó genéricamente el sobrenombre OG/TiO₂ seguido del porcentaje en peso del óxido de grafeno calculado respecto al TiO₂ a obtener, y finalmente la temperatura de sinterizado, por ejemplo, OG/TiO₂ 1% p. 450 °C.

4.6. SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO

Las nanopartículas de oro sintetizadas fueron obtenidas mediante el método de Turkevitch, el cual es una síntesis reproducible para la preparación de coloides metálicos de oro, basado en la reducción de [AuCl₄⁻] con citrato de sodio o tartrato de sodio (Brown et al., 2000).

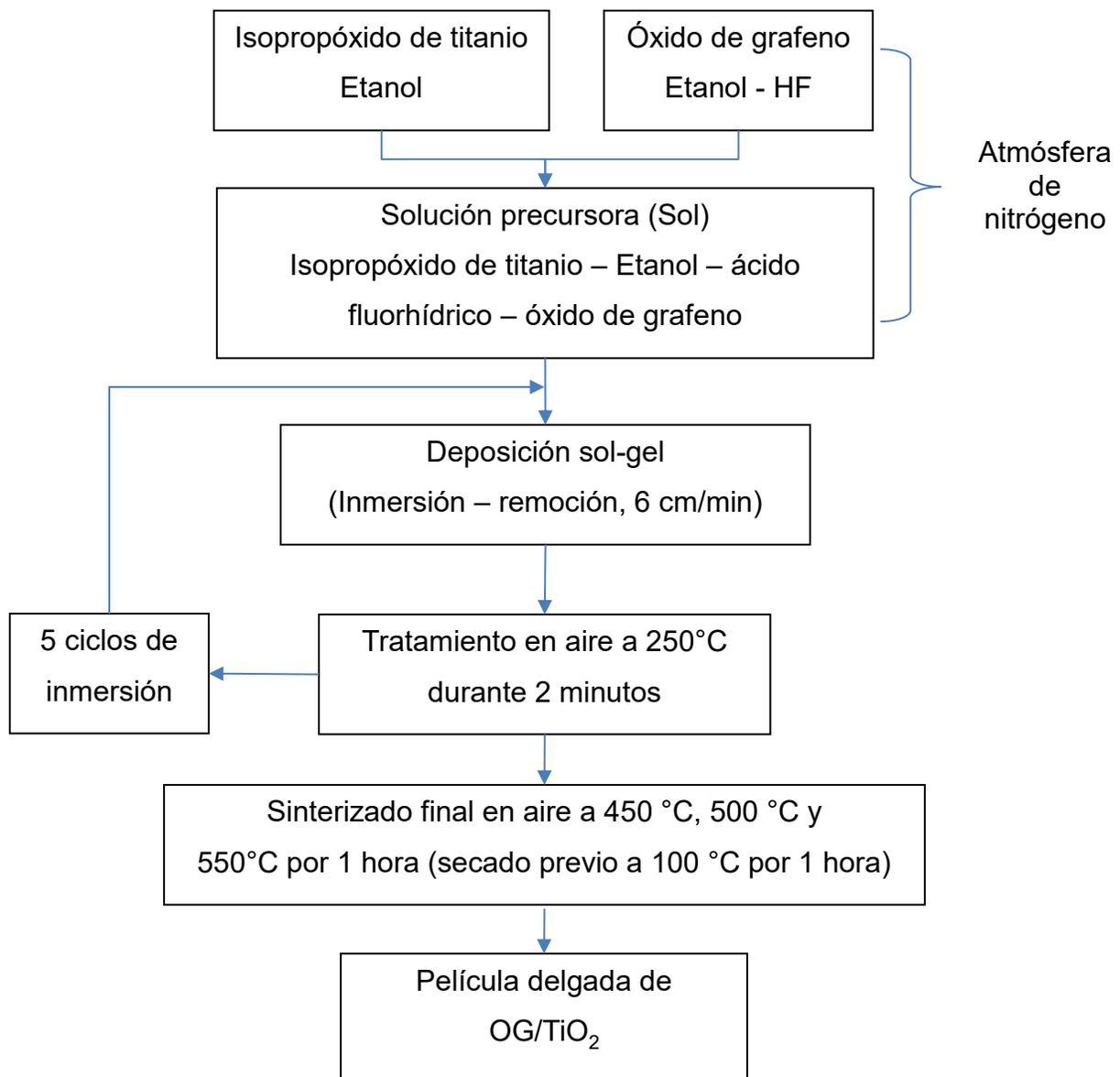


Figura 8. Diagrama de flujo utilizado en la síntesis de las películas de OG/TiO₂.

Previamente a la síntesis de las nanopartículas de oro se prepararon dos soluciones de agentes reductores, citrato de sodio y tartrato de sodio a una concentración de 17 mmoles/L. Posteriormente, se disolvieron 0.08g de H_{AuCl}₄ en 200 mL de agua desionizada, y de esta solución madre, se tomó una alícuota para hacer una dilución a 0.25 mM, la cual sería la solución de trabajo. De esta solución se tomaron 20 mL y se dispusieron en un matraz Erlenmeyer de 50 mL, el cual se dispuso a ebullición.

Se adicionó 1 mL de la solución del agente reductor al matraz en ebullición. Durante el proceso se mantuvo constante el volumen de la solución mediante la adición de pequeñas alícuotas de agua. Transcurridos 20 minutos de reacción, la solución se enfrió de manera rápida en un baño de agua a temperatura ambiente. Para obtener diferentes respuestas en las nanopartículas, la adición del agente reductor se realizó de dos formas, a) lentamente, 100 μ L cada 2 minutos y b) rápidamente, todo el volumen de solución. De forma general, se obtuvieron 4 tipos de nanopartículas de acuerdo a su síntesis:

- Síntesis C1: Utilizó citrato de sodio como agente reductor con una adición rápida.
- Síntesis C2: Utilizó citrato de sodio como agente reductor con una adición lenta.
- Síntesis T1: Utilizó tartrato de sodio como agente reductor con una adición rápida.
- Síntesis T2: Utilizó tartrato de sodio como agente reductor con una adición lenta.

4.7. SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE Au/TiO₂

Las películas de Au/TiO₂ se sinterizaron por el método de inmersión-remoción a partir de una solución sol-gel de las nanopartículas de oro y de los compuestos precursores del TiO₂. Los compuestos utilizados y sus relaciones molares con respecto a 1 mol de isopropóxido de titanio son enlistados en la Cuadro 4 (las nanopartículas de oro adicionadas fueron las obtenidas a partir de una síntesis como la desarrollada en el procedimiento anterior).

Las soluciones coloidales precursoras para la síntesis de las películas de Au/TiO₂ se obtuvieron de acuerdo con el siguiente procedimiento, el cual es similar al empleado para la síntesis de películas OG/TiO₂. Se partió de una base de cálculo de 4 moles de isopropóxido de titanio; la mitad del volumen de etanol a utilizar se mezcló con las nanopartículas de oro, a las cuales previamente se les evaporó el agua de la solución, se disolvieron en la mitad de etanol de la síntesis de las soluciones sol-gel, y se llevó a baño sónico en el equipo de ultrasonido ELMA modelo TI-H-5 durante 45 minutos a una frecuencia de 45 kHz (100% potencia)

antes de preparar la solución precursora. Una vez transcurrido el tiempo de sonicación, a esta solución con las nanopartículas de oro se le adicionó el ácido fluorhídrico calculado y se colocó la solución dentro de una caja con guantes para atmósfera inerte junto con otro frasco que contenía la mitad restante de etanol. Una vez dentro de la caja de guantes se tomó la cantidad calculada de isopropóxido de titanio, se mezcló con el etanol puro seguido de la adición lenta y con agitación de la primera solución que contenía las nanopartículas de oro. La solución final es estable a condiciones atmosféricas, por lo que se pudo utilizar fuera de la caja de guantes.

Cuadro 4. Compuestos precursores para la síntesis de las películas Au/TiO₂

Reactivo	Fórmula		Cantidad
Isopropóxido de titanio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Sigma-Aldrich	1 mol
Etanol	C ₂ H ₆ OH		36 moles
Ácido Fluorhídrico	HF		0.1 mol
Nanopartículas de oro	-		C1, C2, T1, T2

El procedimiento de depósito mediante inmersión-remoción se llevó a cabo de la misma manera en la que se efectuó para las películas de OG/TiO₂, a diferencia, de que para estas películas con un tratamiento térmico de sinterizado de 550°C se utilizaron las 4 síntesis de nanopartículas de oro, y para películas a 500°C y 450°C sólo se utilizó la síntesis de nanopartículas C2, ya que presentaban mejor desempeño fotocatalítico respecto a las otras síntesis.

4.8. SÍNTESIS DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂:Au

La síntesis de películas de TiO₂ impurificadas con oro por el método sol-gel se realizó de la misma manera en la que se detallaron las síntesis de películas anteriores. Para la impurificación, dentro de la mitad de etanol a utilizar en la síntesis, se disolvió una cantidad específica de HAuCl₄, que de acuerdo con los

cálculos estequiométricos sirvieran para obtener al final de la síntesis, películas de TiO₂ impurificadas al 0.1%, 0.5% y 1.0% atómico. En el Cuadro 5 se muestra la relación de precursores utilizados en la síntesis de las películas de TiO₂:Au.

Cuadro 5. Compuestos precursores para la síntesis de las películas TiO₂:Au.

Reactivo	Fórmula		Cantidad
Isopropóxido de titanio	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Sigma-Aldrich	1 mol
Etanol	C ₂ H ₆ OH		36 moles
Ácido Fluorhídrico	HF		0.1 mol
Ácido percloroáurico	HAuCl ₄		4.67, 10.8 56.8 g

De igual manera que para las películas anteriores, las películas de TiO₂ impurificadas con oro también recibieron tratamientos de sinterizado a diferentes temperaturas y sus nombres genéricos son formulados de la misma manera.

4.9. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

La evaluación fotocatalítica de las películas de TiO₂ modificadas se llevó a cabo mediante el fotoblanqueado de azul de metileno (AM) en solución acuosa. Para esta actividad, las películas fueron cortadas en secciones pequeñas de aproximadamente 0.8 cm x 2 cm. Cada muestra que se analizó se colocó en una tapa portapelículas para celdas de cuarzo. Dicha celda contenía 3.5 mL de una solución acuosa de AM a una concentración inicial de 2×10^{-5} moles L⁻¹, y en ella se introdujo la película a analizar de forma que las caras de la celda estuvieron paralelas a la película de análisis. Una vez armado lo anterior, las celdas se introdujeron en un fotoreactor con una lámpara germicida de luz ultravioleta marca Philips denominación G15T8 a una distancia de 4 cm de separación. Transcurridas 3 horas de reacción, se midió la absorbancia del AM residual en un espectrofotómetro UV-VIS marca Thermo Scientific modelo Genesys 10S, el barrido se realizó entre 400 y 800 nm, con intervalos de 0.2 nm. Para la cuantificación del

AM, se realizó previamente una curva de calibración con estándares externos del AM (Figura 9) evaluados en el mismo equipo espectrofotométrico. Cabe señalar que, a partir de la naturaleza del AM, la curva de calibración y la cuantificación, no se basa en la absorbancia a una longitud de onda, sino en el área bajo la curva (área integrada) entre 418 nm y 750 nm; en la Figura 10 se muestran los espectros de absorción en la región visible del espectro electromagnético de las soluciones de AM utilizadas para la construcción de la curva de calibración, de donde se observan dos bordes de absorción del compuesto a aproximadamente 590 y 650 nm.

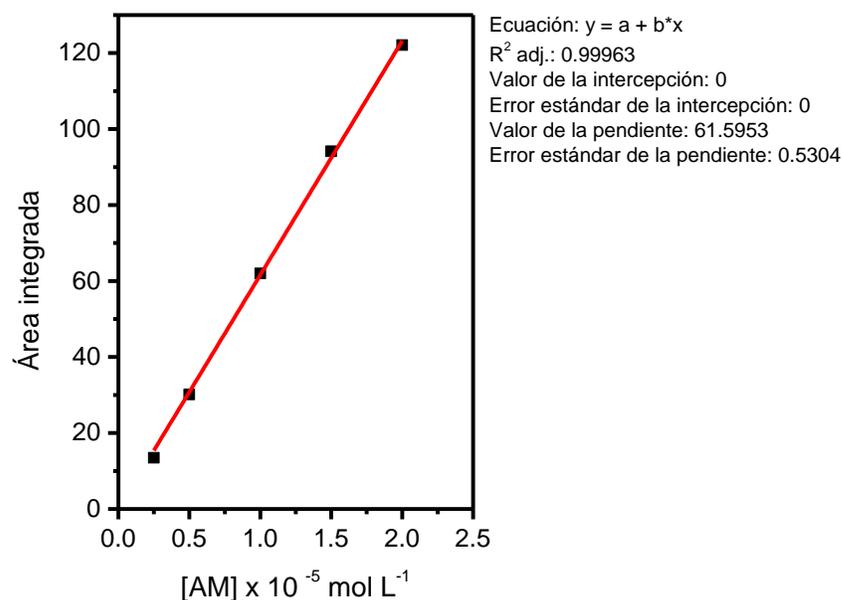


Figura 9. Curva de calibración para la cuantificación de azul de metileno mediante espectroscopia UV-VIS de absorción.

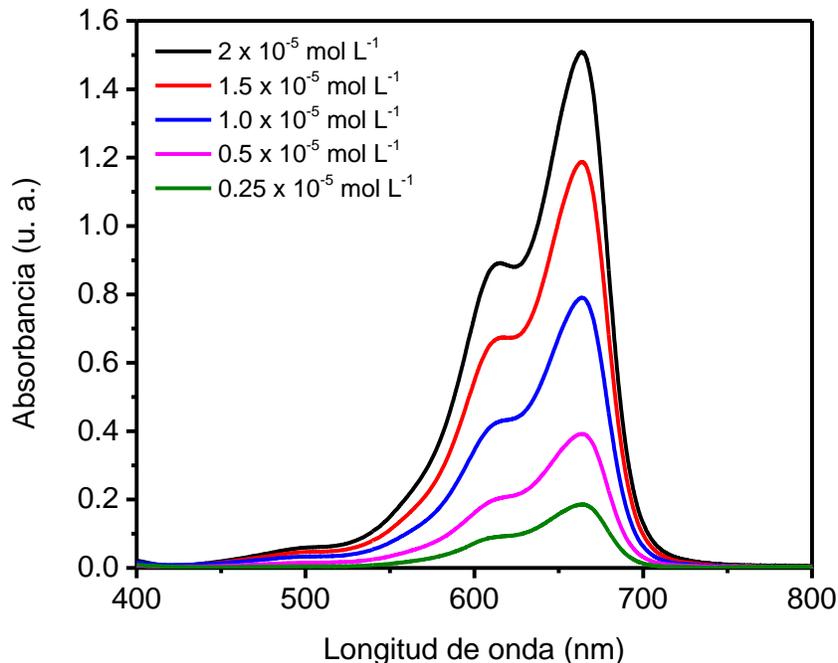


Figura 10. Espectros de absorción del azul de metileno obtenidos para diferentes concentraciones.

4.10. FOTOREDUCCIÓN DE CO₂

Para corroborar el objetivo principal del proyecto se llevó a cabo la fotoreducción catalítica de dióxido de carbono (CO₂) en medio acuoso empleando las películas delgadas de TiO₂ sinterizadas. Las pruebas para este análisis se realizaron en un reactor prototipo de fabricación propia, el cual consiste de 3 lámparas germicidas de luz ultravioleta marca Philips denominación G8T5 colocadas de forma concéntrica, y en el centro una cápsula cilíndrica de cuarzo de 3.7 cm de diámetro exterior, 3.4 cm de diámetro interior y 11.5 cm de alto, en la cual se introducían 3 películas de la misma naturaleza de frente hacia cada lámpara a una distancia de 4 cm. Para la fotoreducción, a la cápsula cilíndrica de cuarzo se le añadieron 60 mL de agua desionizada y se le colocó interiormente una alimentación con burbujeo de CO₂ gaseoso a una presión constante aproximada de 20 psi, tal como se muestra en la Figura 11. La reacción se llevó a 5 horas de trabajo y se

tomó una alícuota de 1 mL para la cuantificación de metanol producido, ya que se espera una mayor selectividad hacia este producto debido al tipo de reactor empleado.

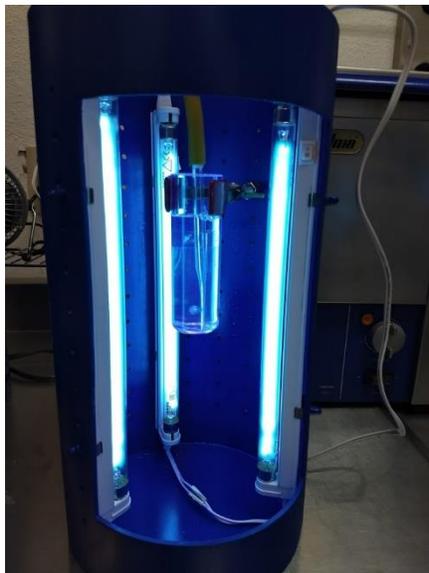


Figura 11. Fotografía del reactor armado empleado en la reducción fotocatalítica de CO_2 .

4.10.1. CUANTIFICACIÓN DE METANOL

Para el análisis de la producción de metanol durante la fotoreducción de CO_2 en presencia de las diferentes películas de TiO_2 se realizó su cuantificación con base en la norma oficial mexicana NOM-142-55A1-1995, la cual se fundamenta en la oxidación parcial del metanol generado a formaldehído y su posterior coloración con ácido cromotrópico para generar un compuesto complejo capaz de ser medido mediante espectroscopia UV-VIS. Antes de realizar el análisis de las muestras acuosas de la fotoreducción, se construyó primeramente una curva de calibración con concentraciones de metanol conocidas. En la Figura 12 se muestran las curvas de absorción de los compuestos coloridos de formaldehído obtenidos para la curva de calibración.

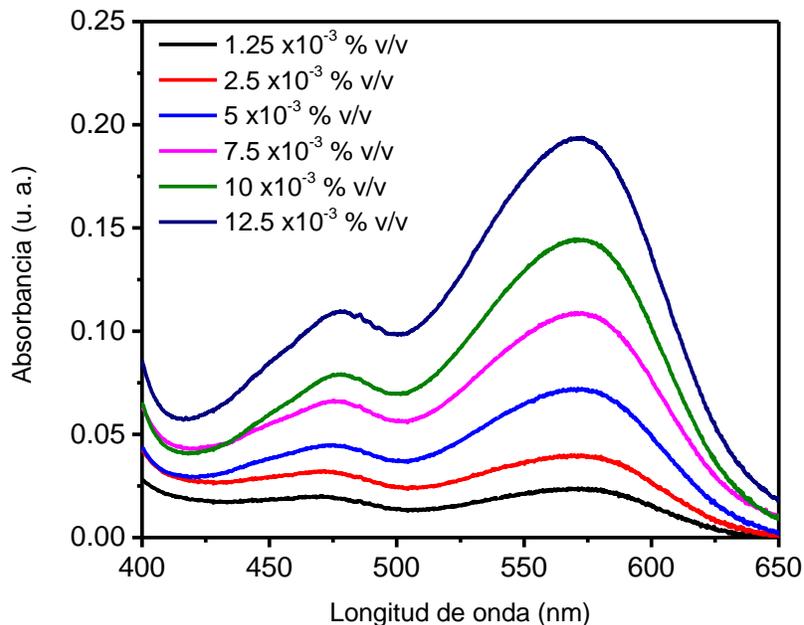


Figura 12. Espectros de absorción del complejo colorido de formaldehído obtenidos para diferentes concentraciones de metanol.

Para construir la curva de calibración se tomó el valor de la absorbancia a la longitud de onda de 575 nm para cada espectro de absorción del complejo colorido mostrado en la Figura 12. Utilizando el método de regresión mínimos cuadrados, se obtuvo la curva de calibración mostrada en la Figura 13 la cual servirá como apoyo en la estimación de la producción de metanol para los experimentos de fotoreducción catalítica de CO_2 .

Para la conversión de metanol al compuesto colorido se procedió de la siguiente manera. Se preparó previamente una solución de permanganato de potasio, para la cual se pesaron 3 g y se disolvieron en 50 mL de agua desionizada; posteriormente se le adicionaron 15 mL de ácido fosfórico y se aforó a 100 mL con agua. También se preparó una solución de 1.25 g de ácido cromotrópico en 25 mL de agua desionizada.

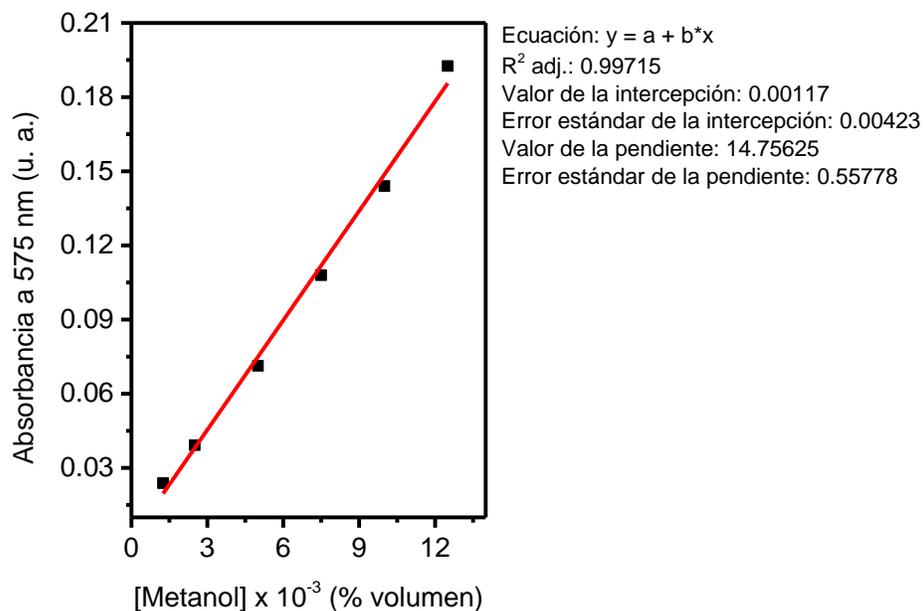


Figura 13. Curva de calibración para la cuantificación de metanol mediante espectroscopia UV-VIS de absorción.

Una vez preparadas las soluciones, las cuales se usan inmediatamente después, se colocaron 2 mL de la solución de permanganato de potasio en un matraz volumétrico de 50 mL y se enfrió en un baño con hielo. Una vez que se ha enfriado el matraz con la solución de permanganato de potasio se le adiciona a éste 1 mL de la solución muestra (o patrón para la curva de calibración) y se deja enfriar durante 30 min. Pasados los 30 minutos de reposo se retira el matraz del baño frío y se decolora la muestra con un poco de bisulfito de sodio en polvo e inmediatamente después se le adiciona 1 mL de la solución de ácido cromotrópico. Posteriormente se adicionaron lentamente y con agitación 15 mL de ácido sulfúrico grado reactivo, y se coloca el matraz en un baño con agua caliente entre 60 y 75 °C durante 15 minutos. Transcurridos los 15 minutos se retira el matraz y se deja enfriar para posteriormente aforar a los 50 mL con agua desionizada y ser medido en el espectrofotómetro UV-VIS.

Para la medición en el espectrofotómetro, se utilizaron celdas de cuarzo y se realizó un barrido en modo absorción de 400 nm a 650 nm con intervalos de 0.2 nm. Para calcular la concentración de metanol en la muestra de análisis, se tomó el valor de absorbancia a 575 nm, y se obtiene su valor a partir de la curva de calibración presentada en la Figura 13.

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO

Es de esperarse que después de efectuarse la reacción de oxidación hallan cambios estructurales en la red del material debido a la formación de grupos funcionales oxigenados. Evidencia de ello es el cambio en la coloración repentina de las hojuelas de grafito (ahora óxido de grafito) durante la síntesis, y su posterior coloración café oscuro de OG a través de la exfoliación. Para estudiar sus propiedades se llevó a cabo caracterización mediante espectroscopia UV-Vis, espectroscopia Raman, difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión.

5.1.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

La espectroscopia UV-Vis corresponde a la espectroscopia de absorción o transmisión activa en la región ultravioleta o visible del espectro electromagnético. Este fenómeno causa la transición de electrones entre el estado fundamental y estados de mayor energía, para el cual el ancho de banda prohibida cae en la región UV-Vis. Esta caracterización se realizó en un equipo Thermo Scientific modelo Genesys 10S, con un barrido de 190 a 1100 nm en intervalos de 0.2 nm.

La espectroscopia UV-Vis muestra que la absorción de fotones por parte de la muestra de OG en la Figura 14 exhibe una intensa banda única alrededor de 236 nm. La absorción óptica del OG está dominada por transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ cerca de 236 nm, y esta señal es denominada banda del plasmón. Esta banda surge debido a los clústeres sp^2 del material y a las unidades de ligandos tales como los enlaces C=C, C=O y C-O. También ha sido reportado que el OG muestra una banda a 233 nm corresponde a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del enlace C=C y el hombro de 260 a 300 nm, que corresponde a la transición $n \rightarrow \pi^*$ del enlace C=O, el cual es más evidente en la señal del espectro de absorción del grafito (Recipes, 2015).

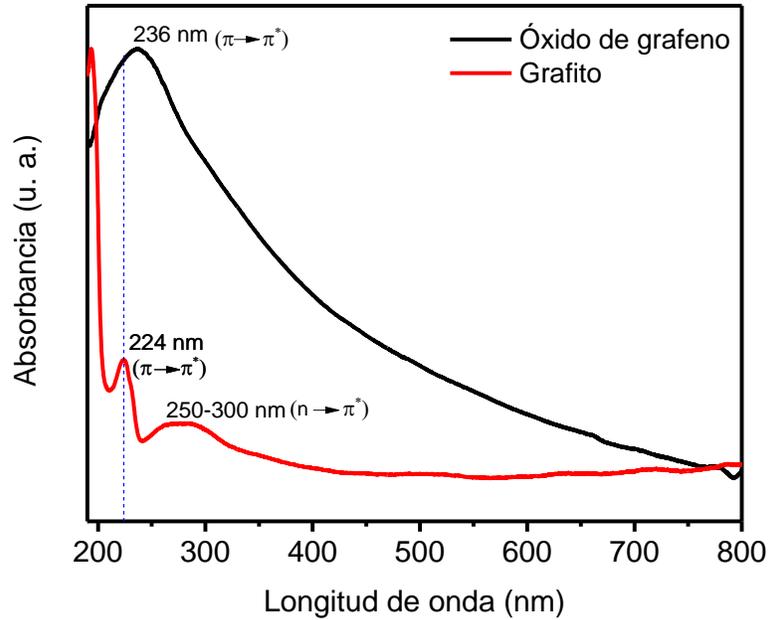


Figura 14. Espectros de absorción UV-Vis del óxido de grafeno y del grafito.

La espectroscopia UV-Vis confirma la transformación de la configuración electrónica del grafito al óxido de grafeno, la cual se puede observar como un corrimiento de la señal principal (transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$) hacia valores de menor energía.

5.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X se realizó en un equipo Rigaku Miniflex medido con una radiación $\text{CuK}\alpha$ a 1.54056 \AA con una velocidad de $4^\circ/\text{min}$ con intervalos de 0.02° . El patrón de difracción de rayos X del óxido de grafeno en la Figura 15(c) exhibe la naturaleza cristalina de la muestra, la cual presenta una señal fuerte a 10.1° que corresponde al plano (001) de acuerdo a la carta cristalográfica ICCD PDF 00-041-1487 (Figura 15 a) (Gupta et al., 2017).

Adicionalmente se muestra el difractograma del material de inicio, grafito (Figura 15 b), y se puede corroborar que no existe presencia de éste en la muestra de OG. De estos resultados se concluye que mediante la técnica de obtención del OG, el

material precursor sufre una separación interlaminar importante, evidenciada por el desplazamiento que presenta el plano 002 del grafito en 2θ hacia valores menores, lo que se verifica la obtención del OG.

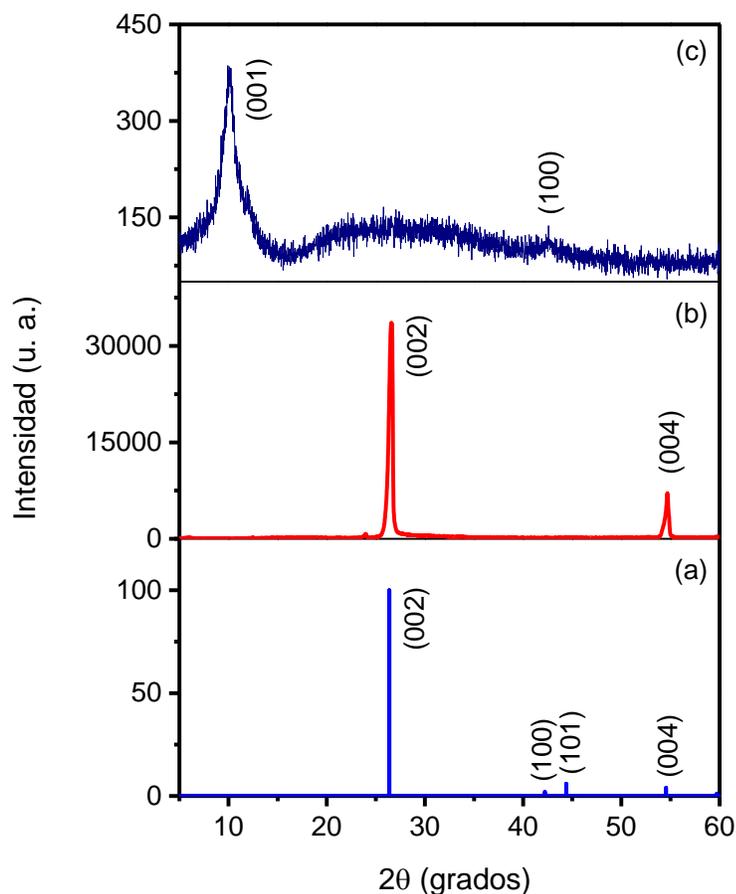


Figura 15. Resultados de difracción de rayos X (a) patrón de referencia para el grafito, (b) patrón de difracción del grafito, (c) patrón de difracción del óxido de grafeno sintetizado.

A partir del ángulo de difracción de la señal correspondiente a los planos (002) y (001) es posible estimar el valor de la distancia de la separación interlaminar (interplanar) del grafito y el óxido de grafeno utilizando la ley de Bragg (Cuadro 6). El grafito muestra una separación entre láminas de 0.335 nm, mientras que para el

OG, este ángulo de difracción se presenta con un espaciamiento interlaminar de 0.875 nm utilizando la señal a 10.1° en 2θ como el plano (001), y confirma un empacamiento aleatorio de las hojas de grafeno en el OG.

Cuadro 6. Comparación de valores característicos del grafito y el óxido de grafeno obtenidos a partir de los patrones de difracción de rayos.

Muestra	2θ	Plano (<i>h k l</i>)	$d_{\text{interplanar}}$ (nm)	Ancho a la altura media
Grafito	26.58°	(002)	0.335	0.449
Grafito	54.68°	(004)	0.168	0.449
Óxido de grafeno	10.1°	(001)	0.875	2.075
Óxido de grafeno	42.58°	(100)	0.212	-

El corrimiento del plano (002) a valores menores en 2θ es el indicativo principal de que se ha formado un compuesto derivado del grafeno a partir del grafito; este desplazamiento a la izquierda indica que la distancia entre láminas ha aumentado, como era de esperarse. Otro dato de interés en el análisis de los difractogramas presentados, es que el ancho total a la altura media de los picos principales de difracción ha aumentado, lo que le confiere al OG una menor cristalinidad, es decir, el tamaño de apilamiento de las láminas en la estructura se ha reducido, lo que significa que el número de láminas que conforman el apilamiento ha disminuido. Esta última observación a veces puede ser cuantificada mediante la ecuación de Sherrer – Debye, pero dicha relación requiere de un factor de forma del material, para lo cual existen pocos análisis experimentales para los compuestos de grafeno.

5.1.3. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia Raman es una herramienta de caracterización muy útil en los materiales derivados del grafeno, ya que suele ser sensible al número de capas y a la presencia de desórdenes o defectos en estructuras cristalinas. En los

espectros Raman de estos materiales se presentan generalmente dos bandas, la banda D y la banda G, y a partir de la relación de intensidades de estas dos bandas (I_D/I_G) se califica el estado de oxidación del material.

En la Figura 16 se muestra el espectro Raman de la muestra obtenida de OG, en la cual se observa una fuerte banda G en 1589 cm^{-1} correspondiente a los modos vibracionales en una misma capa de carbonos en hibridación sp^2 , también denominada banda longitudinal óptica LO (movimiento longitudinal de átomos fuera de fase) debido a las dispersiones de primer orden del modo E_{2g} . Esta señal de la banda G se presenta generalmente en los espectros Raman a 1582 cm^{-1} y es común tanto para el grafito como para el grafeno, óxido de grafeno y nanotubos de carbono. De la Figura 16 entonces puede observarse un corrimiento de esta banda G a valores de mayor energía después de efectuarse la oxidación y la exfoliación; observación que también se presenta para la banda D, aunque en menor proporción de corrimiento. En el caso de imperfecciones dentro de la estructura cristalina del OG, los defectos quedan reflejados en los espectros con una señal a 1364 cm^{-1} , denominada banda D.

Además de las bandas mencionadas aparece una señal de una banda denominada 2D ($2500\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$) correspondiente a fenómenos de doble resonancia (también llamada banda G'); esta banda es un sobretono de la banda D y es habitualmente usada para evaluar parámetros estructurales de la orientación del eje C, debido a que esta banda es muy sensible al orden de apilamiento del grafito a lo largo de este eje.

Existe un modelo que relaciona el cociente de intensidades de la banda D y de la banda G con el tamaño promedio de los agregados o regiones con hibridación sp^2 de acuerdo con Tuinstra y Koenig (Tuinstra y Koenig, 1970); esta expresión es descrita de la siguiente forma:

$$L_a\text{ (nm)} = [(2.4 \cdot 10^{-10}) (\lambda_i)^4] / [I_{(D)} / I_{(G)}] \quad \text{Ec. 4}$$

donde L_a es el tamaño promedio de los agregados cristalinos de los dominios sp^2 en nm, $I_{(D)}$ la intensidad de la banda D, $I_{(G)}$ la intensidad de la banda G y λ_i la longitud de onda del láser (nm) utilizado en la medición del espectro Raman, es este caso 465 nm. De acuerdo con la ecuación 4, el tamaño promedio de los dominios sp^2 para las muestras de óxido de grafeno y grafito fueron 13.45 nm y 131.69 nm respectivamente; estos resultados concuerdan con los resultados que otros autores han obtenido (Yuan et al., 2017). Esta variación es evidencia de la formación del OG a partir del grafito de síntesis, y como era de esperarse se observa una reducción drástica en estas áreas de dominio sp^2 para formarse dominios sp^3 .

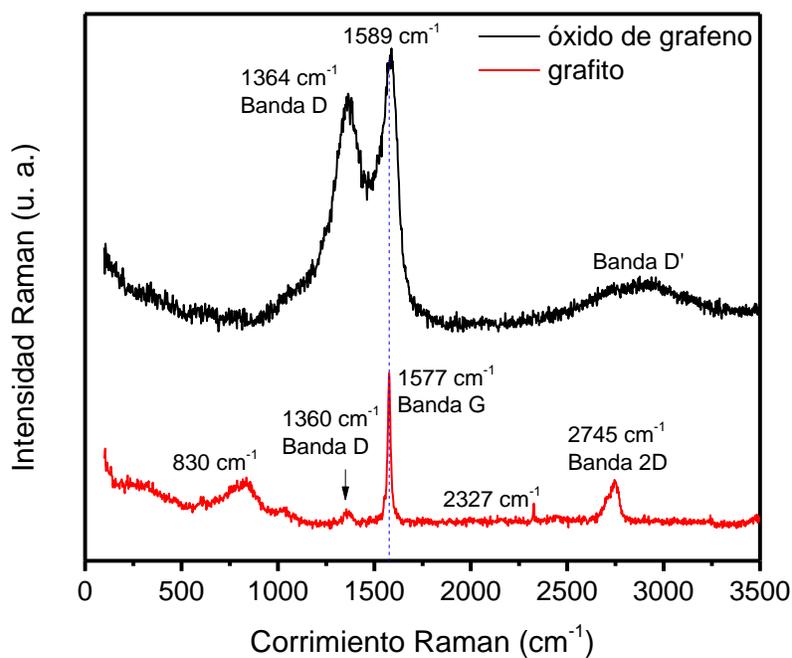


Figura 16. Espectro Raman medido con un láser con color de fuente roja (362 nm) para la muestra de óxido de grafeno sintetizado y el grafito precursor.

En el espectro Raman resultante, se aprecia un incremento en la señal considerable de la banda D y puede relacionarse con las irregularidades que se presentan en las muestras en las imágenes TEM.

5.1.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La caracterización morfológica se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión en un equipo JEOL modelo JEM-1010 trabajando a 80 kV. La muestra de OG fue diluida en agua y se sonicó a fin de obtener imágenes de las monocapas del material. En la Figura 16 se aprecian los resultados de esta caracterización, y es evidente que la morfología del OG se presenta en forma de hojas con una determinada transparencia. El tamaño de las hojas del OG obtenido varía entre 0.5 a 2 μm (Figura 17 a); es obvio que todas las muestras poseen una morfología tipo de hojas con diferentes transparencias, esto es probablemente debido a la cantidad de capas presentes en la estructura apilada del OG. En la Figura 16 b se pueden apreciar zonas más oscuras posiblemente debido al apilamiento de varias láminas de OG (Krishnamoorthy et al., 2013). Se puede observar además que las hojas no son completamente planas, ya que presentan dobleces probablemente debidos a la existencia de carbonos con hibridación sp^3 que constituyen los grupos hidroxilo o epoxi del óxido de grafeno (Figura 17 c y d).

5.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE ORO

Se llevó a cabo la caracterización estructural de las nanopartículas de oro mediante espectroscopia UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión.

5.2.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Las nanopartículas de oro obtenidas mediante las cuatro diferentes síntesis muestran, mediante espectroscopia UV-VIS de absorción, su plasmón de superficie característico, Figura 18. Dicha resonancia plasmónica se localiza entre los 500 y 550 nm de longitud de onda, tal como se puede observar en la Figura 18.

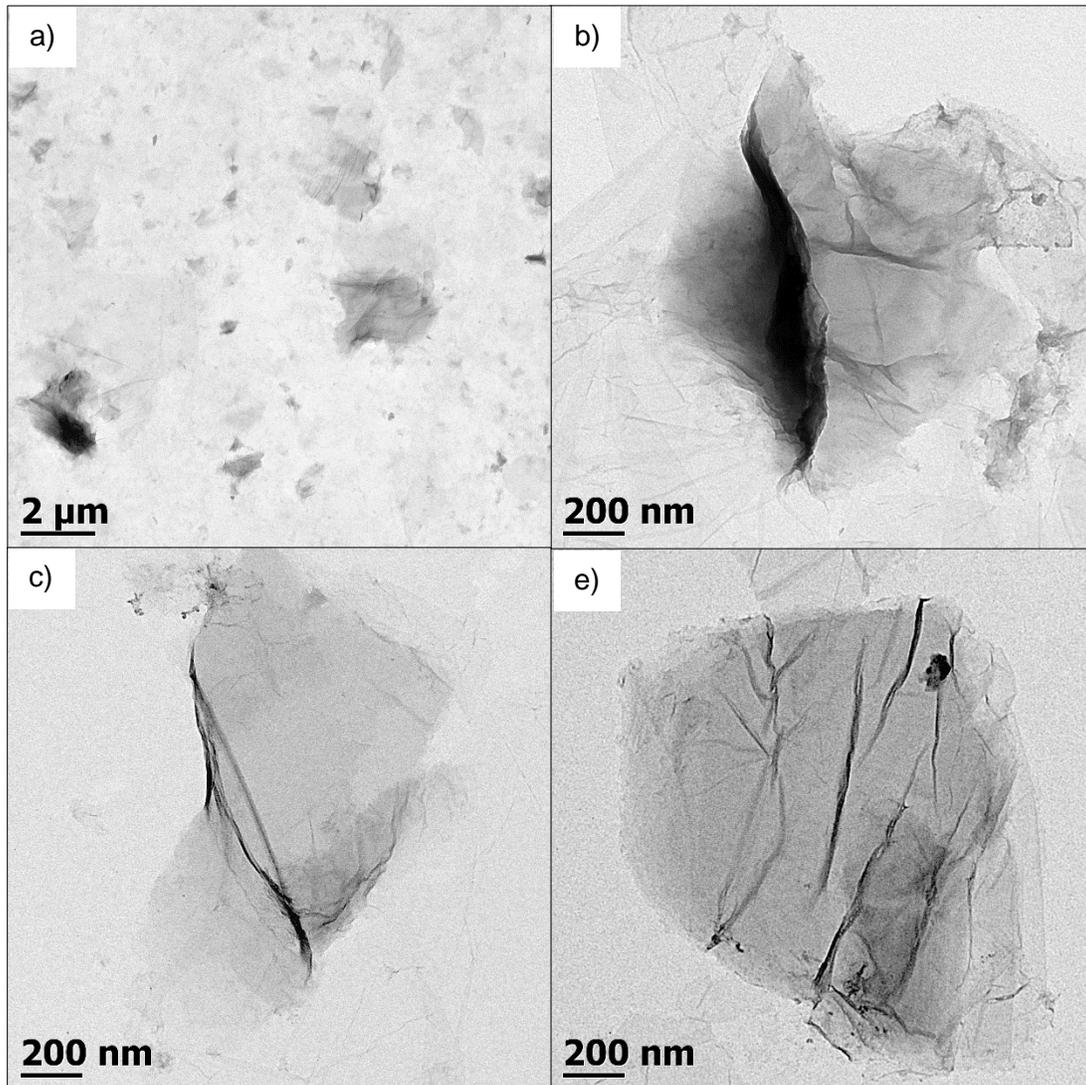


Figura 17. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión del óxido de grafeno obtenido mediante la modificación del método de Hummers.

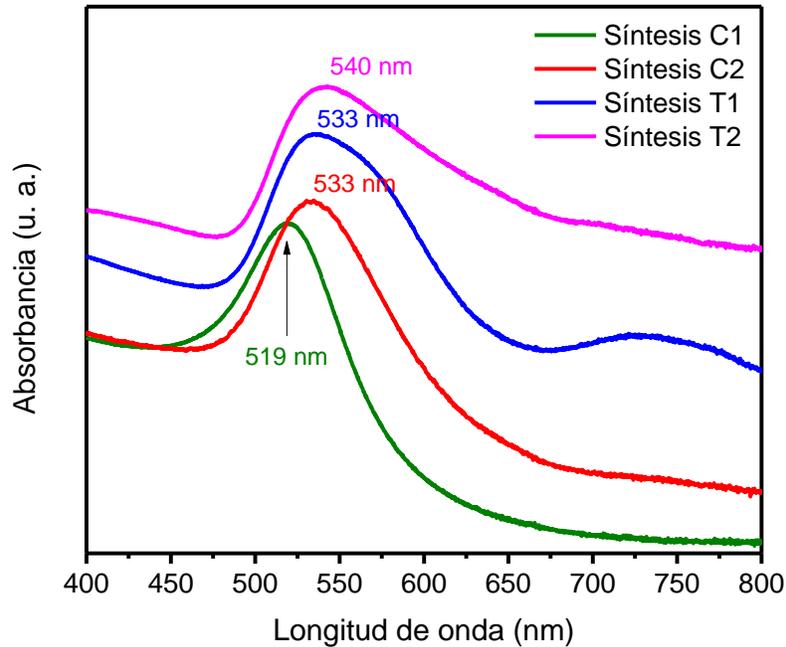


Figura 18. Espectros de absorción UV-VIS de los coloides nanopartículas de oro para las cuatro síntesis.

Es apreciable también como los tamaños de los clúster (el tamaño de las nanopartículas es mostrado más adelante) son lo suficientemente diferentes como para promover un corrimiento hacia el infrarrojo de hasta 19 nm. Estos resultados de absorción UV-VIS son similares a los que otros autores han reportado en trabajos acerca de nanopartículas de oro, como Ping She y colaboradores (She et al., 2017); de acuerdo con lo que ellos reportan, los tamaños de las nanopartículas de oro son similares al igual que su morfología.

5.2.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

La caracterización morfológica se realizó mediante microscopia electrónica de transmisión en un equipo JEOL modelo JEM-1010 trabajando a 80 kV. Las muestras de las nanopartículas de oro fueron diluidas en agua desionizada y se sonicaron durante 20 minutos a 45 kHz.

En las Figuras 19 y 20 se aprecian los resultados de esta caracterización, y se puede apreciar en principio la formación de nanopartículas de oro de carácter esférico. Los tamaños de las nanopartículas varían de acuerdo con el tipo de síntesis empleada.

De acuerdo con estas figuras, los tamaños promedio para las nanopartículas de oro, determinados con ayuda del programa computacional Digital Micrograph 3.1, se encuentran resumidos en el Cuadro 7. Para las nanopartículas de menos tamaño, su morfología es muy uniforme y de carácter esférico; al incrementar el tamaño de las nanopartículas, su morfología difiere un poco de la esférica y los tamaños son menos uniformes. Para las síntesis en las que se adicionó lentamente el agente reductor, las nanopartículas tienen a formar mayores agregados entre ellas.

Cuadro 7. Tamaño de las nanopartículas de oro estimados a partir de las imágenes TEM.

Tipo de síntesis	Tamaño estimado de las nanopartículas	Longitud de onda a la máxima absorbanza
	nm	nm
C1	14-15	519
C2	30-40	533
T1	35-50	533
T2	50-100	540

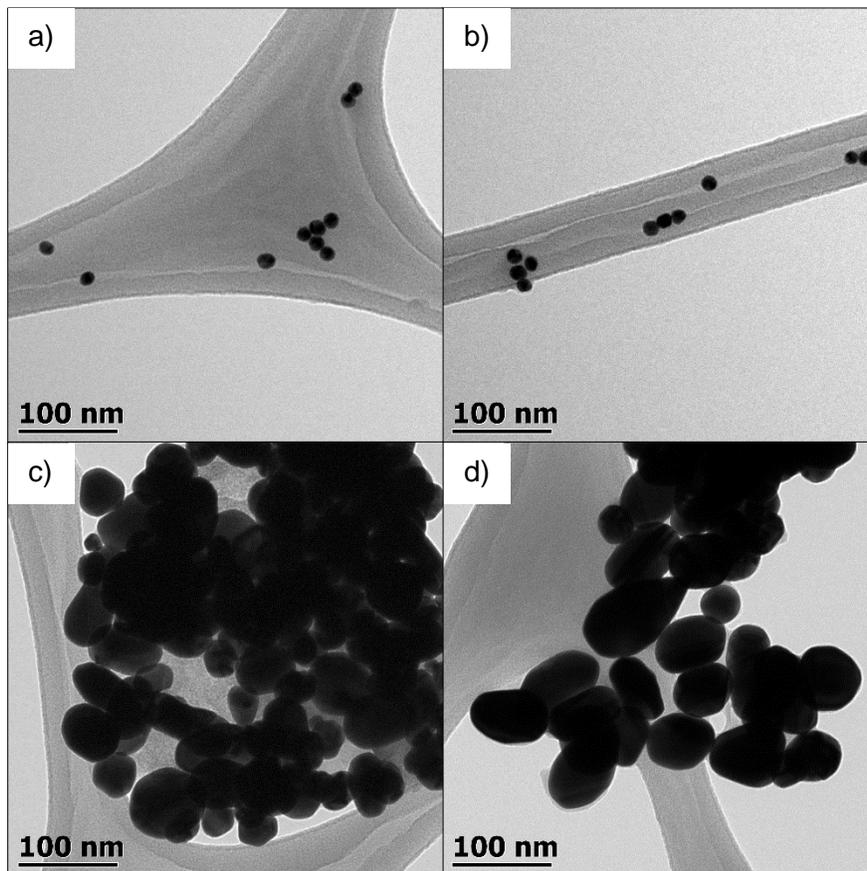


Figura 19. Micrografías electrónicas de transmisión de las nanopartículas de oro obtenidas con citrato de sodio como agente reductor, a) Y b) síntesis C1, c) y d) síntesis C2.

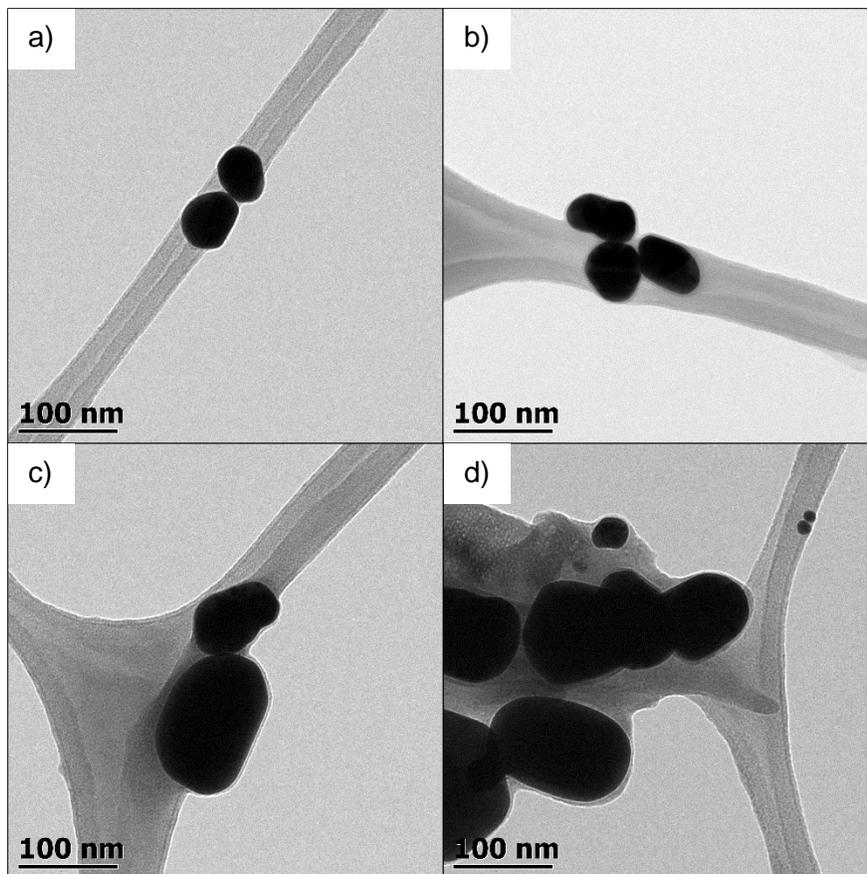


Figura 20. Micrografías electrónicas de transmisión de las nanopartículas de oro obtenidas con tartrato de sodio como agente reductor, a) Y b) síntesis T1, c) y d) síntesis T2.

5.3. PELÍCULAS DE TiO₂ MODIFICADAS CON OG (OG/TiO₂)

5.3.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

Una de las técnicas de caracterización más importantes en materiales semiconductores es sin duda la espectroscopia UV-VIS, ya que, por medio de esta técnica se pueden discutir muchas propiedades de interés; tales como el ancho de banda prohibida o su transmitancia para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. En el caso concreto de películas delgadas se hace uso de dicha técnica en modo transmitancia. En la Figura 21, se presentan los resultados de transmitancia para todas las películas de OG/TiO₂ con diferentes tratamientos térmicos.

De los espectros de UV-VIS de la Figura 21 se puede discutir que el incremento en la concentración de OG sobre las películas de TiO₂ tiene efectos sobre la transmitancia. A modo general, alrededor de una concentración del 10% en peso sobre los cálculos estequiométricos dicha transmitancia se ve reducida significativamente; también se ve reducida esta propiedad conforme la temperatura del sinterizado aumenta. Se puede observar de estos resultados de transmisión que el aumento de la cantidad de OG en las muestras, hace que el máximo de la curva entre 400 y 500 nm se desplace hacia la izquierda, o hacia el azul; mientras que se define más la pendiente de absorción del material, como es más notable para las películas con temperatura de sinterizado a 450°C.

Haciendo uso de los espectros de transmisión de la Figura 21 se puede calcular el coeficiente de absorción α y el ancho de banda del material E_g . Para el cálculo del coeficiente de absorción se hace uso del espesor (d) y de la absorbancia de cada película en el intervalo de longitudes de onda de 190 a 1100 nm. La ecuación para el cálculo del coeficiente de absorción es como sigue:

$$\alpha = \frac{2.3026 \text{ Abs}}{d} \quad \text{Ec. 5.}$$

donde Abs es la absorbancia descrita como $\text{Abs} = -\log T$. Una vez obtenido el valor del coeficiente de absorción es posible calcular el valor de E_g del material haciendo

uso de la teoría de Tauc (Tauc et al., 1966) siguiendo su modelo descrito por la ecuación:

$$(\alpha h\nu) = A (h\nu - E_g)^n \quad \text{Ec. 6.}$$

donde A es un coeficiente que depende de la naturaleza de transición, la masa efectiva y el índice de refracción de la muestra, h la constante de Planck, ν la frecuencia de la luz incidente y el valor n está determinado por el tipo de transición óptica de un semiconductor, que tiene especialmente los valores 1/2, 3/2, 2 y 3 para las transiciones directas permitidas, directas prohibidas, indirectas permitidas e indirectas prohibidas, respectivamente. Para obtener el valor de E_g se graficó $(\alpha h\nu)^{1/n}$ de la película versus $h\nu$ del fotón incidente, donde el coeficiente n caracteriza la transición electrónica durante el proceso de absorción (Cheng et al., 2018).

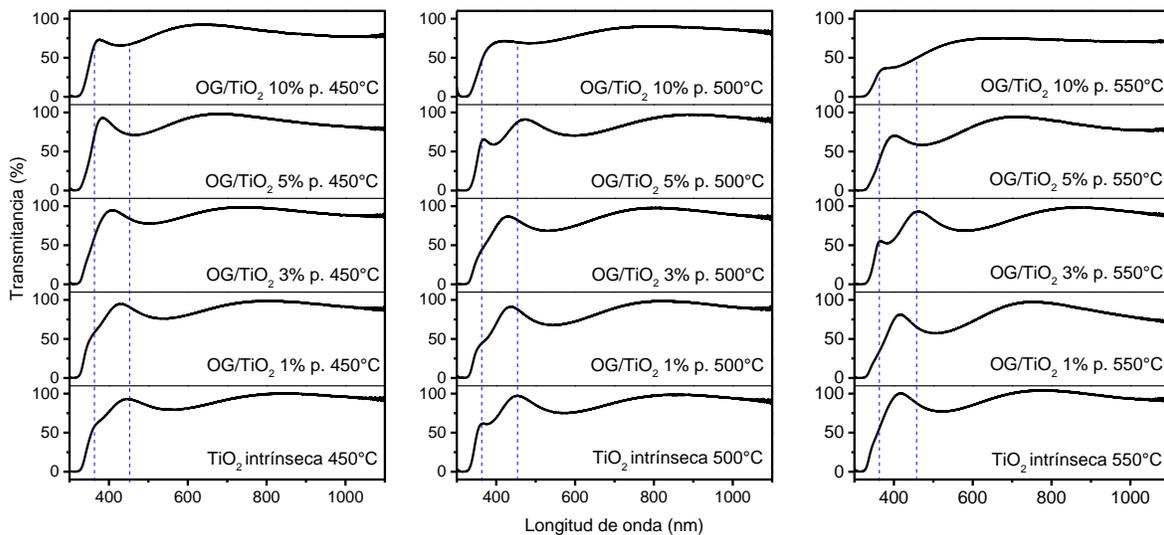


Figura 21. Espectros de transmisión UV-VIS de las diferentes películas de TiO_2 modificadas con óxido de grafeno a diferentes temperaturas de sinterizado.

Asimismo, en la gráfica se trazó una línea recta que pasa por el mayor número de puntos de la misma, justamente en la región donde el coeficiente de absorción aumenta de manera significativa. La intersección de esta recta con el eje de las ordenadas corresponde al valor de E_g de la muestra. En la Figura 22 se muestra un gráfico para la película OG/TiO₂ 3% p. 450°C de $(\alpha hv)^{1/2}$ en función de hv para obtener el valor el de E_g .

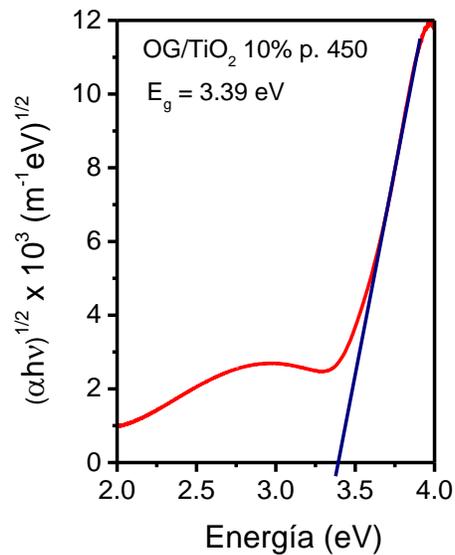


Figura 22. Gráfica $(\alpha hv)^{1/2}$ **en función de hv** de la película de OG/TiO₂ 10% p. con temperatura de sinterizado de 450 °C.

De acuerdo con diferentes literaturas el TiO₂ presenta un borde de absorción de transición indirecta permitida, por lo que se utilizó $(\alpha hv)^{1/2}$ en función de hv . Se calcularon los anchos de banda prohibida para todas las películas de OG/TiO₂, y los resultados se muestran en los gráficos de las Figura 23. Es interesante notar cómo los espectros de transmisión UV-VIS se encuentran relacionados con los valores de ancho de banda prohibida.

El caso que destaca, es para las películas con una temperatura de sinterizado de 550 °C y 450 °C, ya que en la tendencia de los espectros de transmisión, se

observaba cómo se define más la pendiente del borde de absorción, y en los valores de anchos de banda prohibida del material se observa cómo al aumentar la cantidad de OG en la solución este valor disminuye hasta en 0.23 eV, lo cual es una ventaja, ya que el material requiere de menor energía para ser activado. La gran disminución en el ancho de banda prohibida para éste material se puede atribuir a varios factores, tales como una diferencia en espesor o la presencia del OG sobre la película.

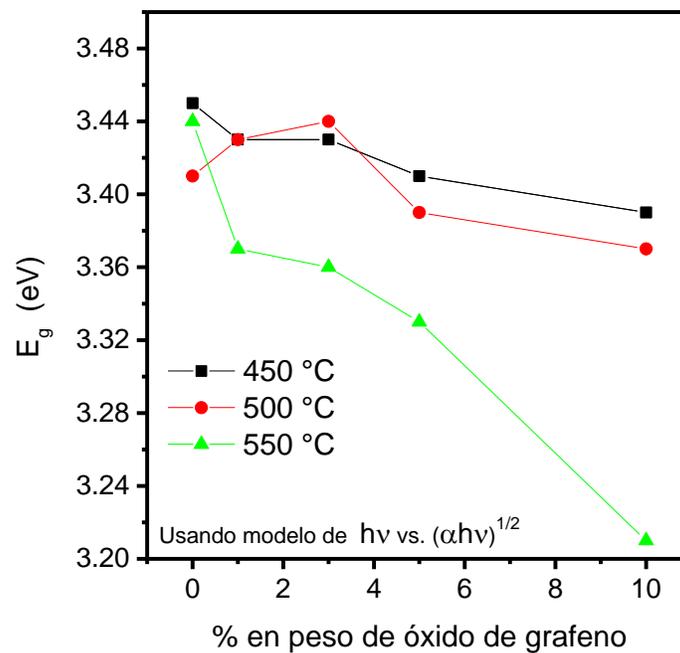


Figura 23. Valores de ancho de banda prohibida para las películas de OG/TiO₂ obtenidas a diferentes temperaturas de sinterizado.

De esta figura se puede observar que el aumentar la temperatura del tratamiento de sinterizado decrece el E_g del material. Los valores de E_g de cada película de TiO₂ modificada con OG obtenidos mediante el modelo de bandas parabólicas de Tauc se encuentran resumidos en el Cuadro 8.

Cuadro 8. Anchos de banda prohibida para las películas de TiO₂ modificadas con óxido de grafeno.

Temperatura de sinterizado	Cantidad de OG	E _g
°C	% peso	eV
450	0	3.45
	1	3.43
	3	3.43
	5	3.41
	10	3.39
500	0	3.41
	1	3.43
	3	3.44
	5	3.39
	10	3.37
550	0	3.44
	1	3.37
	3	3.36
	5	3.33
	10	3.21

5.3.2. ESPECTROCOPIA RAMAN

Se logró obtener mediante espectroscopia Raman información valiosa acerca de la estructura de las películas de OG/TiO₂, siendo la más importante de ellas, la fase cristalina en la que se obtuvo el material. Para los análisis de las muestras se utilizó un espectrofotómetro Raman marca Thermo Scientific modelo DXR2, las condiciones de medición para todas las películas fueron: medición en el intervalo de 90 a 3500 nm, láser de 445 nm, potencia de 3, objetivo de 20x. En la Figura 24 se pueden apreciar los espectros Raman de las diferentes muestras en película de OG/TiO₂ de acuerdo con la temperatura de sinterizado de las muestras. En estos espectros se señalan los modos vibracionales principales del TiO₂ en su fase Anatasa.

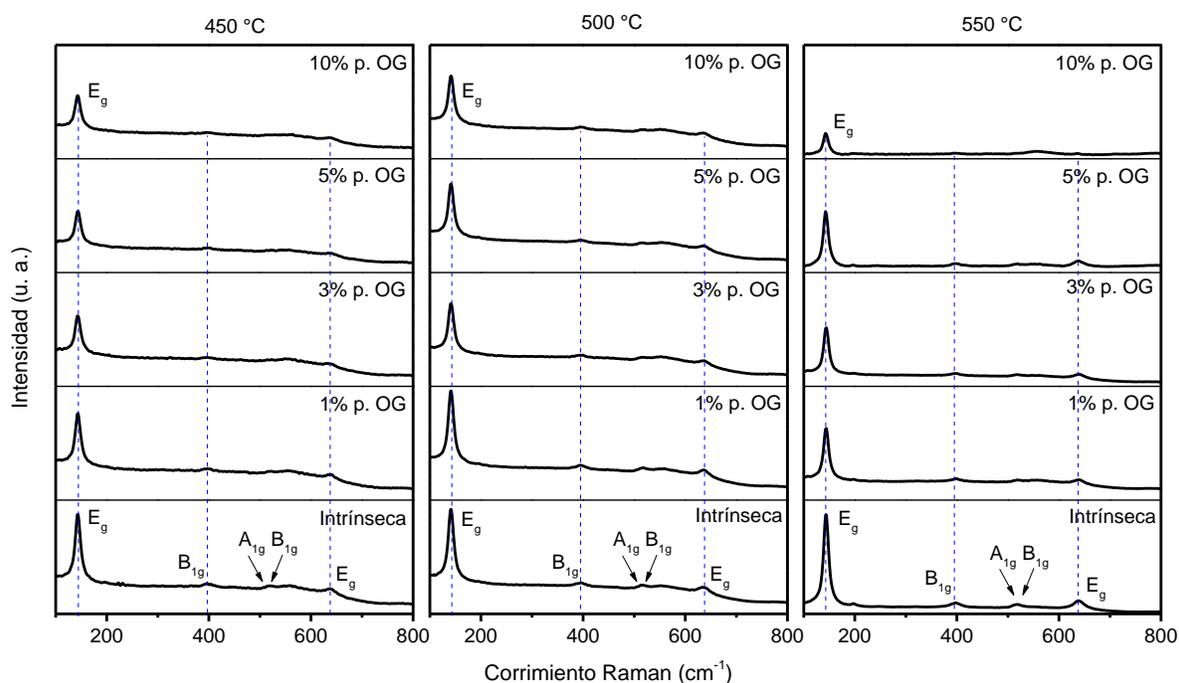


Figura 24. Espectros Raman de películas con diferentes porcentajes peso de OG, sinterizadas a 450°C, 500 °C y 550 °C.

Otra información importante que se puede apreciar de estos espectros es que al aumentar la cantidad de OG en la solución sol-gel de la síntesis se pierde intensidad en las señales Raman de las muestras. La causa probable de este fenómeno es el incremento en la incorporación de OG sobre las muestras, aunque explorando las regiones de los espectros donde comúnmente aparecen las señales de los compuestos grafénicos, no se detectó información sobre el OG; esto es atribuido a la poca cantidad presente, a su distribución en la película y la diferencias de intensidades que ofrecen ambos materiales en esta técnica de caracterización, aunque posiblemente se vea reflejado en un pequeño cambio en el ancho total a la altura media como se observa para los modos de menor intensidad relativa .

De las mediciones Raman por lo tanto pueden observarse únicamente señales correspondientes a la fase Anatasa del TiO_2 , las cuales se localizan en 144 cm^{-1} , 398 cm^{-1} , 518 cm^{-1} , 520 cm^{-1} y 639 cm^{-1} para los modos vibracionales E_g , B_{1g} , A_{1g} , B_{1g} y E_g respectivamente. No se detectaron corrimientos significativos respecto a las películas intrínsecas, tampoco se detectaron microfases.

5.3.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se realizó un análisis de difracción de rayos X en un equipo Panalytical X'pert PRO con un ánodo de cobre ($\text{Cu K}\alpha$, $\alpha = 1.5406\text{ \AA}$), las condiciones de medición fueron: 45 kV, 20 mA, paso de 0.04° y 0.5 s por punto.

En la Figura 25 se muestra el difractograma para algunas películas de OG/ TiO_2 , de donde es posible obtener poca información cuantitativa debido a la elevada señal de material amorfo en el análisis, atribuida al silicio del portaobjetos. De manera cualitativa es posible distinguir dos picos correspondientes a los planos (101) y (200) de la fase Anatasa del TiO_2 , de acuerdo con la carta cristalográfica ICCD PDF 73-1764, tal como también lo confirmaba el análisis mediante espectroscopia Raman. Para la señal correspondiente al plano (200) se puede apreciar una señal ensanchada, lo que sugiere una elevada calidad amorfa del material; pero para el plano (101) la señal es más angosta, por lo tanto el tamaño cristalino del material

debe ser de orden nanométrico. La señal grande ensanchada a ángulos menores es característica del vidrio amorfo.

Es posible observar que para las muestras a menor temperatura de sinterizado se pueden distinguir más picos de difracción que para la muestra sinterizada a 550 °C. Por lo tanto, se puede deducir de estos resultados de difracción de rayos X, que al aumentar la temperatura de sinterizado de las películas se pierde intensidad en la señal cristalina del plano principal (101); sugiriendo que un aumento en la temperatura de sinterizado compacta en mayor relación el volumen de las películas. Por lo tanto, al momento de ser medidas mediante difracción de rayos X se aprecia una menor señal debida debido a ese menor espesor.

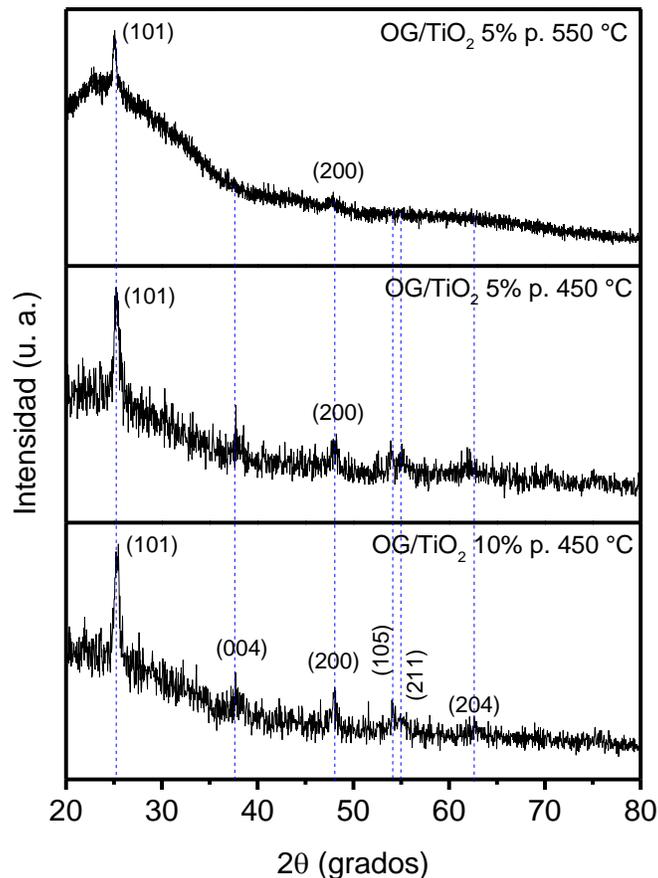


Figura 25. Difractogramas de rayos X para películas de OG/TiO₂ sinterizadas a diferentes temperaturas.

En estos patrones de difracción de rayos X tampoco se pudo observar la presencia de OG sobre la muestra, al igual que los resultados de espectroscopia Raman. Esto se atribuye a la poca cantidad retenida de OG en las películas, a su distribución espacial y las diferencias de intensidades que aportan cada material en dicha técnica.

5.3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Las imágenes SEM de las películas de OG/TiO₂ se tomaron a una escala de x50000 y x100000 en un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM-6300. En las micrografías SEM de las Figuras 26 y 27, se aprecian los resultados obtenidos para las películas de OG/TiO₂ con 5% y 10% de OG en peso a una temperatura de sinterizado de 550°C. De ellas se puede apreciar que la morfología es homogénea y compacta en la mayor parte de la película; dado que se pueden observar los agregados formados y compactados, se puede decir que las películas presentan una morfología mesoporosa, debido a que el tamaño de estas partículas se encuentra entre los 50 nm y los 100 nm. De las Figuras 26a y 27a, tomadas a una profundidad de x100000, se puede describir que la forma que toman los agregados es de carácter regular, semi-ovalados y se aprecia cómo llegan a aparecer regiones más porosas que no fueron rellenadas por los agregados de TiO₂. A menores profundidades, x50000, de las Figuras 26b y 27b las películas son homogéneas, aunque aparecen algunas imperfecciones; tales como algunos puntos blancos depositados sobre la superficie de la película, que no corresponden a patrones regulares en todas las muestras (Figura 26b).

A dichas muestras de las películas de OG/TiO₂, no se les realizó análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS por sus siglas en inglés), ya que es de interés observar la presencia de C y O en forma de óxido de grafeno

sobre muestra; y como tal durante la preparación de la muestra, ésta es contaminada y hace menos fidedigna su semi-cuantificación.

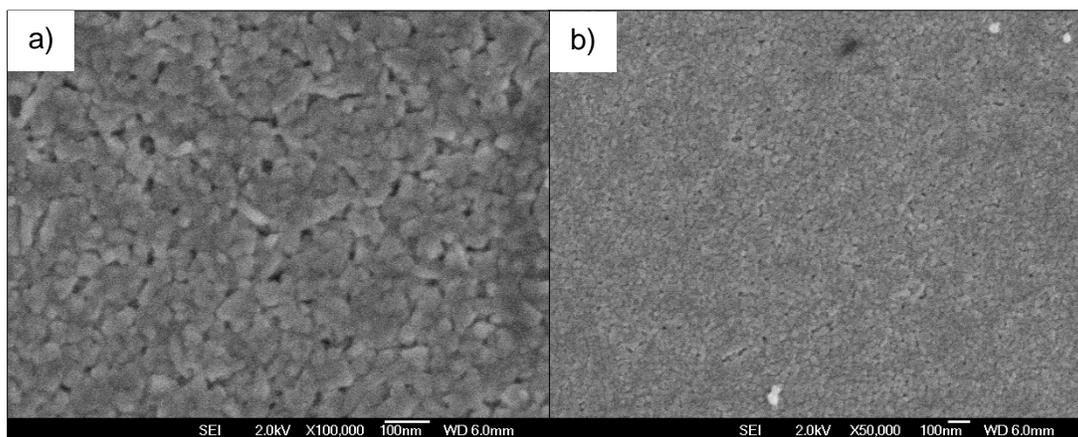


Figura 26. Morfología superficial de las películas de OG/TiO₂ (5% p.) con tratamiento térmico a 550°C. a) x100000 y c) x50000.

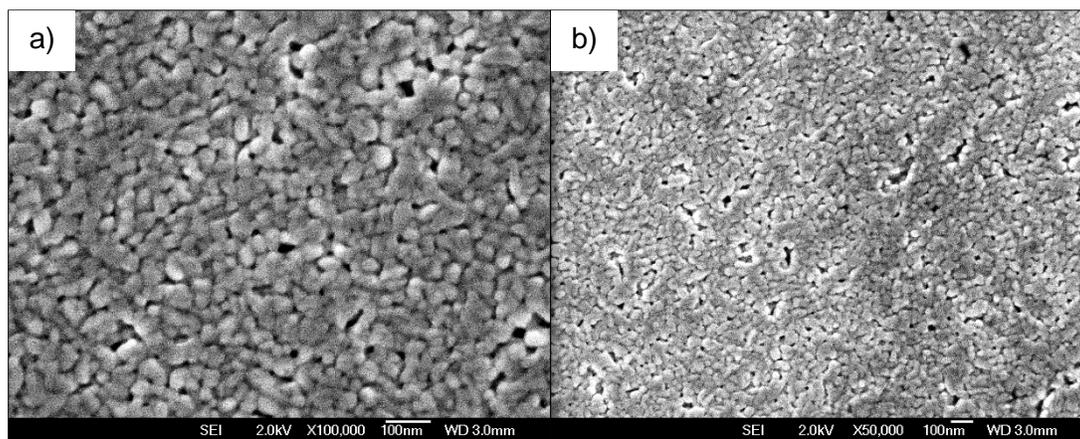


Figura 27. Morfología superficial de las películas de OG/TiO₂ (10% p.) con tratamiento térmico a 550°C. a) x100000 y c) x50000.

También se realizó un escaneo transversal a la película para evaluar el espesor de las mismas. En la Figura 28 se muestra las micrográficas electrónicas de barrido del corte transversal de dos películas de OG/TiO₂ sinterizadas a 450 °C. Se puede observar que el espesor es muy uniforme, con un valor de aproximadamente 200 nm.

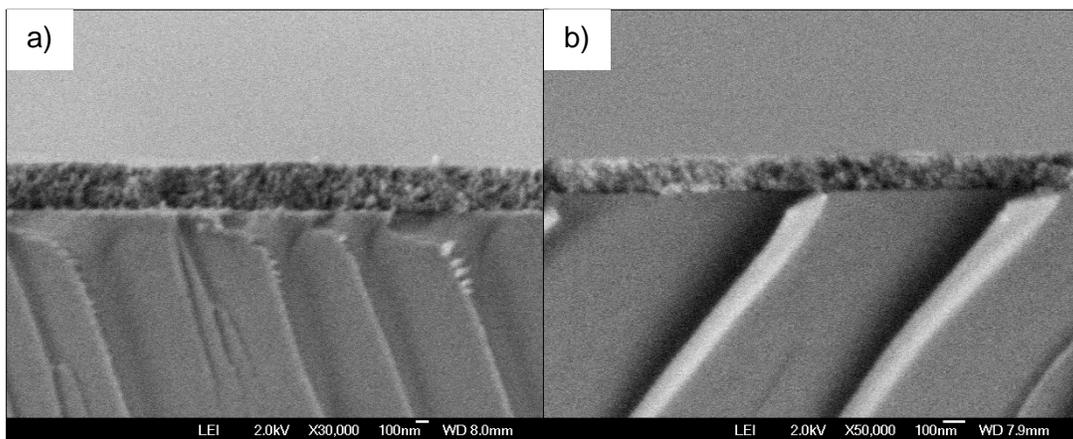


Figura 28. Micrográficas de corte transversal de dos películas de OG/TiO₂ sinterizadas a 450 °C, a) 5% p. de OG, b) 10% p. de OG.

5.3.5. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

La actividad fotocatalítica de las películas de OG/TiO₂ sinterizadas a diferentes temperaturas se evaluó con el fotoblanqueado de azul de metileno en solución acuosa en presencia de luz ultravioleta. Los resultados sobre concentración remanente de AM después de 3 horas de reacción se muestran en la Figura 29.

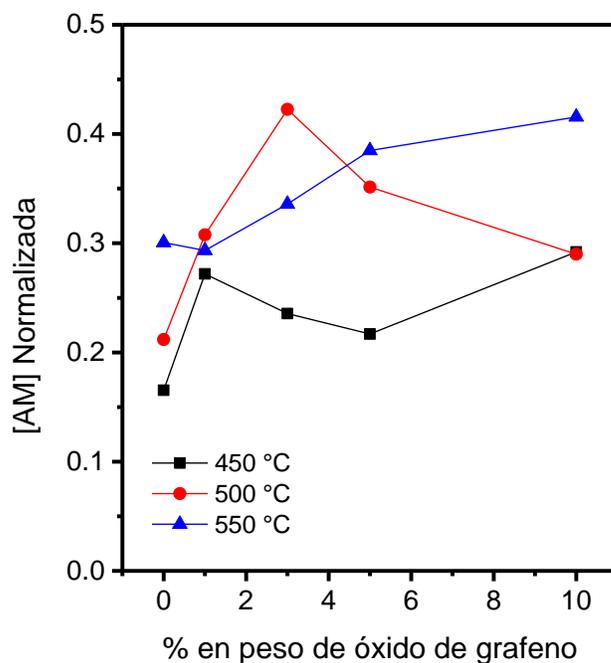


Figura 29. Fotoblanqueado de AM con películas de OG/TiO₂ sinterizadas a diferentes temperaturas a 3 horas de reacción bajo luz ultravioleta.

De la Figura 29 puede observarse que las películas con mejor rendimiento fotocatalítico corresponden a aquellas sinterizadas a una temperatura de 450 °C; cabe resaltar que para estas fotocatalisis se utilizó luz ultravioleta para la activación del compuesto y no se logra observar una mejora significativa al adicionar OG sobre las películas. Por el contrario, tienen un efecto no deseado en este tipo de reacción. Al analizar las películas sinterizadas a 450 °C con una fuente de luz de menor energía, luz visible de acuerdo al espectro de emisión de la lámpara (que se puede observar en los anexos), se aprecia una mejora notable en el fotoblanqueado de AM; por lo que se puede asumir que la adición de OG en pequeñas cantidades sobre el TiO₂ en las películas

delgadas tiene un progreso significativo cuando se activa con luz en la región visible, tal como se puede observar de la Figura 30.

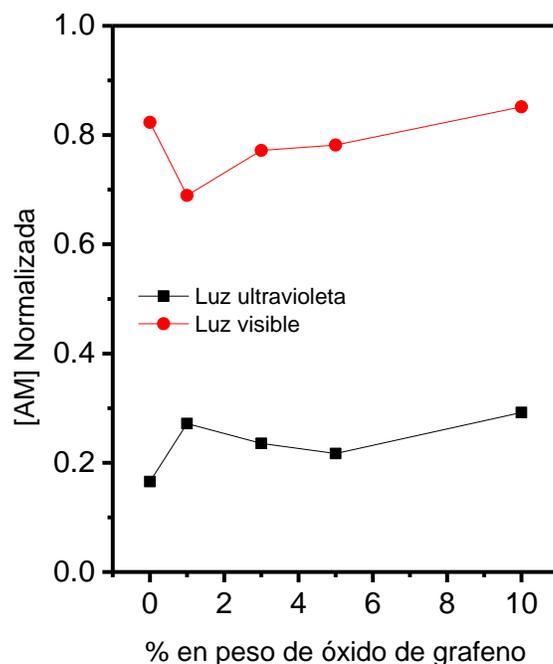


Figura 30. Fotoblanqueo de AM con películas de OG/TiO₂ sinterizadas a 450 °C a 3 horas de reacción bajo luz ultravioleta y visible.

Es de esperarse que se obtengan menores rendimientos con la lámpara de luz visible, ya que para la activación del TiO₂ se requieren de mayores energías como se observó anteriormente en los resultados de los anchos de bandas prohibidas obtenidos a partir de los espectros de transmisión.

Para probar el rendimiento fotocatalítico de estas películas sinterizadas a 450 °C de OG/TiO₂, bajo el mismo criterio de fotoblanqueo de AM, la reacción se llevó a una escala mayor con el empleo de luz solar. A diferencia de las pruebas de fotocatalisis anteriores, en las que utilizaba una muestra de la película de 1.8 cm x 2.5 cm, se utilizó un sustrato completo; el cual consiste en un recubrimiento de la película de

2.5 cm x 6 cm, el cual se colocó en una cápsula de cuarzo cilíndrica de 3.4 cm de diámetro interior, 3.7 cm de diámetro exterior y 11.5 cm de alto. Dentro de esta cápsula, con el sustrato de la película de OG/TiO₂, se adicionaron 50 mL de la solución de trabajo de AM (2×10^{-5} M) los cuales cubrieron el sustrato. Este sistema se colocó bajo irradiación solar en el periodo comprendido entre el 23 de julio al 08 de agosto del 2018 a medio día, con una irradiancia promedio de 115.2 kLux, el sistema tenía cierta inclinación hacia el sol conforme este avanzaba. Para este análisis se tomaron muestras cada 20 minutos y la reacción se llevó a 3 horas. Los resultados de este análisis se muestran en la Figura 31, donde puede observarse que el mejor resultado de actividad fotocatalítica corresponde a las películas OG/TiO₂ 1% p. 450.

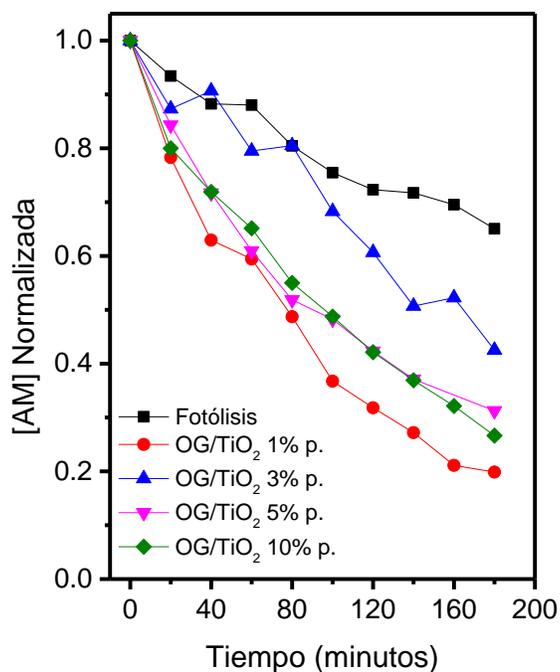


Figura 31. Fotoblanqueo de AM empleando luz solar y las películas de OG/TiO₂ sinterizadas a una temperatura de 450 °C.

5.4. PELÍCULAS DE TiO₂ MODIFICADAS CON NANOPARTÍCULAS DE ORO (Au/TiO₂)

5.4.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

En la Figura 32 se muestran los resultados de la espectroscopia UV-VIS de transmisión para las películas de Au/TiO₂ sinterizadas a 550 °C; de esta figura se pueden observar valores promedio de transmitancia del 75 al 80% en la región visible.

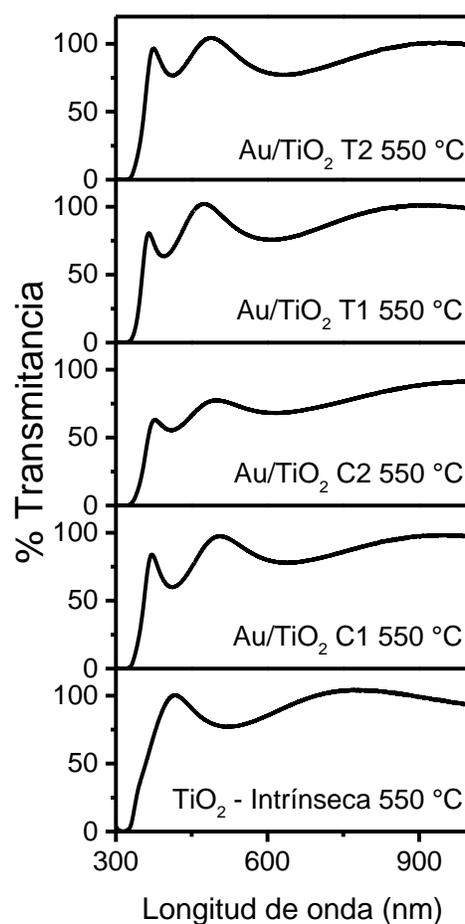


Figura 32. Espectros de transmisión de las películas de TiO₂ modificadas con nanopartículas de oro y sinterizadas a una temperatura de 550 °C.

Es apreciable como la adición de nanopartículas sobre las películas de TiO_2 modifican sus espectros de transmisión, adicionando un máximo en la función alrededor de los 500 nm y también define más la pendiente del borde de absorción de las películas alrededor de los 349 nm. La Figura 33 muestra los espectros de transmisión UV-VIS para las películas de Au/TiO_2 C2 sinterizadas a diferentes temperaturas. Se puede observar que la temperatura tiene efecto sobre las propiedades ópticas de las películas.

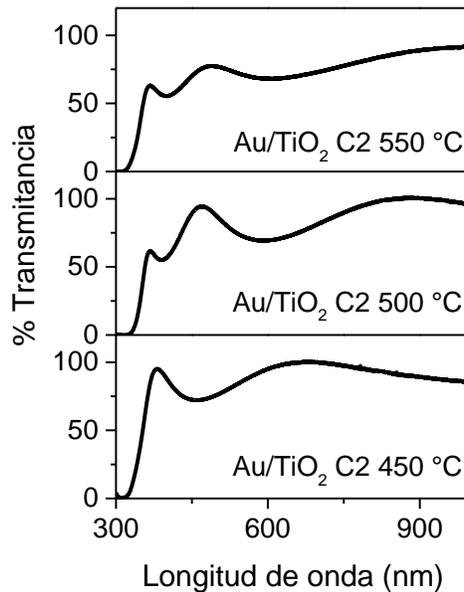


Figura 33. Espectros de transmisión de las películas de TiO_2 modificadas con nanopartículas de oro de la síntesis C2, sinterizadas a diferentes temperaturas.

De igual manera que para las películas anteriores se hizo uso de la teoría de bandas parabólicas de Tauc para estimar el ancho de banda prohibida de las películas de TiO_2 modificadas con nanopartículas de oro. Para las películas sinterizadas a una temperatura de 550 °C los resultados de esta caracterización se muestran en la Figura 34. Puede destacarse que la adición de nanopartículas de oro sobre el semiconductor reduce la energía del ancho de banda prohibida del material. Es

apreciable, de acuerdo con los resultados de los tamaños de las nanopartículas, que a dimensiones cercanas a los 50 nm se obtiene una mejor respuesta en esta propiedad.

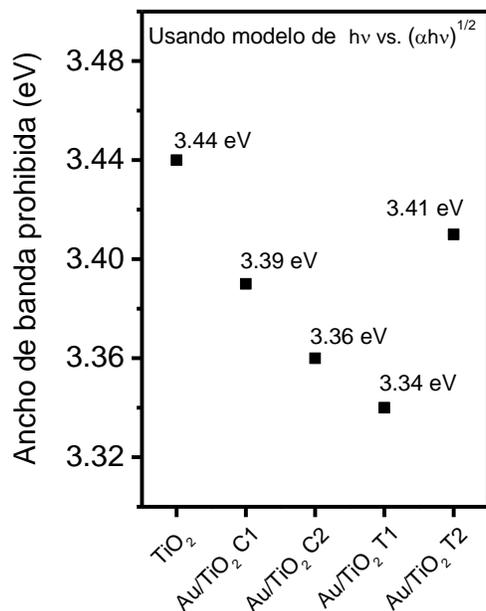


Figura 34. Anchos de banda prohibida para las películas Au/TiO₂ sinterizadas a una temperatura de 550 °C.

También se puede notar, como más adelante se abordará, que para las películas modificadas con nanopartículas de las síntesis con citrato de sodio, el orden con el que decrece el ancho de banda prohibida está relacionado con el incremento en la actividad fotocatalítica del material; es decir, se obtiene menor concentración remanente de AM. El ancho de banda prohibida para las películas AuTiO₂ C2 a diferentes temperaturas de sinterizado se muestra en el Cuadro 9.

Cuadro 9. Anchos de banda prohibida para las películas de TiO₂ modificadas con nanopartículas de oro de la síntesis C2.

Temperatura de sinterizado °C	Ancho de banda prohibida eV	
	TiO ₂	Au/TiO ₂ C2
450 °C	3.45	3.35
500 °C	3.41	3.32
550 °C	3.44	3.36

5.4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A continuación, en la Figura 35 se muestran los espectros Raman obtenidos de las películas de TiO₂ modificadas con nanopartículas de oro con una temperatura de sinterizado de 550 °C. Las condiciones de medición para todas ellas fueran las mismas que se reportaron para las películas anteriores (OG/TiO₂). Debido a este tratamiento de sinterizado, las películas muestran formación de TiO₂ en fase Anatasa. Resalta el modo más intenso E_g a 143 cm⁻¹, posteriormente otro modo de importante intensidad a 637 cm⁻¹, también denominado E_g, los modos B_{1g} y A_{1g}, son de menor intensidad y sólo visibles en algunas muestras como en la intrínseca o en Au/TiO₂ T2 550°C.

Es evidente que la modificación con nanopartículas de oro tiene efecto sobre la formación estructural de las películas. Primeramente reduce la intensidad de las señales Raman para todas las síntesis y segundo, la forma en la que se adicionó el agente reductor en la síntesis de las nanopartículas también tiene efecto en la formación de las películas, es particularmente notable que una adición lenta del agente reductor en la formación de las nanopartículas reduce significativamente estas señales Raman sobre las películas. Es decir, que a menores tamaños de las

nanopartículas de oro sobre el semiconductor, las señales Raman son más definidas. No hay evidencia de desplazamientos significativos en el corrimiento Raman de las películas modificadas respecto de la intrínseca, ni tampoco un cambio en el ancho a la altura media del modo principal E_g a 143 cm^{-1} .

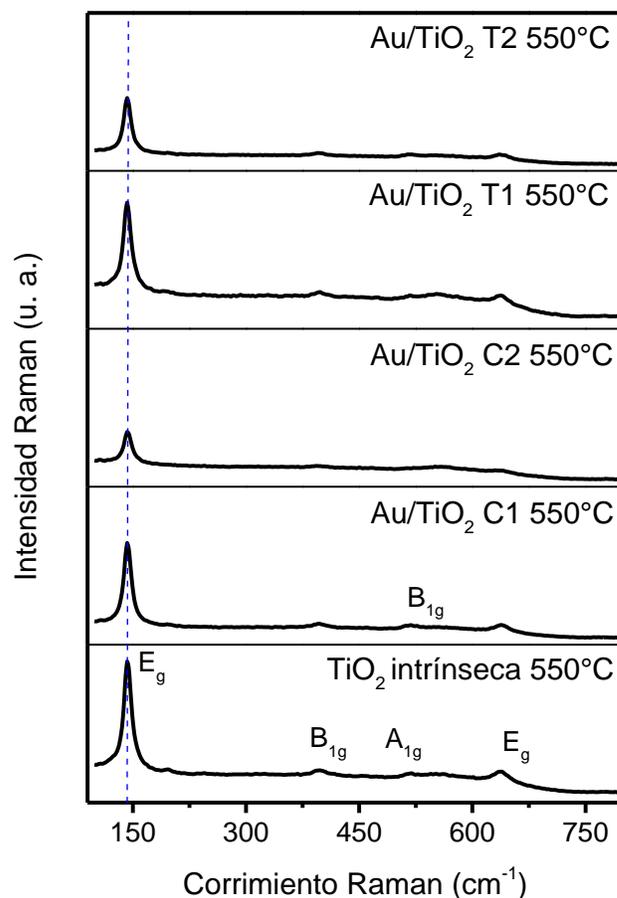


Figura 35. Espectros Raman de películas Au/TiO₂ tratadas a una temperatura de sinterizado de 550°C.

En la Figura 36 se muestran los espectros Raman para las películas de TiO₂ a diferentes temperaturas de sinterizado y modificadas con nanopartículas de oro obtenidas con citrato de sodio como agente reductor mediante la síntesis C2, en

donde no hay evidencia significativa de modificaciones importantes con las diferentes temperaturas de tratamiento de sinterizado.

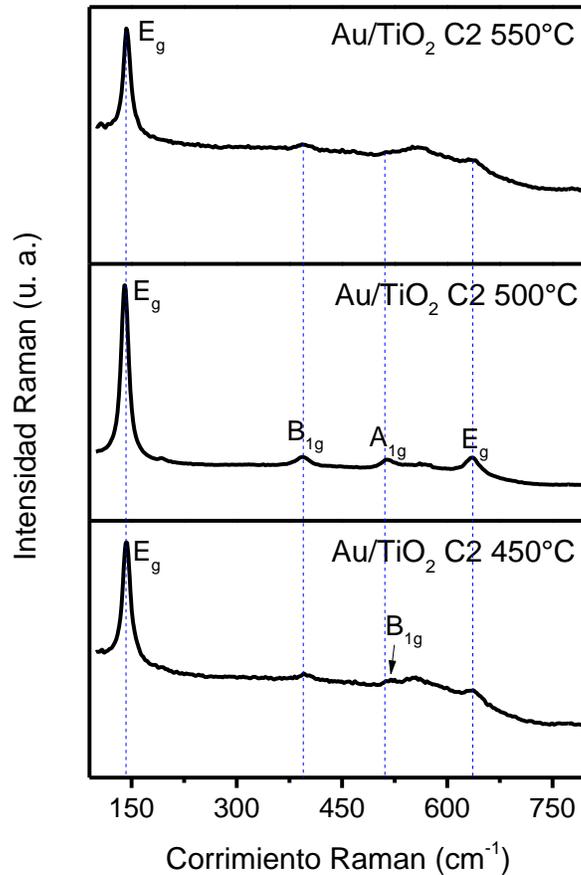


Figura 36. Espectros Raman de películas Au/TiO₂ C2 tratadas a diferentes temperaturas de sinterizado.

5.4.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se realizó la caracterización estructural del material mediante difracción de rayos X para las películas de TiO₂ modificadas con nanopartículas de oro de la síntesis C2. En la Figura 37 se muestran los resultados de esta caracterización para las películas Au/TiO₂ C2 sinterizadas a diferentes temperaturas. De estos difractogramas, también se puede observar una mayor señal de la fase Anatasa conforme disminuye

la temperatura de sinterizado. Al tratarse de oro metálico depositado sobre el TiO_2 se esperaría observar señales de difracción de este material metálico; de acuerdo con la carta cristalográfica ICCD PDF 04-0784, el plano (111), de mayor intensidad del oro, debe aparecer en 38.184° en 2θ . Esta señal se observa en los difractogramas, pero debido a que TiO_2 presenta 3 planos diferentes en esa misma región no es posible atribuirse dicha señal a la presencia de oro metálico sobre la película. Los planos del TiO_2 en fase Anatasa que aparecen en dichas proximidades son (103), (004) y (112), posicionados en 37.052° , 37.908° y 38.666° respectivamente en 2θ ; también es remarcable que el plano (004) presenta una intensidad relativa del 18% de la señal de la fase Anatasa.

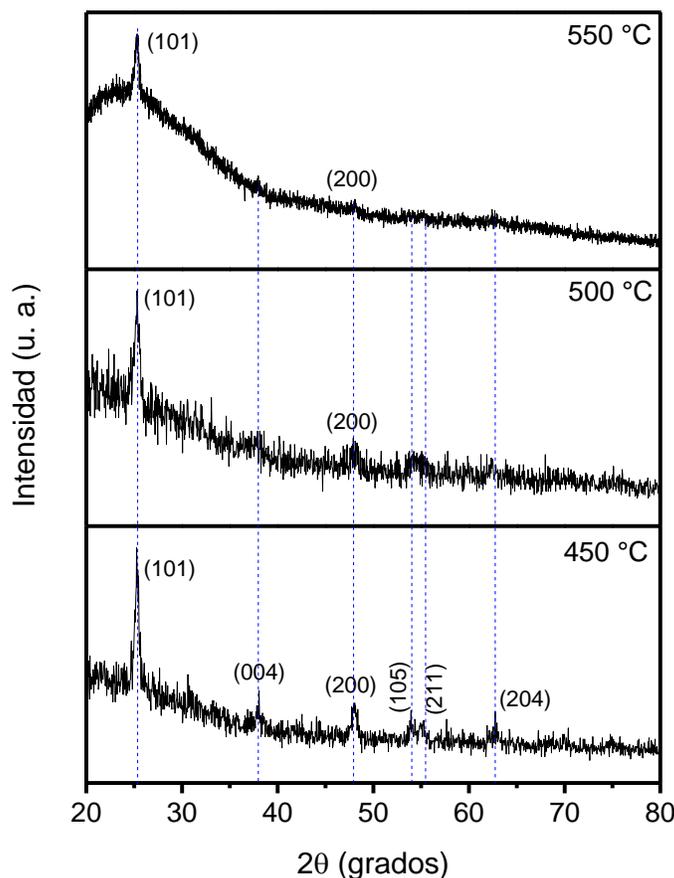


Figura 37. Patrones de difracción de rayos X de las películas Au/TiO₂ C2 sinterizadas a diferentes temperaturas.

5.4.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO/ANÁLISIS ELEMENTAL

Se realizó un análisis mediante microscopía electrónica de barrido para las películas de Au/TiO₂. En este caso se escogieron dos películas de Au/TiO₂ sinterizadas a 550 °C, modificadas con las nanopartículas de oro obtenidas con citrato de sodio, síntesis C1 y síntesis C2. Las micrografías se muestran en la Figura 38, tomadas a una profundidad de x100000 y x50000. De estas micrografías también se puede observar una formación mesoporosa de los agregados de TiO₂, los cuales son de formas irregulares, compactos y con pequeños poros dispersos de manera similar a lo que describe Mayén y colaboradores (Mayén et al., 2015). Para la muestra de Au/TiO₂ C1 550°C se puede apreciar una coloración más oscura en algunas zonas, más visible en la Figura 37a, en donde una región central es fuertemente afectada.

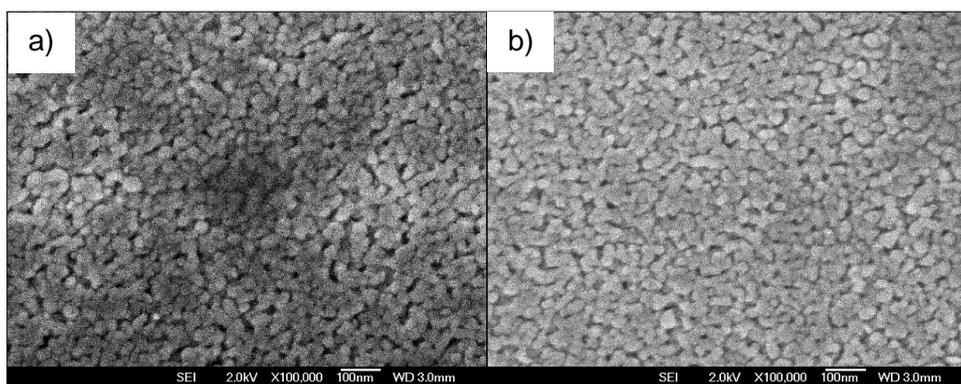


Figura 38. Morfología superficial de las películas de Au/TiO₂ a una temperatura de sinterizado de 550°C, (a) C1 y (b) C2.

En la Figura 39 se muestran las micrografías de corte transversal para las películas de Au/TiO₂ C2 sinterizadas a 450 y 500 °C, en donde podemos confirmar la uniformidad de la película y el espesor aproximado de 200 nm.

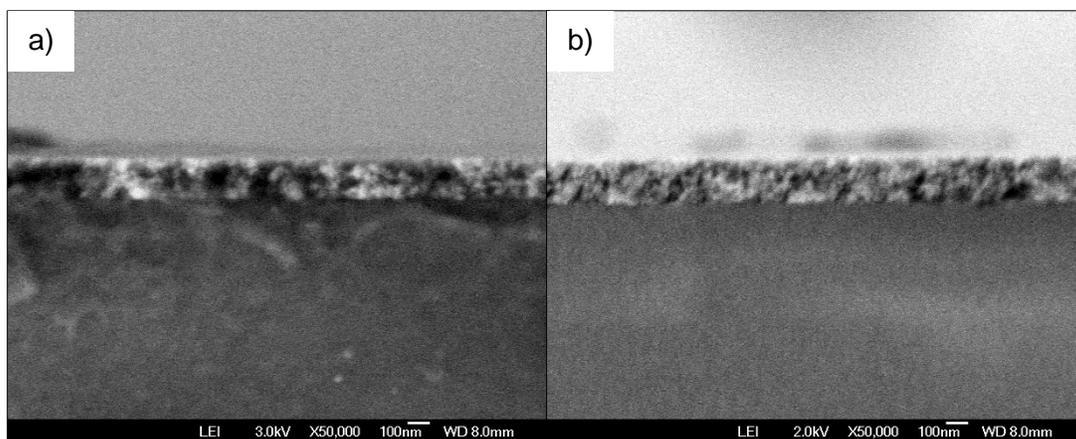


Figura 39. Micrografías de corte transversal de dos películas de Au/TiO₂ C2 sinterizadas a a) 450 °C y b) 500 °C.

De manera simultánea con el análisis de microscopía electrónica de barrido, también se realizó un análisis de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, la cual es una técnica usada para el análisis elemental o la caracterización química de una muestra. El análisis se realizó con detector Bruker 5010 XFlash instalado en microscopio electrónico de barrido, con un potencial de trabajo de 10 kV y una magnificación de x10000, el cual se midió como un barrido de área sobre una sección superficial.

A través de esta caracterización se obtuvo la composición elemental de las películas, con un alto contenido de titanio y oxígeno correspondientes a la fase Anatasa, y como era de esperarse, la presencia significativa de oro. Las bandas del O, Au y el Ti aparecen a aproximadamente 0.5, 1.75 y 4.5 keV respectivamente, tal como puede apreciarse de la Figura 40. En esta figura sólo se muestra un espectro EDS por película analizada, aunque dentro de los resultados para una misma muestra el análisis se realiza en diferentes zonas con la finalidad de corroborar la homogeneidad de las películas. En los espectros se pueden apreciar también una banda correspondiente al carbono, el cual puede ser atribuido a dos cosas; primeramente a compuestos orgánicos remanentes en las muestras que no fueron

eliminados en los tratamientos térmicos de las películas. Estos rastros de carbono pueden dar lugar a ligeros cambios en la coloración de las películas, como se observaba en las micrografías anteriores, el cual otorga un color más oscuro en ellas, y se aprecian como manchas. Otra causa probable por la que el carbono se encuentre presente en las muestras es debido a la preparación de éstas con cinta de grafito para su medición en el SEM

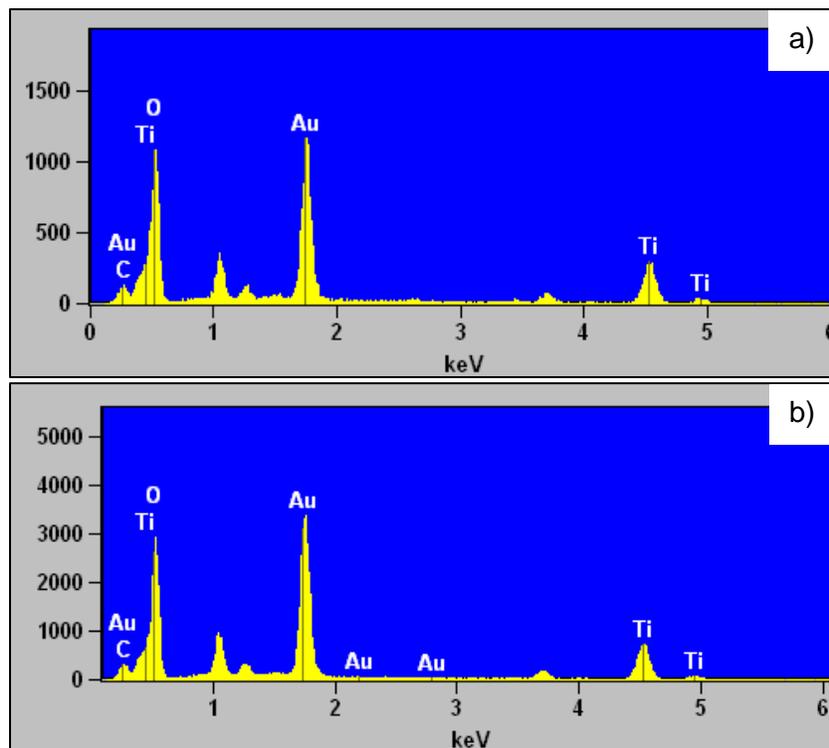


Figura 40. Espectros de energía dispersiva de rayos X de las películas a) Au/TiO₂ C1, b) Au/TiO₂ C2 sinterizadas a una temperatura de 550 °C.

Los porcentajes en masa y atómicos de cada uno de los elementos presentes en cada muestra, los cuales se encuentran en relación directa con las bandas de los espectros, varían ligeramente en cada toma realizada; pero guardan correlación entre las proporciones encontradas de titanio y oxígeno. Un promedio de estos

valores se encuentra en el Cuadro 10, donde puede observarse que la composición promedio de las muestras es muy similar, especialmente para el oro con 0.56 y 0.6 % atómico en las películas modificadas con las síntesis C1 y C2 respectivamente.

Cuadro 10. Resultados de análisis elemental para las películas de Au/TiO₂.

Muestra	Oxígeno		Titanio		Oro	
	% peso	% atómico	% peso	% atómico	% peso	% atómico
Au/TiO ₂ C1 550 °C	56.11	80.67	39.08	18.77	4.80	0.56
Au/TiO ₂ C2 550 °C	57.33	81.58	37.50	17.83	5.17	0.60

5.4.5. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

A continuación se presentan los resultados acerca de la evaluación fotocatalítica de las películas de TiO₂ modificadas con nanopartículas de oro, utilizando como técnica el fotoblanqueado de soluciones de AM en presencia de los fotocatalizadores. En la Figura 41 se pueden apreciar las curvas de degradación del AM en presencia de las películas de Au/TiO₂ tratadas a una temperatura de sinterizado de 550 °C. En principio, en esta figura se puede observar de manera clara que el tipo de síntesis de las nanopartículas tiene un efecto significativo sobre la actividad catalítica de las películas. Es evidente que se obtiene un mejor rendimiento con películas cuya modificación se realizó con nanopartículas obtenidas con citrato de sodio como agente reductor de las mismas, comparado con aquellas en las que se utilizó tartrato de sodio y que muestran una degradación similar a una película sin modificar con nanopartículas. Posiblemente, esta observación se encuentra relacionada con el tamaño de las nanopartículas, ya que las películas modificadas con nanopartículas obtenidas con tartrato de sodio tienen un tamaño considerablemente más grande que las obtenidas con citrato de sodio. También es posible explicar la pequeña diferencia que existe acerca de la degradación fotocatalítica entre las películas

modificas con las síntesis de citrato de sodio, ya que para las películas con síntesis C2 existe una mayor cantidad de Au sobre la superficie de las mismas; tal como se comentó en los resultados obtenidos mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X.

De acuerdo con estos resultados se tomó la decisión de trabajar únicamente con películas modificadas con nanopartículas de oro obtenidas mediante la síntesis C2; es decir, utilizando citrato de sodio como agente reductor y adicionándolo lentamente sobre la solución de síntesis, la cual mostró un buen desempeño en los resultados de fotoreducción de CO₂.

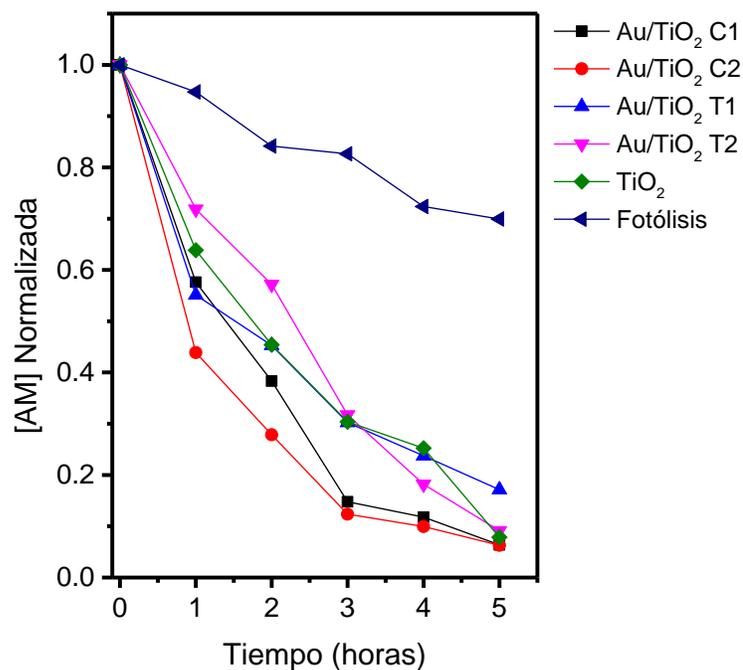


Figura 41. Curvas de degradación fotocatalítica de AM utilizando películas de TiO₂ modificadas con nanopartículas de oro y sinterizadas a 550 °C.

En la Figura 42 se muestran las relaciones de degradación de AM empleando las películas de TiO₂ modificadas con nanopartículas de oro y sinterizadas a diferentes temperaturas, tanto bajo la activación de luz ultravioleta como de luz visible.

Puede observarse de estos resultados de fotocatalisis, que las nanopartículas de oro tienen un efecto positivo en la fotooxidación del AM, observable para las tres diferentes síntesis bajo la acción de luz visible como fuente de energía activadora del semiconductor. En el caso de la fotocatalisis bajo la acción de luz ultravioleta no se observa un comportamiento general para las 3 películas; para las dos temperaturas menores se observa un reducción de su eficiencia, mientras que para la sinterizada a 550 °C existe un mejora. Se puede discutir entonces que para la fotooxidación de AM bajo luz ultravioleta las nanopartículas de oro sobre el catalizador no presentan un aumento en su rendimiento catalítico, a diferencia de cuando son activados con luz visible.

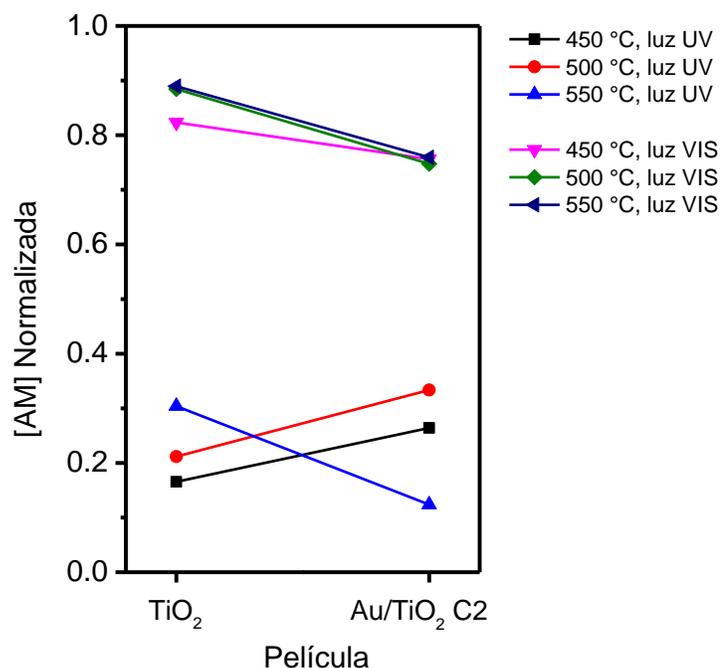


Figura 42. Relaciones de fotodegradación de AM bajo luz ultravioleta y visible, a tres horas de reacción utilizando películas de TiO₂ sinterizadas a diferentes temperaturas y modificadas con nanopartículas de oro.

5.5. PELÍCULAS DE TiO_2 IMPURIFICADAS CON ORO ($\text{TiO}_2:\text{Au}$)

5.5.1. ESPECTROSCOPIA UV-VIS

En la Figura 43 se muestran los resultados de la espectroscopia UV-VIS de transmisión para las películas de $\text{TiO}_2:\text{Au}$ sinterizadas a diferentes temperaturas. Se puede observar valores promedio de transmitancia de 80 al 90% en la región visible.

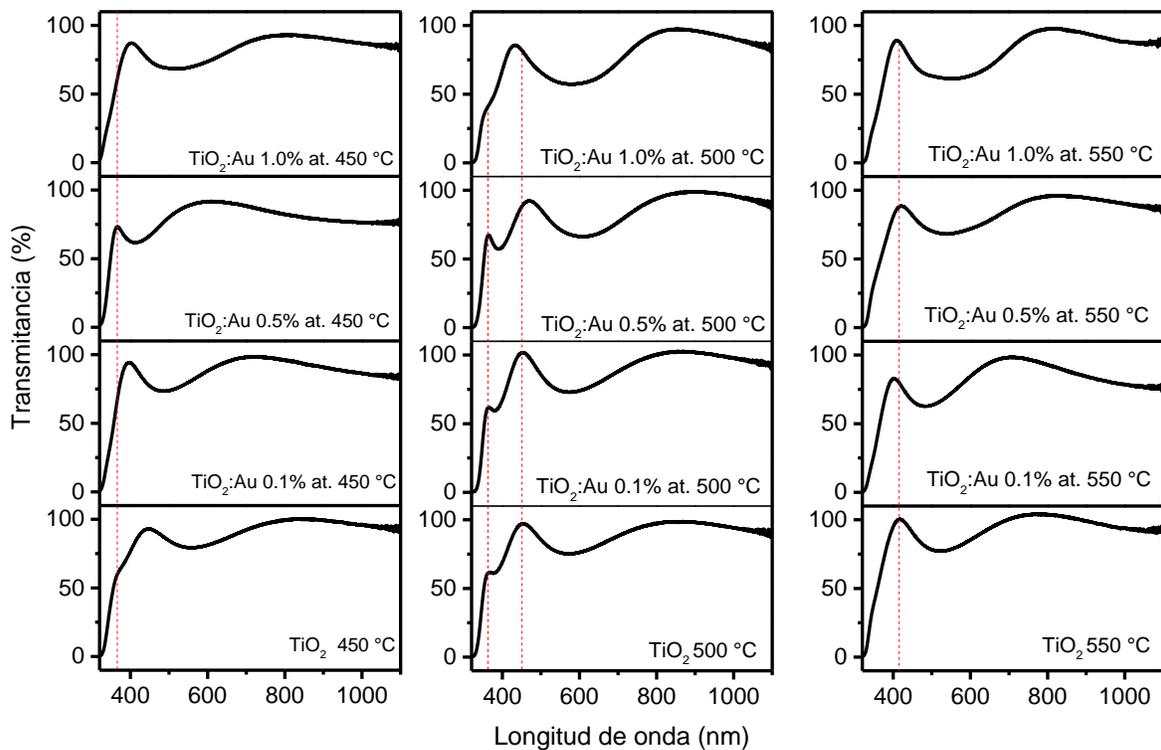


Figura 43. Espectros de transmisión de las películas de TiO_2 impurificadas con oro y sinterizadas a diferentes temperaturas.

De manera general, el incremento en la cantidad del elemento impurificante disminuye la transmitancia de la película semiconductor. Las películas depositadas presentaron una ligera coloración morada-transparente.

Utilizando la teoría de bandas parabólicas de Tauc se estimó de la misma manera que para las películas anteriores el ancho de banda prohibida de estos materiales impurificados. Los resultados se muestran resumidos en el Cuadro 11, de donde puede observarse que la menor energía requerida para la generación de los pares electrón hueco corresponde a un contenido de impurificación de 0.5% atómico, recordando que tal porcentaje es el calculado teóricamente.

Cuadro 11. Anchos de banda prohibida para las películas de TiO₂ impurificadas con oro y sinterizadas a diferentes temperaturas.

Temperatura de sinterizado	Contenido de oro impurificante	Ancho de banda prohibida
°C	% atómico	eV
450	0	3.45
	0.1	3.43
	0.5	3.38
	1.0	3.47
500	0	3.41
	0.1	3.42
	0.5	3.38
	1.0	3.41
550	0	3.44
	0.1	3.41
	0.5	3.39
	1.0	3.43

Estos resultados de ancho de banda prohibida para las películas semiconductoras impurificadas se muestran de manera gráfica en la Figura 44, donde se puede apreciar mejor la cantidad de impurificante ideal para disminuir dicha energía, representada por un mínimo en la función.

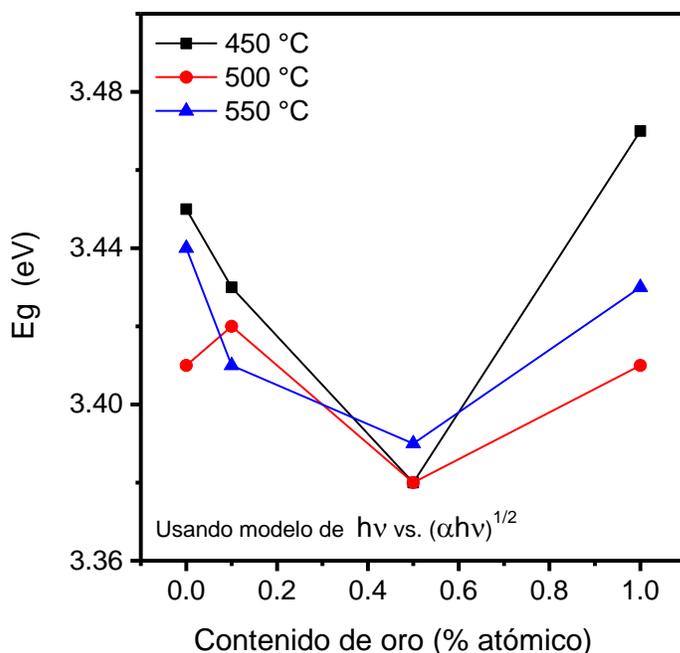


Figura 44. Valores de ancho de banda prohibida para las películas de $\text{TiO}_2\text{:Au}$ obtenidas a diferentes temperaturas de sinterizado.

A diferencia de las películas modificadas con OG, que mostraban una tendencia de reducir su ancho de banda prohibida conforme se aumentaba la concentración de OG sobre el semiconductor, las películas de TiO_2 impurificadas con oro muestran un mínimo en esta misma relación. Aunque la diferencia de energías de los anchos de bandas es muy pequeña entre la concentración ideal y la intrínseca, las tres curvas siguen la misma tendencia, demostrando así que el material se ha impurificado.

5.5.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Haciendo uso de las mismas condiciones de medición que para las películas anteriores, también se efectuó un análisis mediante espectroscopia Raman para las diferentes películas de TiO_2 impurificadas con oro. Se ha observado mediante esta técnica (la cual se ha expuesto anteriormente con las otras películas de TiO_2), la fase Anatasa es la dominante en la estructura cristalina del material, y no se detectan modos de otras fases, excepto las señales del sustrato de vidrio. En la Figura 45 se muestran los resultados de esta caracterización para dichas películas, de donde se pueden identificar cinco de seis modos vibracionales del TiO_2 activos en espectroscopia Raman. En todos los espectros no se distingue un modo E_g a 197 cm^{-1} , atribuido a la intensidad relativa que este ofrece respecto al modo principal E_g de 144 cm^{-1} .

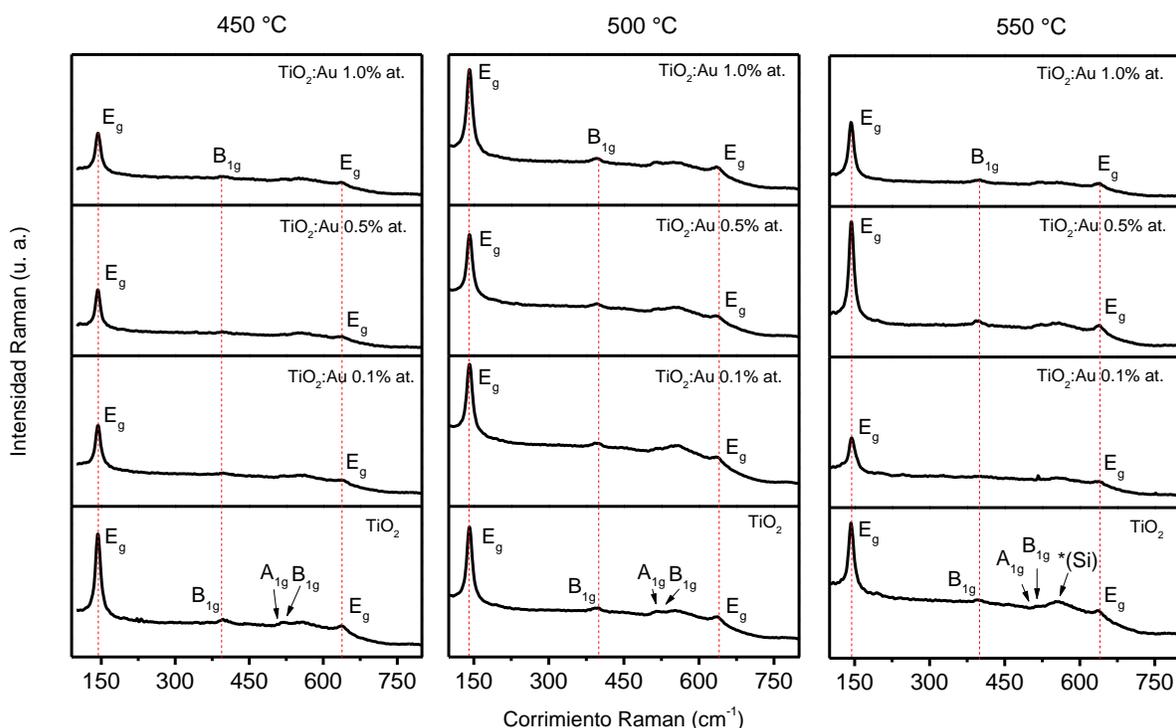


Figura 45. Espectros Raman para las películas de TiO_2 impurificadas con oro y sinterizadas a diferentes temperaturas.

Son evidentes las diferentes intensidades relativas de las señales Raman para todas las películas de TiO_2 impurificadas con oro. Puede observarse que para aquellas sinterizadas a una temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$ la intensidad de las señales decrece al incrementarse la cantidad de oro adicionada. Esta afirmación no se cumple para las películas sinterizadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, ya que no existe una relación evidente entre las intensidades y la cantidad de oro depositada. Para las películas sinterizadas a $550\text{ }^\circ\text{C}$ esta relación casi se cumple, aunque probablemente la película con un contenido de 0.5% atómico sea un atípico para esta caracterización.

En la mayor parte de las señales no se encontraron cambios significativos respecto a los anchos a las alturas medias y al número de onda del desplazamiento Raman de las películas; excepto para las sinterizadas a $500\text{ }^\circ\text{C}$, de donde se puede observar un corrimiento del primer modo B_{1g} a menores valores de número de onda y no para el modo de mayor intensidad E_g . El modo de acuerdo con la literatura se localiza en 400 cm^{-1} (Ohsaka et al., 1978), el cual corresponde con el obtenido experimentalmente para la película de TiO_2 intrínseca, es decir, sin impurificante. Al adicionar oro sobre el material, se logra distinguir dicho corrimiento hasta 395 cm^{-1} para la película impurificada al 1% atómico (ver Figura 46).

5.5.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

De la misma manera en que se efectuó este análisis de caracterización para las películas semiconductoras anteriores, también se realizó dicha prueba para algunas películas de TiO_2 impurificadas con oro. En la Figura 47 se muestran los resultados de difracción de rayos X obtenidos. De esta figura se nota que la temperatura de sinterizado tiene un efecto importante sobre la intensidad de difracción de las muestras. Analizando las señales de los planos con mayor detalle, no se encontró algún desplazamiento sobre los ángulos de difracción del material ni un cambio en los anchos totales a la altura media; concluyendo por lo tanto que los cristales son de carácter nanométrico (aunque debido al ruido y las intensidades ofrecidas no se pudo calcular su tamaño) donde sólo se aprecia la formación de la fase Anatasa del TiO_2 . A $450\text{ }^\circ\text{C}$ las señales de difracción son más definidas que a temperaturas

mayores, atribuido a una mayor compactación de la película a temperaturas elevadas.

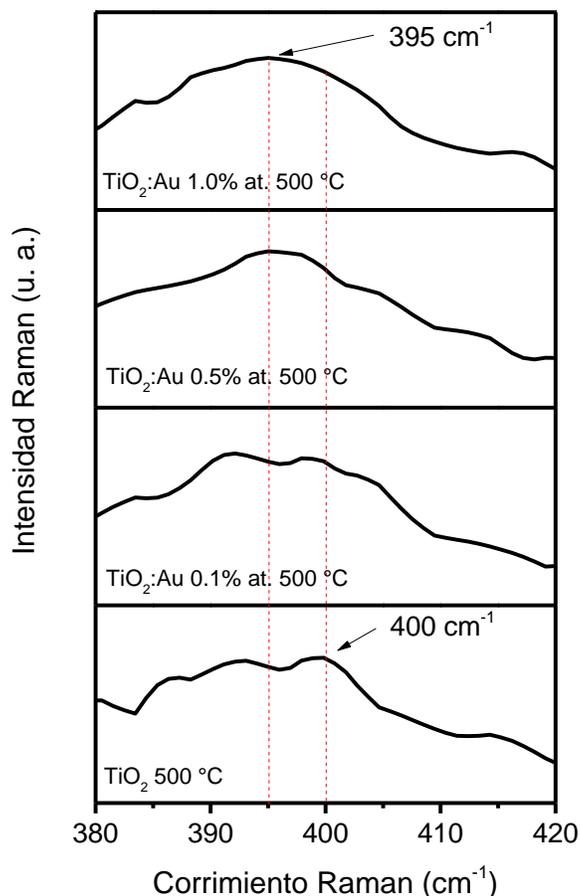


Figura 46. Desplazamiento del modo B_{1g} en los espectros Raman de las películas TiO₂:Au sinterizadas a 500 °C.

5.5.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO/ANÁLISIS ELEMENTAL

A estas películas también se les realizó un análisis mediante microscopía electrónica de barrido, en la Figura 48 puede observarse que las micrografías para películas de TiO₂ sinterizadas a 550 °C e impurificadas con 0.1 y 0.5% atómico de oro. De estas micrografías también se puede observar la formación de agregados irregulares y de carácter homogéneo. Las películas muestran una conformación mesoporosa, y se puede distinguir que el tamaño de los agregados aumenta

ligeramente conforme aumenta el contenido de oro. También es posible distinguir que el tamaño de los poros es más grande para la película con un mayor contenido de oro.

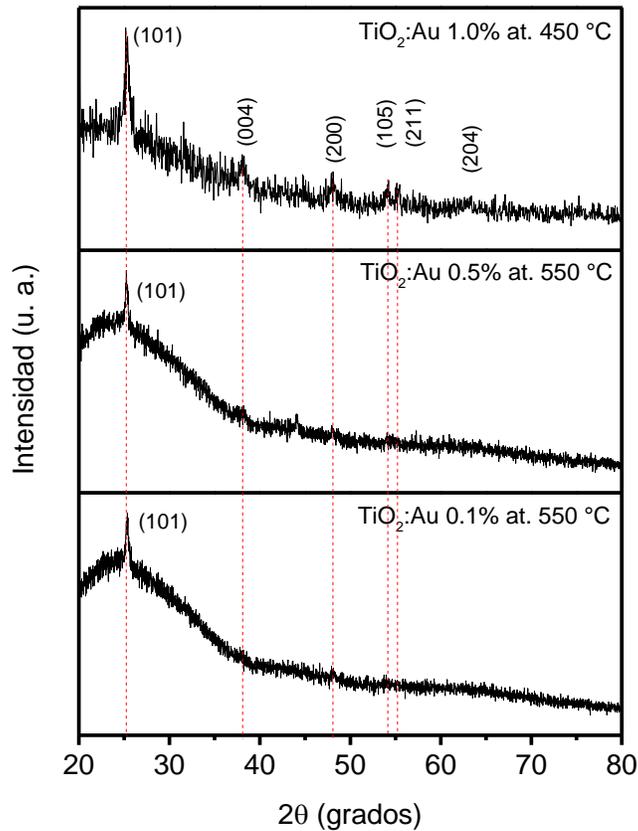


Figura 47. Patrones de difracción de rayos X para algunas películas de TiO₂ impurificadas con oro.

Para la película TiO₂:Au 1.0% at. 450 °C se determinó el espesor, y su micrografía transversal se muestra en la Figura 49. Se puede observar un espesor uniforme y un pequeño desprendimiento de película como defecto superficial, el espesor del semiconductor también se encuentra cercano a los 200 nm.

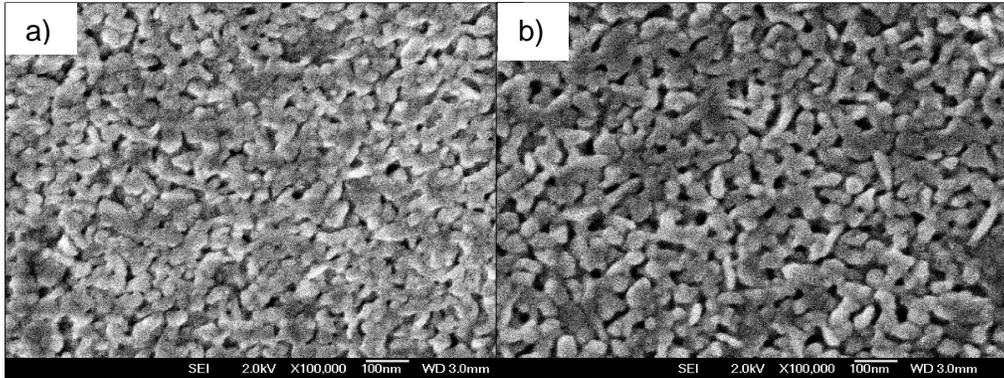


Figura 48. Morfología superficial de las películas de $\text{TiO}_2\text{:Au}$, sinterizadas a una temperatura de 550°C . a) 0.1 % Au y b) 0.5 % Au.

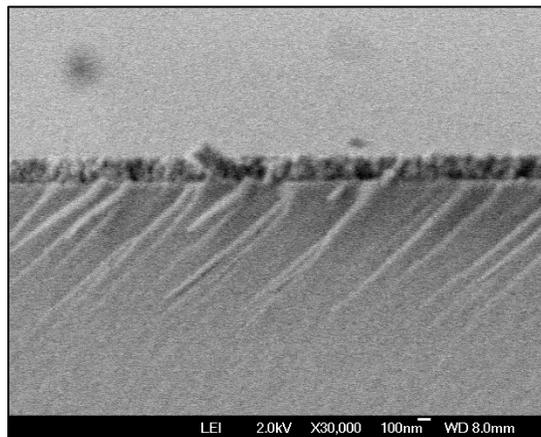


Figura 49. Micrografía de corte transversal de la película $\text{TiO}_2\text{:Au}$ 1.0% at. sinterizada a 450°C .

Las películas impurificadas también fueron analizadas mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X, en el Cuadro 12 se encuentran los resultados del análisis elemental de esta caracterización para dos muestras impurificadas, de ellas puede confirmarse la presencia de oro en la muestra, pero esta técnica no aporta información acerca de la manera en la que el oro se encuentra relacionado a la red cristalina.

Cuadro 12. Resultados de análisis elemental para las películas de TiO₂:Au.

Muestra	Oxígeno		Titanio		Oro	
	%	%	%	%	%	%
	peso	atómico	peso	atómico	peso	atómico
TiO ₂ :Au 0.1% 550 °C	63.02	85.01	32.06	14.45	4.92	0.54
TiO ₂ :Au 0.5% 550 °C	63.30	85.31	31.23	14.09	5.47	0.60

Para los valores a los que se impurificaron las muestras los resultados presentados son principalmente de carácter cualitativos, aunque, como era de esperarse, se observa un menor contenido de oro para las películas impurificadas con 0.1 % at. que para las películas a 0.5% at.

Las cantidades que se reportan para oxígeno y titanio guardan una relación similar para ambas películas. Cabe señalar que existe un exceso de oxígeno atribuido a diferentes causas, como la preparación de la muestra o los residuos de compuestos orgánicos después de su obtención.

5.5.5. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA

En la Figura 50 se presenta la evaluación fotocatalítica de las películas de TiO₂ impurificadas con oro a una temperatura de sinterizado de 550 °C en la degradación de AM. Puede observarse poca diferencia entre las actividades, aunque si distinguible. Con valores pequeños de Au en la muestra la degradación fotocatalítica se ve desfavorecida, pero al aumentar esta cantidad, su actividad mejora de manera considerable. Es posible notar cómo el mejor rendimiento se obtiene para una muestra con 1.0% at. de Au, y esta curva se ve claramente definida con una tendencia de decaimiento exponencial. La película impurificada con 0.5% atómico de oro también muestra un buen rendimiento; aunque existe un dato que posiblemente se pueda decir que es atípico, ya que desvía el comportamiento de la curva del esperado; y comparado con los anchos de banda prohibida, esta película

mostraba el menor valor, por lo que se podía esperar fuera la mejor en cuanto a actividad fotocatalítica.

En la Figura 51 se muestran la relación de degradaciones fotocatalíticas a 3 horas de reacción para las diferentes películas de TiO_2 impurificadas con Au y sinterizadas a diferentes temperaturas. Puede observarse un comportamiento similar en las tres curvas, en las que una impurificación al 0.1% atómico tiene una desventaja sobre las otras películas y una impurificación de 1.0% atómico mejora tal actividad. En general, la eficiencia fotocatalítica mejora al disminuir la temperatura de sinterizado de la película, atribuido a que una menor compactación por efecto del tratamiento ofrece una mayor área superficial de contacto para efectuarse la fotocatalisis.

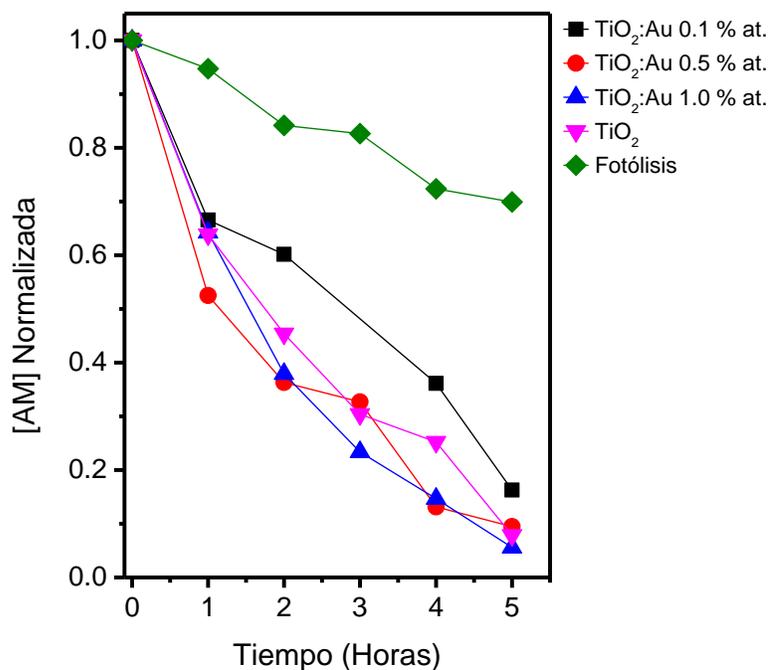


Figura 50. Curvas de degradación fotocatalítica de AM bajo luz UV utilizando películas de TiO_2 impurificadas con oro y sinterizadas a $550\text{ }^\circ\text{C}$.

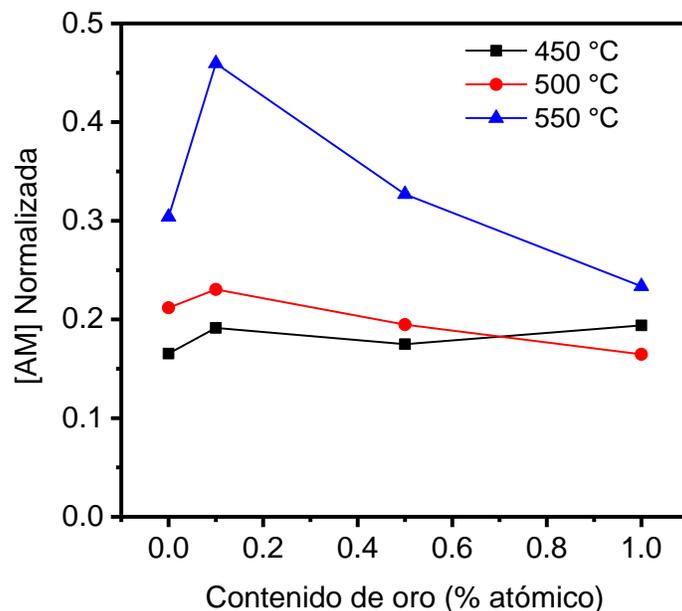


Figura 51. Relación de degradación de AM a 3 horas de reacción bajo luz UV utilizando películas de TiO₂ impurificadas con oro y sinterizadas a diferentes temperaturas.

5.6. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA PARA LA REDUCCIÓN DE CO₂

Las evaluaciones fotocatalíticas son pruebas que, a diferencia de la eficiencia fotovoltaica, no se encuentran estandarizadas a nivel internacional para hacer comparaciones objetivas con otros materiales. Sin embargo, cuando se trata de fotoreducción de CO₂, la mayor parte de las investigaciones reportan sus resultados de producción de compuestos orgánicos o hidrógeno en moles h⁻¹ g⁻¹ o moles h⁻¹ cm⁻² según se trate de polvos o películas, respectivamente (Tahir et al., 2015; Sohn et al., 2017). De acuerdo con el diseño del reactor empleado, en el cual se disuelve CO₂ gaseoso en un medio de reacción de fase líquida e interactúa con el fotocatalizador sólido a presión ambiente, se espera una mayor selectividad de conversión hacia metanol; para lo cual la reacción de conversión requiere de 6 electrones y de una energía potencial de -0.38 V (Sohn et al., 2017) Haciendo uso de la metodología descrita anteriormente y de la curva de calibración de la Figura

12 se obtuvieron producciones competentes de metanol a 5 horas de reacción con las películas semiconductoras de dióxido de titanio (13 cm^2 de área efectiva de exposición en las reacciones de fotoreducción).

En el Cuadro 13 se presentan los resultados de producción de metanol mediante la fotoreducción de CO_2 empleando películas de TiO_2 modificadas y sinterizadas a 450 y 500 °C, respectivamente. Inicialmente se puede notar cómo las películas modificadas con nanopartículas de oro tienen un efecto significativamente superior sobre los otros semiconductores respecto a la producción de metanol. También es posible observar que la temperatura de sinterizado tiene un efecto sobre la producción de metanol. En general, las películas sinterizadas a 500 °C tienen mayor producción de metanol respecto a las sinterizadas a 450 °C en el caso de películas modificadas con oro, tanto como nanopartículas como impurificante. En el caso de las películas modificadas con óxido de grafeno, se observa un mejor rendimiento con películas sinterizadas a 450 °C que a 500 °C, posiblemente debido el tratamiento con temperatura modifique las propiedades de óxido de grafeno.

En la Figura 52 se muestra un gráfico de barras que relaciona las producciones de metanol obtenidas a partir de la reducción fotocatalítica de CO_2 utilizando diferentes películas de TiO_2 modificadas y sinterizadas a 450 y 500 °C. Se resume de forma visual en la figura 43. De estos resultados destaca el desempeño obtenido por parte de las películas modificadas con nanopartículas de oro sobre el resto. Este valor es poco más del doble obtenido con una película de TiO_2 sin modificar.

Cuadro 13. Producción de metanol a través de la fotoreducción de CO₂ empleando películas de TiO₂ modificadas y sinterizadas a 450 y 500 °C.

Película	Producción de Metanol	
	μmoles h ⁻¹ cm ⁻²	
	450 °C	500 °C
TiO ₂ intrínseca	0.79	0.81
OG/TiO ₂ 1% p.	0.93	0.71
OG/TiO ₂ 3% p.	0.73	0.69
OG/TiO ₂ 5% p.	0.91	0.47
OG/TiO ₂ 10% p.	1.09	0.71
Au/TiO ₂ C2	1.27	1.87
TiO ₂ :Au 0.1% at.	0.75	0.56
TiO ₂ :Au 0.5% at.	0.53	0.74
TiO ₂ :Au 1.0% at.	0.50	1.17

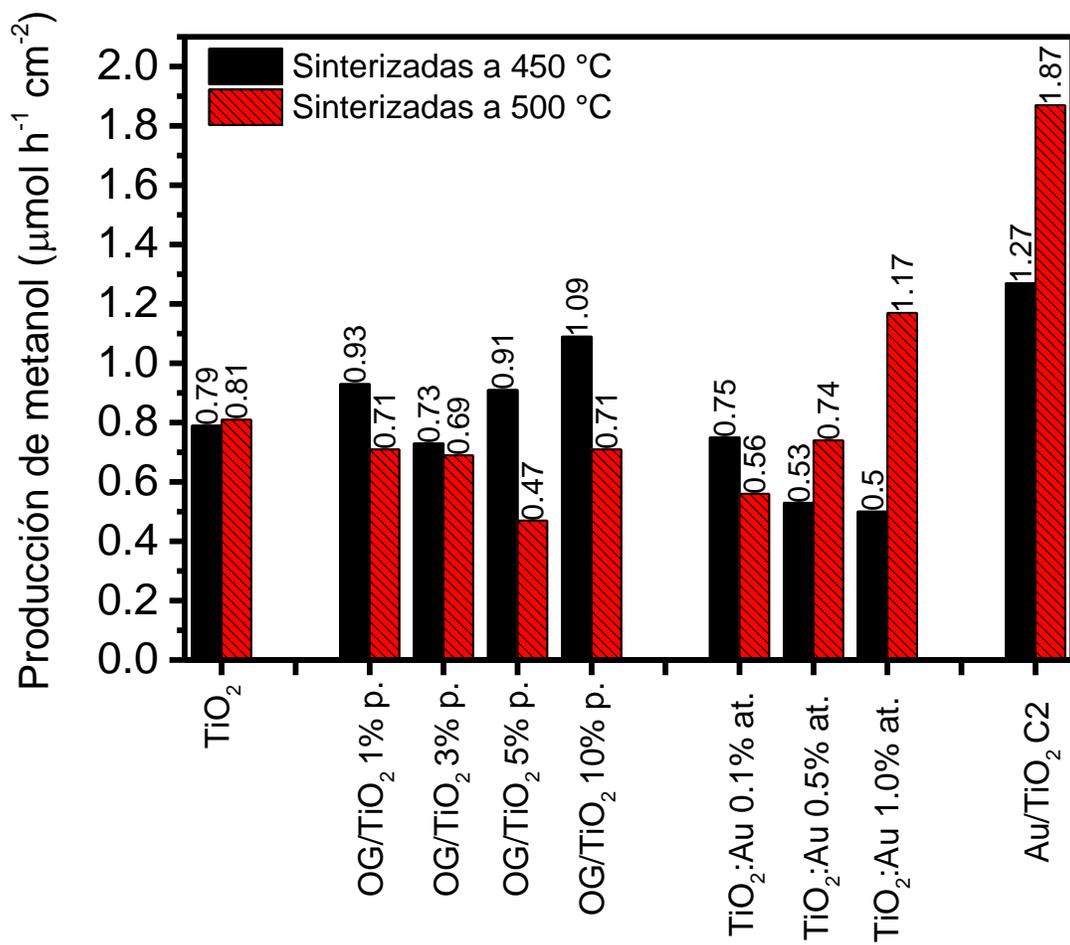


Figura 52. Producción de metanol a través de la fotoreducción de CO₂ empleando las películas de TiO₂ modificadas y sinterizadas a 450 y 500 °C.

6. CONCLUSIONES

Se sintetizó óxido de grafeno mediante el método de Hummers modificado. Las laminillas obtenidas de este material presentan características típicas de los compuestos de grafeno. Mediante difracción de rayos X se confirmó la obtención del material diferenciado del material de partida, grafito. Los resultados obtenidos a partir de espectroscopia UV-VIS y Raman, muestran las bandas características de la formación de enlaces entre el carbono y el oxígeno, corroborando la oxidación exitosa del grafito. Mediante microscopía electrónica de transmisión se observó la morfología laminar del óxido de grafeno, detectando defectos estructurales en el material y demostrando una eficaz exfoliación de las laminillas de carbono.

Se sintetizaron nanopartículas esféricas y semiesféricas de oro mediante el método de Turkevich. El método de síntesis de las nanopartículas de oro utilizado proporciona tamaños entre los 14 y 50 nm y presentan respuesta del plasmón de superficie en la región visible del espectro electromagnético. Si se varía el agente reductor o la forma de adición en la síntesis se obtienen diferentes tamaños.

Mediante síntesis sol-gel y la técnica de inmersión remoción se obtuvieron películas delgadas de dióxido de titanio modificadas con óxido de grafeno, nanopartículas de oro e impurificadas con oro. Las diferentes películas presentaron espesores uniformes de aproximadamente 200 nm, confirmados mediante microscopía electrónica de barrido (MEB). Mediante ésta técnica (MEB) también se observó la superficie de las películas de carácter mesoporoso. Los difractogramas de rayos X y los espectros Raman obtenidos reflejan la naturaleza cristalina y sin orientación preferencial de las películas delgadas de dióxido de titanio, en donde la fase obtenida fue la Anatasa. La incorporación de óxido de grafeno, nanopartículas de oro y la impurificación con oro sobre las películas de dióxido de titanio tiene influencia sobre las propiedades ópticas de las películas semiconductoras; en donde mediante espectroscopia UV-VIS se obtienen anchos de banda prohibida que varían entre 3.2 y 3.45 eV.

Las pruebas de actividad fotocatalítica muestran que los precursores para modificar las películas de dióxido de titanio pueden actuar como sensibilizadores, y mejorar el rendimiento fotocatalítico en presencia de luz UV y visible. De estos modificadores, las nanopartículas de oro tienen un desempeño sobresaliente sobre el resto de los fotocatalizadores.

La reducción fotocatalítica de CO₂ es un proceso complejo de transferencia multi-electrónica. Además de la activación y conversión foto-inducida de CO₂ y H₂O ocurren reacciones paralelas que compiten al ser activadas por luz, que se deben considerar al evaluar el rendimiento fotocatalítico. De acuerdo con los experimentos realizados de fotoreducción de CO₂ se llegó a la conclusión de que las películas de dióxido de titanio modificadas con nanopartículas de oro tuvieron un desempeño catalítico sobresaliente, alcanzando tazas de producción de metanol de hasta 1.87 $\mu\text{moles h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

7. REFERENCIAS

- Barrios, C. E., E. Albitar, and R. Zanella. 2015. La fotosíntesis artificial , una alternativa para la producción de combustibles. *Revista interdisciplinaria de nanociencia y nanotecnología*. 8:6–21.
- Brayner R, Fiévet F, Coradin T. *Nanomaterials: a danger or a promise? A chemical and biological perspective*. Estados Unidos. Springer, 2013: 153-182.
- BP Statistical Review of World Energy June 2014.
- Brown, K. R., D. G. Walter, and M. J. Natan. 2000. Seeding of Colloidal Au Nanoparticle Solutions to Improved Control of Particle Size and Shape. *Chem. Mater.* 12:2310–2317.
- Cheng, M., S. Yang, R. Chen, X. Zhu, Q. Liao, y Y. Huang. 2018. Visible light responsive CdS sensitized TiO₂ nanorod array films for efficient photocatalytic reduction of gas phase CO₂. *Mol. Catal.* 448:185–194.
- Chen, C., C. Weimin, L. Mingce, and Z. Baoxue. 2014. Synthesis of Visible-Light Responsive. *ACS Nano* 11:6425–6432.
- Chen, X. 2009. Titanium Dioxide Nanomaterials and Their Energy Applications. *Chinese J. Catal.* 30:839–851.
- Chua, C. K., and M. Pumera. 2014. Chemical reduction of graphene oxide : a synthetic chemistry viewpoint. *Chem Soc Rev.* 43:291–312.
- Dura, J. C. 2014. Superficial Modification of Semiconductors with Gold Nanoparticles for Photocatalytic Applications. *RCS catalysis series.* 18:155-228.
- Fan, W., Q. Zhang, and Y. Wang. 2013. Semiconductor-based nanocomposites for photocatalytic H₂ production and CO₂ conversion. 15:2632–2649.
- Guillén-santiago, A., S. A. Mayén, G. Torres-delgado, and R. Castanedo-pérez. 2010. Photocatalytic degradation of methylene blue using undoped and Ag-doped TiO₂ thin films deposited by a sol – gel process: Effect of the ageing time of the starting solution and the film thickness. *Mater. Sci. Eng., B.* 174:84–87.
- Gupta, V., N. Sharma, U. Singh, M. Arif, y A. Singh. 2017. Higher oxidation level in graphene oxide. *Optik.* 143:115–124.
- Han, S., Y. Chen, S. Abanades, and Z. Zhang. 2017. Improving photoreduction of

CO₂ with water to CH₄ in a novel concentrated solar reactor. *J. Energy Chem.* 26:743–749.

Herrmann, J. 1999. Heterogeneous photocatalysis : fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today.* 53:115–129.

Hou, W., and S. B. Cronin. 2013. A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis. *Adv. Funct. Mater.* 23:1612–1619.

Hummers, W. S., y R. E. Offeman. 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80:1339.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). *Climate Change 2014. Synthesis Report.* (2014).

Izumi, Y. 2013. Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond. *Coord. Chem. Rev.* 257:171–186.

Kannan, N., and D. Vakeesan. 2016. Solar energy for future world : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 62:1092–1105.

Karamian, E., and S. Sharifnia. 2016. On the general mechanism of photocatalytic reduction of CO₂. *Biochem. Pharmacol.* 16:194–203.

Jeffrey B C, Sherer G W. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing.* Estados Unidos: Academic press inc, 1990: 1-11.

Krishnamoorthy, K., M. Veerapandian, K. Yun, y S. J. Kim. 2013. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon N. Y.* 53:38–49.

Li, K., X. An, K. Hyeon, M. Khraisheh, and J. Tang. 2014. A critical review of CO₂ photoconversion : Catalysts and reactors. *Catal. Today* 224:3–12.

Lin, L., H. Wang, W. Jiang, A. R. Mkaouar, and P. Xu. 2017. Comparison study on photocatalytic oxidation of pharmaceuticals by TiO₂-Fe and TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites immobilized on optical fibers. *J. Hazard. Mater.* 333:162–168.

Linic, S., P. Christopher, and D. B. Ingram. 2011. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nat. Publ. Gr.* 10:911–921.

Low, J., B. Cheng, and J. Yu. 2017. Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. *Appl. Surf. Sci.*

392:658–686.

Mayén, S. A., Paraguay, F., De Moure, F., Casarrubias, G., Coronel, J. J. and Santos, J. 2015. Synthesis of TiO₂ thin films with highly efficient surfaces using a sol-gel technique. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 37:207–214.

Nakata, K., T. Ochiai, T. Murakami, and A. Fujishima. 2012. Electrochimica Acta Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochim. Acta* 84:103–111.

Ohsaka, T., F. Izumi, y Y. Fujiki. 1978. Raman spectrum of anatase, TiO₂. *J. Raman Spectrosc.* 7:321–324.

Pelaez, M., N. T. Nolan, S. C. Pillai, M. K. Seery, P. Falaras, A. G. Kontos, P. S. M. Dunlop, J. W. J. Hamilton, J. A. Byrne, K. O'Shea, M. H. Entezari, and D. D. Dionysiou. 2012. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B Environ.* 125:331–349.

Pham, T., and B.-K. Lee. 2017. General Novel capture and photocatalytic conversion of CO₂ into solar fuels by metals co-doped TiO₂ deposited on PU under visible light. *Applied Catal. A*, 529:40–48.

Recipes, R. Graphene Oxide. (W. Gao, editor.). Estados Unidos. Springer International Publishing. 2015. 1-147.

Sarina, S., H. Zhu, Q. Xiao, E. Jaatinen, J. Jia, and Y. Huang. 2014. Viable Photocatalysts under Solar-Spectrum Irradiation: Nonplasmonic Metal Nanoparticles. *Angewandte chemie.* 53:2935–2940.

She, P., K. Xu, S. Zeng, Q. He, H. Sun, y Z. Liu. 2017. Investigating the size effect of Au nanospheres on the photocatalytic activity of Au-modified ZnO nanorods. *J. Colloid Interface Sci.* 499:76–82.

Shown, I., H. Hsu, Y. Chang, C. Lin, P. K. Roy, A. Ganguly, C. Wang, J. Chang, C. Wu, L. Chen, and K. Chen. 2014. Highly Efficient Visible Light Photocatalytic Reduction of CO₂ to Hydrocarbon Fuels by Cu-Nanoparticle Decorated Graphene Oxide. *Nano Lett.* 14:6097-6103.

Singh, V., D. Joung, L. Zhai, and S. Das. 2011. Graphene based materials: Past, present and future. *Prog. Mater Sci.* 56:1178–1271.

Sohn, Y., W. Huang, and F. Taghipour. 2017. *Applied Surface Science Recent*

progress and perspectives in the photocatalytic CO₂ reduction of Ti-oxide-based nanomaterials. *Appl. Surf. Sci.* 396:1696–1711.

Szulejko, J. E., P. Kumar, A. Deep, and K. Kim. 2016. Global warming projections to 2100 using simple CO₂ greenhouse gas modeling and comments on CO₂ climate sensitivity factor. *Atmos. Pollut. Res.* 8:136–140.

Tahir, M., and N. S. Amin. 2013. Advances in visible light responsive titanium oxide-based photocatalysts for CO₂ conversion to hydrocarbon fuels. *Energy Convers. Manag.* 76:194–214.

Tahir, M., B. Tahir, y N. A. S. Amin. 2015. Gold nanoparticle modified TiO₂ nanowires for plasmon-enhanced photocatalytic CO₂ reduction with H₂ under visible light irradiation. *Appl. Surf. Sci.* 356:1289–1299.

Tan, L., W. Ong, S. Chai, and A. R. Mohamed. 2013. Reduced graphene oxide-TiO₂ nanocomposite as a promising visible-light-active photocatalyst for the conversion of carbon dioxide. *Nano Lett.* 8:1–9.

Tan, L., W. Ong, S. Chai, and A. Rahman. 2017. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O over graphene oxide- supported oxygen-rich TiO₂ hybrid photocatalyst under visible light irradiation : Process and kinetic studies. *Chem. Eng. J.* 308:248–255.

Tauc, J., R. Grigorovici, y A. Vancu. 1966. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi.* 15:627–637.

Tuinstra, F., y J. L. Koenig. 1970. Raman Spectrum of Graphite. *J. Chem. Phys.* 53:1126–1130.

Yuan, R., J. Yuan, Y. Wu, L. Chen, H. Zhou, y J. Chen. 2017. Efficient synthesis of graphene oxide and the mechanisms of oxidation and exfoliation. *Appl. Surf. Sci.* 416:868–877.

8. ANEXOS

ANEXO 1. ESPECTROS DE EMISIÓN DE LAS LÁMPARAS UTILIZADAS EN LOS EXPERIMENTOS FOTOCATALÍTICOS

Los siguientes espectros de emisión de luz fueron obtenidos de las páginas de servicio del proveedor o fotografiados de su empaque original.

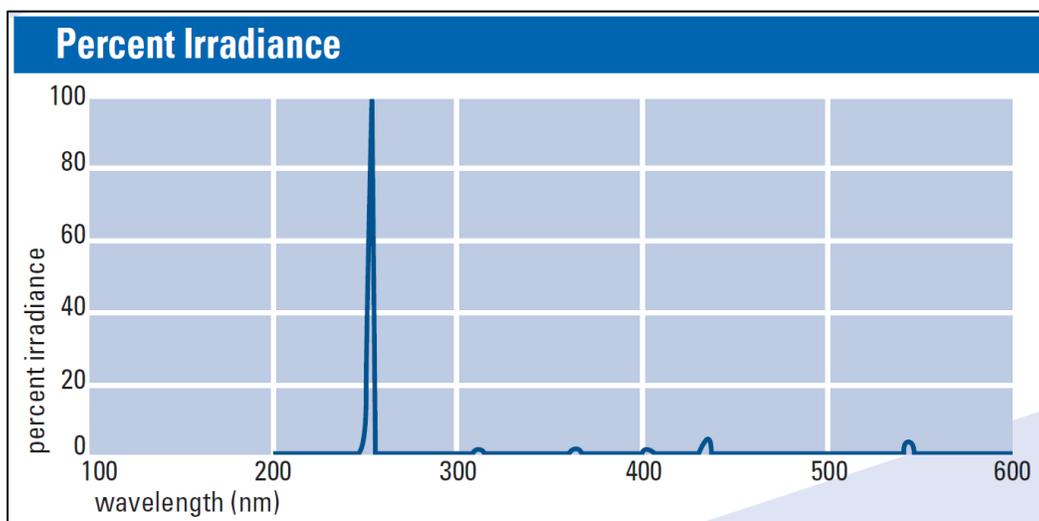


Figura 53. Espectro de emisión para lámpara germicida ultravioleta Philips G15T8.

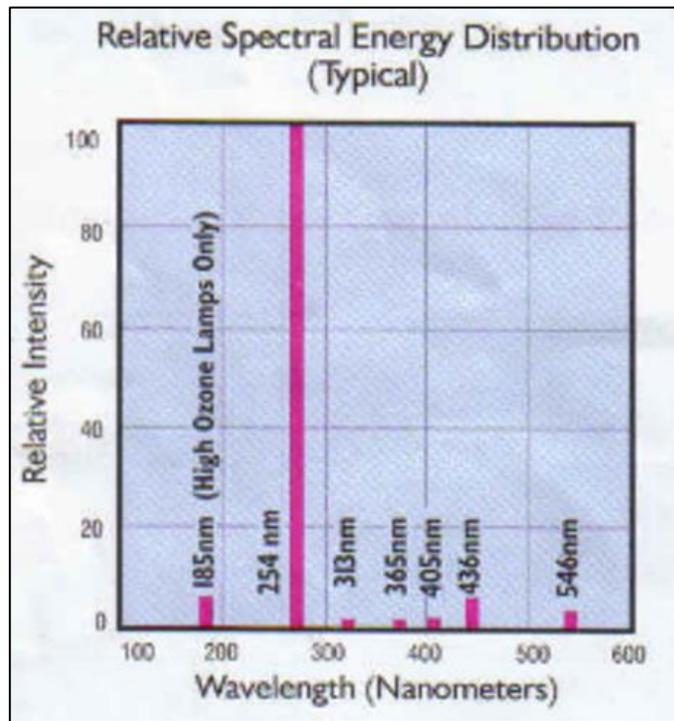


Figura 54. Espectro de emisión para lámpara germicida ultravioleta marca Techno Lite G8T5.

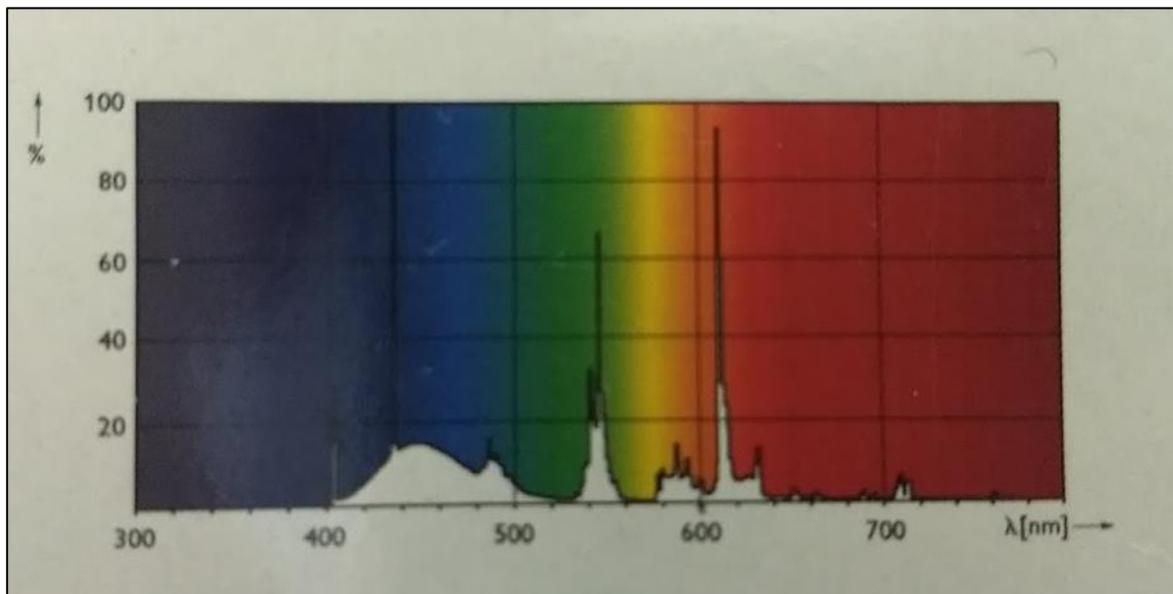


Figura 55. Espectro de emisión para lámpara de luz visible.