



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Química

Doctorado en Ciencias de la Energía

Título del tema de tesis registrado

**“Producción de hidrógeno e hidrocarburos de cadena corta  
renovables mediante fotocatalisis”**

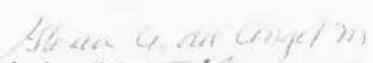
Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de  
Doctor en Ciencias de la Energía

Presenta  
José Daniel Becerra Ruiz

Dirigido por:  
Gloria Alicia Del Ángel Montes

Co-dirigido por:  
Juan Carlos Jáuregui Correa

Nombre del Sinodal  
Presidente

  
Gloria Alicia Del Ángel Montes

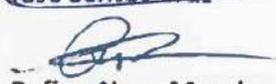
Nombre del Sinodal  
Secretario

  
Juan Carlos Jáuregui Correa

Nombre del Sinodal  
Vocal

  
José Santos Cruz

Nombre del Sinodal  
Suplente

  
Ruffino Nava Mendoza

Nombre del Sinodal  
Suplente

  
Rodrigo Rafael Velázquez Castillo

Para Alfonso, gracias por compartir un poco de tu gran sabiduría y Ma. Luisa quien me invitó a iniciar este camino.

Y para Rebeca que es mi motor, además de ser una parte muy importante en mi vida.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de la beca de manutención del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y la Secretaria de Energía SENER. Así como la Beca de Movilidad Nacional del CONACyT, ambos apoyos con el número de CVU 631485.

También el agradecimiento a la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) campus Iztapalapa y al Departamento de Catálisis de la misma institución por las facilidades prestadas para la realización de este trabajo. A la Universidad Autónoma de Querétaro en la Facultad de Química y en especial a la Dra. Sandra Mayen y el Dr. José Santos Cruz.

A mi querida Rebeca por su apoyo incondicional y ser para mí un soporte para impulsarme hasta donde he querido. A mi papá Alfonso que si él no habría podido iniciar el doctorado y desde luego a mi muy querida madre que fue quien me insto a iniciar el posgrado. Por último, a mis gatos que me han acompañado en esas noches de desvelo junto a mi computadora.

## TABLA DE CONTENIDOS

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>12</b>
<b>2. ANTECEDENTES</b> .....	<b>18</b>
2.1    DIÓXIDO DE TITANIO.....	19
2.2    NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO (NPTiO <sub>2</sub> ).....	24
2.3    FASE BROOKITA DEL DIÓXIDO DE TITANIO (TiO <sub>2</sub> ) Y MEZCLA DE FASES.....	26
2.4    ÓXIDO DE GRAFENO.....	27
2.5    ÓXIDO DE TITANIO CON ÓXIDO DE GRAFENO.....	30
2.6    FOTOCATÁLISIS.....	31
2.7    FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	34
2.8    DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	34
2.9    ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	36
2.10   ESPECTROSCOPIA FTIR.....	37
2.11   ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (UV VIS).....	38
2.12   SUPERFICIES BRUNAWER-EMMET-TELLER (BET).....	40
2.13   ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA).....	46
2.14   MICROSCOPIA DE BARRIDO Y TRANSMISIÓN ELECTRÓNICO (SEM Y TEM).....	47
2.15   ESPECTROMETRÍA DE ELECTRONES CON PÉRDIDA DE ENERGÍA (EELS).....	49
2.16   ESPECTROMETRÍA DE FLUORESCENCIA (PL).....	50
2.17   CROMATOGRAFÍA DE GASES (GC).....	51
<b>3. HIPÓTESIS</b> .....	<b>52</b>
3.1    HIPÓTESIS.....	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
<b>4. OBJETIVOS</b> .....	<b>52</b>
4.1    OBJETIVO GENERAL.....	52
4.2    OBJETIVOS PARTICULARES.....	52
<b>5. MATERIALES Y METODOLOGOS</b> .....	<b>53</b>
5.1    SÍNTESIS DE TiO <sub>2</sub> .....	53
5.2    SÍNTESIS DE OG.....	53
5.3    FOTOIMPREGNACIÓN DE TiO <sub>2</sub> – OG.....	54
5.4    EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA.....	54

5.5	EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA PARA LA PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO .....	54
5.6	EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DE LA PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS DE CADENA CORTA.....	55
<b>6.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>57</b>
6.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	57
6.2	REFINAMIENTO RIETVELD.....	59
6.3	RAMAN .....	61
6.4	ESPECTROS FTIR .....	64
6.5	ESPECTROS UV - VIS .....	66
6.6	ÁREAS DE SUPERFICIE BET.....	67
6.7	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO.....	72
6.8	MICROSCOPIA SEM, TEM Y HRTEM .....	74
6.9	ESPECTROSCOPIA DE ELECTRONES CON PÉRDIDA DE ENERGÍA (EELS).....	79
6.10	ESPECTROS DE FLUORESCENCIA .....	82
6.11	REDUCCIÓN DE CO <sub>2</sub> Y OXIDACIÓN DEL AGUA.....	83
6.12	DIAGRAMA DE POTENCIAL DEL FOTOCATALIZADOR.....	84
6.13	PRODUCCIÓN DE HIDRÓGENO.....	85
6.14	PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS DE CADENA CORTA (HC).....	87
6.15	EFFECTOS EN EL MATERIAL USADO POR FTIR .....	92
6.16	ENERGÍA USADA <i>VERSUS</i> LA PRODUCIDA .....	93
6.17	USOS DEL PROYECTO .....	95
<b>7.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>96</b>
<b>8.</b>	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>98</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1:	CLASIFICACIÓN DE POROS IUPAC (NORMA ISO 15901 – 2). .....	42
TABLA 2:	DIFERENTES TIPOS DE MICROSCOPIAS Y SUS AUMENTOS MÁXIMOS. ....	49
TABLA 3:	RESULTADO DEL REFINAMIENTO RIETVELD PARA REFERENCIAS DE TiO <sub>2</sub> Y COMPOSITOS TiO <sub>2</sub> – OGx.....	59
TABLA 4:	RELACIÓN DE INTENSIDADES DE LAS BANDAS G Y D DE LOS COMPOSITOS TiO <sub>2</sub> – GOx. ....	64
TABLA 5:	VALORES DE ÁREAS ESPECÍFICAS BET, VOLUMEN DE PORO, TAMAÑO DE PORO Y E <sub>G</sub> DE LAS REFERENCIAS Y COMPUESTOS. .....	68
TABLA 6:	PÉRDIDA DE PESO RESPECTO A LA TEMPERATURA (TGA) DE REFERENCIAS Y COMPOSITOS. ....	74

TABLA 7. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA A 25° C DE TODOS LOS MATERIALES..... 89

TABLA 8. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA A 50° C DE LOS MATERIALES EN PRODUCCIÓN DE H<sub>2</sub> E HC ASÍ COMO REFERENCIAS. .... 90

TABLA 9. COMPARATIVO DE ENERGÍA UTILIZADA EN LA SÍNTESIS Y EXPERIMENTOS *VERSUS* LA PRODUCIDA POR LOS PRODUCTOS OBTENIDOS. .... 94

FIGURA 10. USOS DE LOS PRODUCTOS QUE SE OBTUVIERON DE LA REDUCCIÓN DE CO<sub>2</sub>..... 95

### ÍNDICE DE ECUACIONES

Ec. 1 ..... 32

Ec. 2 ..... 32

Ec. 3 ..... 32

Ec. 4 ..... 32

Ec. 5 ..... 32

Ec. 6 ..... 32

Ec. 7 ..... 32

Ec. 9 ..... 32

Ec. 10 ..... 32

Ec. 11 ..... 35

Ec. 12 ..... 40

Ec. 13 ..... 40

Ec. 14 ..... 41

Ec. 15 ..... 41

Ec. 1 ..... 87

Ec. 2 ..... 87

Ec. 3 ..... 87

Ec. 4 ..... 87

Ec. 5 ..... 87

Ec. 6 ..... 87

Ec. 7 ..... 87

Ec. 9 ..... 87

Ec. 10 ..... 87

### ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. GRÁFICO DEL INEGI DEL 2015 POR GAS Y POR FUENTE (INSTITUTO NACIONAL DE ECOLOGÍA Y CAMBIO CLIMÁTICO, 2015). .... 12

FIGURA 2. TIPOS DE FOTOCATALIZADORES, VENTAJAS Y DESVENTAJAS (TAHIR AND AMIN, 2013). .... 18

FIGURA 3. REPRESENTACIONES DE LOS ALÓTROPAS DE TiO<sub>2</sub> DE ANATASA, RUTILO Y BROOKITA (DAMBOURNET ET AL., 2010)... 20

FIGURA 4. DIAGRAMA DE NIVELES DE ENERGÍA DE DIFERENTES SEMICONDUCTORES (KUDO AND MISEKI, 2009; KITANO AND HARA, 2010; MORA-SERO ET AL., 2013)..... 22

FIGURA 4. ESTRUCTURAS PROPUESTAS DEL OG POR (A) HOFMANN, (B) RUESS, (C) SCHOLZ-BOEHM, (D) NAKAJIMA – MATSUO, (E) LERF – KLINOWSKI Y (F) DÉKÁNY. (NANOTECNOLOGÍA, 2016). .....	28
FIGURA 6. DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN UN CRISTAL (SKOOG ET AL., 2008). .....	35
37	
FIGURA 7. ORIGEN DE LA DIFUSIÓN RAMAN, RAYLEIGH, STROKES Y ANTI-STROKES (SKOOG ET AL., 2008). .....	37
38	
FIGURA 8. TIPOS DE VIBRACIONES MOLECULARES. NOTA: + INDICA UN MOVIMIENTO DESDE EL PLANO DE LA PÁGINA HACIA EL LECTOR Y - INDICA UN MOVIMIENTO DESDE EL PLANO DE LA PÁGINA ALEJÁNDOSE DEL LECTOR (SKOOG ET AL., 2008). .....	38
FIGURA 9. LLENADO DE POROS CON N <sub>2</sub> (MINISTERIO DE FOMENTO). .....	42
43	
FIGURA 10. FORMAS TÍPICAS DE POROS (MINISTERIO DE FOMENTO). .....	43
44	
FIGURA 11. TIPO DE ISOTERMAS DE ADSORCIÓN (ADSORCIÓN). .....	44
45	
FIGURA 12. DIFERENTES TIPOS DE HISTÉRESIS DE DESORCIÓN (ADSORCIÓN EN SÓLIDOS MESOPOROSOS). .....	45
47	
FIGURA 13. TERMOGRAMA DIFERENCIAL (SKOOG ET AL., 2008). .....	47
48	
48	
FIGURA 14. ESQUEMA DE MICROSCOPIOS ELECTRÓNICOS DE (A) BARRIDO Y (B) TRANSMISIÓN (MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRANSMISIÓN; SKOOG ET AL., 2008). .....	48
50	
FIGURA 15. MÉTODO DE ESPECTROSCOPÍA DE FLUORESCENCIA Y FOSFORESCENCIA (SKOOG ET AL., 2008). .....	50
FIGURA 16. SISTEMA PARA LA EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA. ....	55
FIGURA 17. ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS REFERENCIAS DE TiO <sub>2</sub> . (A) P25, (B) FL, (C) RE Y (D) OG. ....	58
FIGURA 18. ESPECTROS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LOS COMPUESTOS TiO <sub>2</sub> – OGX. (A) COMPOSITOS CON 0.5% DE OG, (B) COMPOSITOS CON 2% DE OG Y (C) COMPOSITOS CON 4% DE OG: .....	59
FIGURA 19. ESPECTROS RAMAN DE LAS REFERENCIAS TiO <sub>2</sub> . (A) P25, (B) FL Y RE, (C) OG. ....	62
FIGURA 20. ESPECTROS RAMAN DE LOS COMPOSITOS TiO <sub>2</sub> – GOX, (A) COMPOSITOS AL 0.5% OG, (B) COMPOSITOS AL 2% OG Y (C) COMPOSITOS AL 4% OG: .....	63
FIGURA 21. ESPECTRO RAMAN AMPLIADO DE LOS COMPOSITOS TiO <sub>2</sub> – GOX. ....	64



FIGURA 22. ESPECTROS DE FTIR DE REFERENCIAS Y COMPOSITOS.....	65
FIGURAS 23. ESPECTROS DRS DE REFERENCIAS Y COMPOSITOS.....	67
FIGURA 24. ISOTERMAS BET DE REFERENCIAS Y COMPUESTOS.....	70
FIGURA 25. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO DE REFERENCIAS Y COMPOSITOS.....	71
FIGURA 26. ANÁLISIS TGA DE REFERENCIAS Y COMPOSITOS.....	73
FIGURA 27. MICROGRAFÍAS SEM Y ESTUDIO EDS DE REFERENCIAS Y COMPOSITOS.....	76
FIGURA 28. MICROGRAFÍAS TEM Y HRTEM DE REFERENCIAS Y COMPOSITOS.....	79
FIGURA 29. ANÁLISIS EELS DE REFERENCIAS Y COMPUESTOS.....	82
FIGURA 30. ESPECTROS DE PL A 250 NM DE REFERENCIAS Y COMPOSITOS.....	83
FIGURA 31. DIAGRAMA DE POTENCIAL OXIDO/REDUCCIÓN DEL FOTOCATALIZADOR.....	85
86	
FIGURA 32. REACTOR DE VIDRIO PARA BAJAS PRESIONES.....	86
87	
FIGURA 33. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA EN PRODUCCIÓN DE H <sub>2</sub> .....	87
REACCIONES A 25° C.....	88
PRODUCCIÓN DE H <sub>2</sub> .....	88
PRODUCCIÓN HC.....	88
REACCIONES A 50° C.....	88
PRODUCCIÓN DE H <sub>2</sub> .....	89
PRODUCCIÓN HC.....	89
FIGURA 34. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA PARA REDUCCIÓN DE CO <sub>2</sub> Y OXIDACIÓN DEL AGUA.....	89
PRODUCCIÓN DE H <sub>2</sub> .....	91
PRODUCCIÓN HC.....	91
FIGURA 35. EVALUACIÓN FOTOCATALÍTICA DEL RE – OG 4% POR 10 HORAS A 50° C.....	91
PRODUCCIÓN DE H <sub>2</sub> .....	91
PRODUCCIÓN HC.....	91
FIGURA 36. EVALUACIÓN DE LA FATIGA DEL FOTOCATALIZADOR RE – OG 4% A 50° C.....	91
(A) 93	
(B) 93	

93  
(c) 93  
93  
(d) 93

FIGURA 37. ESPECTROS DE FTIR COMPARATIVOS CON MATERIAL FRESCO CONTRA USADOS. .... 93

Dirección General de Bibliotecas UAQ

## RESUMEN

En este trabajo se muestran los resultados de producción de H<sub>2</sub> por oxidación de agua, así como la obtención hidrocarburos de cadena corta (HC) por reducción de CO<sub>2</sub> vía fotocatalisis. Se empleó TiO<sub>2</sub> obtenido de tres fuentes, la primera P25 (anatasa/rutilo), segunda y tercera (anatasa/brookita) sintetizados por Sol-Gel, FL (separando por filtración) y RE (separando por rotavapor). El Óxido de Grafeno (OG) fue sintetizado por método Hummers modificado y fotoimpregnado del TiO<sub>2</sub> al GO en diferentes proporciones en peso (x=0.5, 2 y 4%) ocasionando la reducción del OG (OGr), el cual se corroboró con las técnicas de caracterización de Raman, FTIR, HRTEM; obteniendo fotocatalizadores TiO<sub>2</sub>-GOx y comparando contra P25, FL y RE (referencias). Los TiO<sub>2</sub> sintetizados por Sol-Gel mostraron mezcla de fases 77% anatasa y 23% brookita. Los compositos se les modificó el E<sub>g</sub> a la frontera de la región visible de la luz (2.92 y 2.97 eV para FL-OG 2% y RE-OG 4% respectivamente). Se hicieron evaluaciones fotocatalíticas para la obtención H<sub>2</sub> a 25° C y para HC a 25 y 50°C. El fotocatalizador más activo en la producción de H<sub>2</sub> fue el RE-OG 4% con 80 x10<sup>3</sup> μmol, después de seis horas de reacción con luz UV de 254 nm y presiones entre 10 y 13 psi a 25° C. En cuanto a la producción de HC el mejor fotocatalizador nuevamente fue el RE-OG 4% al producir 0.498 μmol de Etano, 1.54 nmol de Etileno, 56.1 nmol de Metano y 88.4 nmol de CO; usando la misma lámpara de luz UV y presiones de 10 y 13 psi, a 50° C, temperatura que dio los mejores resultados. Estos resultados se explican debido por la banda de conducción de brookita, es más catódica que anatasa, favorable desde el punto de vista energético, ya que reduce los protones, produciendo H<sub>2</sub>. Además de la mezcla de fases, sumado a las láminas de OGr actúan como aceptor de electrones favoreciendo la separación de portadores de carga e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> fotogeneradas en TiO<sub>2</sub>, lo que llevó a mayor producción de hidrógeno y selectividad hacia productos de alto valor agregado.

**Palabras clave:** *Compositos de TiO<sub>2</sub>-OG; Foto – reducción de agua; Foto – oxidación de CO<sub>2</sub>; Producción de H<sub>2</sub>; Producción de HC.*

## ABSTRACT

This work shows the results of H<sub>2</sub> production by oxidation of water, as well as the obtaining of short-chain hydrocarbons (HC) by reduction of CO<sub>2</sub> via photocatalysis. TiO<sub>2</sub> obtained from three sources was used, the first P25 (anatase / rutile), second and third (anatase / brookite) synthesized by Sol-Gel, FL (separating by filtration) and RE (separating by rotary evaporation). Graphene Oxide (OG) was synthesized by the modified Hummers method and photoimpregnated from TiO<sub>2</sub> to GO in different proportions by weight (x = 0.5, 2 and 4%) causing the reduction of OG

(OGr), which was corroborated with the techniques Raman characterization, FTIR, HRTEM; obtaining TiO<sub>2</sub>-GOx photocatalysts and comparing against P25, FL and RE (references). The TiO<sub>2</sub> synthesized by Sol-Gel showed a mixture of phases 77% anatase and 23% brookite. The composites had their E<sub>g</sub> modified at the border of the visible region of light (2.92 and 2.97 eV for FL – OG 2% and RE – OG 4% respectively). Photocatalytic evaluations were made to obtain H<sub>2</sub> at 25° C and for HC at 25 and 50° C. The most active photocatalyst in the production of H<sub>2</sub> was RE-OG 4% with 80 x10<sup>3</sup> μmol, after six hours of reaction with UV light of 254 nm and pressures between 10 and 13 psi at 25° C. Regarding the production of HC, the best photocatalyst again was RE-OG 4%, producing 0.498 μmol of Ethane, 1.54 nmol of Ethylene, 56.1 nmol of Methane and 88.4 nmol of CO; using the same UV lamp and pressures of 10 and 13 psi, at 50° C, the temperature that gave the best results. These results are explained by the brookite conduction band, it is more cathodic than anatase, favorable from the energetic point of view, since it reduces protons, producing H<sub>2</sub>. In addition to the mixture of phases, added to the OGr sheets, they act as an electron acceptor favoring the separation of photogenerated e<sup>-</sup> / h<sup>+</sup> charge carriers in TiO<sub>2</sub>, which led to higher hydrogen production and selectivity towards high added value products.

**Keywords:** *TiO<sub>2</sub>-OG composites; Water photo - reduction; CO<sub>2</sub> photo - oxidation; H<sub>2</sub> production; HC production.*

#### DECLARATORIA DE RESPONSABILIDAD DEL ESTUDIANTE

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años la producción de CO<sub>2</sub> antropogénico ha ido en aumento, este gas es uno de los principales responsables del fenómeno llamado calentamiento global. El CO<sub>2</sub> que es de fuentes naturales tiene un tiempo de vida media en la atmósfera de 5 años, es decir producto de volcanes y el océano. No obstante, desde hace 200 años la producción de éste ha aumentado por la quema de combustibles, la tala de árboles, entre otros factores.

La principal fuente de CO<sub>2</sub> son las actividades antropogénicas, especialmente, la combustión de combustibles fósiles para los automotores, generación eléctrica y usos industriales. Según el estudio del Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC), en el 2015 México produjo 683 millones de toneladas de CO<sub>2</sub>. Este dato se presentó en la actualización del Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero INEGEI (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2015). En la Figura 1 se presenta el desglose de los Gases de Efecto Invernadero (GEI) por actividad y por tipo de gas.

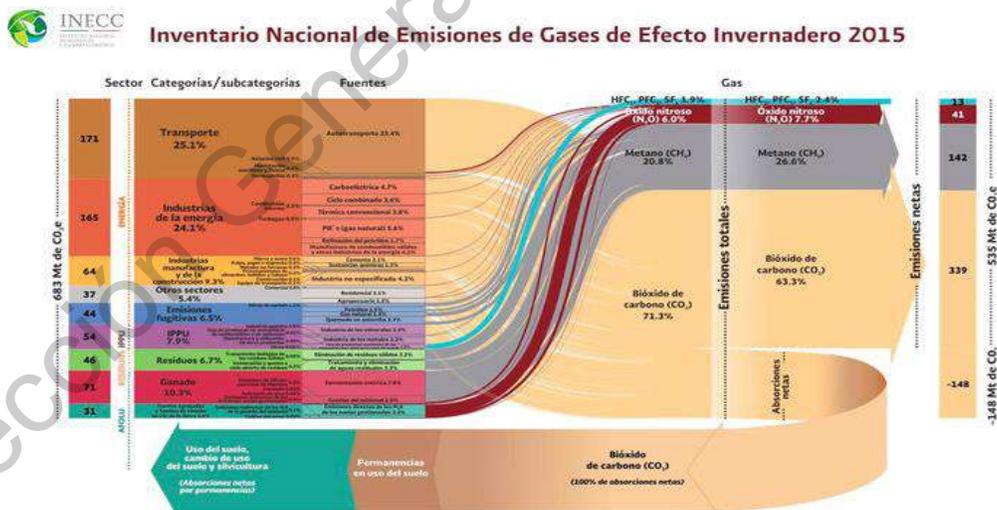


Figura 1. Gráfico del INEGEI del 2015 por gas y por fuente (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2015).

De acuerdo con la Figura 1 las principales fuentes de CO<sub>2</sub> son Transporte con el 25.1 %, Industrias de la Energía con el 24.1 %, Ganado 10.3 % y la Industria de la Manufactura y Construcción con el 9.3 %; sumando entre estas el 68.8 % de la producción total de CO<sub>2</sub> anualmente. Por otro lado, se estima que la producción de CO<sub>2</sub> para el año 2050 sea entre 1,967 y 2,410 MtCO<sub>2</sub> anuales, esto es un aumento

de más del 352 %, lo que es muy alarmante (Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, 2018).

Adicionalmente, el tratamiento del CO<sub>2</sub> no es muy eficiente ya que las opciones son el confinamiento o el tratamiento por las vías naturales. Debido a que los procesos de tratamiento para el CO<sub>2</sub> no son entrópicamente viables; por lo que son necesarios procesos que si lo sean.

De manera natural, los océanos son los principales transformadores del CO<sub>2</sub>, ya que absorben el 25 % de éste. Esta absorción cambia el pH del agua, afectando al plancton, que es el principal productor de oxígeno (Alvarez Borrego, 2007). La concentración de CO<sub>2</sub> ha aumentado a un ritmo mayor al 2% anual en los últimos 25 años (Xiaoding et al., 1996). Muchos estudios científicos revelan que la concentración de CO<sub>2</sub> ha aumentado aproximadamente el 31% durante los últimos 200 años. Como consecuencia de ello la temperatura superficial media global ha aumentado un 0.4 - 0.8° C en el último siglo, por encima de la línea base de 14° C (Panwar et al., 2011; Vijaya Venkata Raman et al., 2012). Si estas tendencias persisten, entonces la temperatura global aumentará 4.5° C a mediados de este siglo. Dada la creciente demanda de energía global de los combustibles fósiles como fuente primaria, la reducción sustancial de las emisiones de CO<sub>2</sub> es esencial para estabilizar su concentración. Así como para controlar la temperatura global las emisiones de CO<sub>2</sub> tienen que reducirse entre 50% y 80% para el año 2050 con respecto de las emisiones reportadas en el año 2000 (Xiaoding et al., 1996; Whipple et al., 2010).

Debido a lo anterior se han buscado diferentes alternativas tanto energéticas como de tratamiento de los Gases de Efecto Invernadero (GEI) que posibiliten el reemplazo de los combustibles fósiles por fuentes renovables. En este contexto se han desarrollado procesos de producción para biodiésel, diésel verde, biogasolina y bioetanol como aditivo. Una alternativa de reciente exploración es el uso de hidrógeno en mezclas con gasolina y bioetanol; esta opción posibilita la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero de los motores de combustión.

Algunas de las razones por las cuales el hidrógeno ha recibido mucha atención para su uso en el sector transporte se presentan a continuación: Es un combustible limpio, ya que las emisiones por su oxidación son vapor de agua. Puede ser producido utilizando cualquier fuente de energía renovable, como solar, eólica, mareomotriz, etc., lo que lo hace más atractivo. Con la aplicación de celdas combustible, puede contribuir al suministro de energía sostenible (Zeng and Zhang, 2010; Fayaz et al., 2012).

Si bien es cierto, el hidrógeno puede ser generado a partir de materias primas renovables a través de una gran variedad de procesos, pero sólo pocos son comercialmente viables (Barbir, 2009). Para disminuir costos de producción se pueden instalar sistemas de producción de hidrógeno acoplados a otros sistemas: por ejemplo, electrolizadores de acoplamiento a los generadores de electricidad renovables como los eólicos cuando sea intermitente el viento o de “radiación solar” para cuando no hay radiación del sol (Herzog et al., 2005).

Según Bharti et al. 2014 la estrategia de mitigación del CO<sub>2</sub> puede lograrse principalmente de tres maneras posibles: principalmente mejorando la eficiencia energética de la tecnología de motores existente y la utilización adecuada de combustibles fósiles, en segundo lugar, mediante el secuestro de CO<sub>2</sub> y finalmente facilitando el uso de combustibles no convencionales como biohidrocarburos, biodiesel, etc (Bharti et al., 2014). Para el secuestro de CO<sub>2</sub> existen 2 métodos uno es el secuestro y almacenamiento en tanques o minas abandonadas o inyectarse a los océanos (esto último como ya se mencionó no es viable ya que cambia el pH de los océanos), así como el secuestro biológico que es un proceso en el que los gases atmosféricos de efecto invernadero, como el CO<sub>2</sub>, son tratados por medios biológicos. Este proceso se puede mejorar aumentando la fotosíntesis a través de prácticas como la reforestación, la prevención de la deforestación y la modificación genética. Algunos otros métodos incluyen, la captura mejorada de carbono en el suelo de los campos agrícolas o mediante el uso de microorganismos, que pueden utilizar el CO<sub>2</sub> emitido por actividades naturales y antropogénicas (Elbakidze and

McCarl, 2007; Fowles, 2007). Los métodos biológicos de captura de CO<sub>2</sub> son otra forma prospectiva de mejora en la tecnología de captura de CO<sub>2</sub> que incluye algas, bacterias, cianobacterias y arqueas. El concepto de estos sistemas se basa en la tendencia natural de los organismos vivos a reaccionar con el CO<sub>2</sub> atmosférico (Kumar et al., 2019). Estos estudios conducen a inferir las estrategias de mitigación de dióxido de carbono y la obtención de biomateriales como biodiesel, bioplásticos, poliestireno expandido (EPS) y biosurfactantes y su aplicación (Kumar et al., 2019).

Después del secuestro queda el que hacer con los gases y como ya se mencionó hay varias alternativas físicas y biológicas, pero requieren de ciertas cantidades de energía eléctrica que de alguna manera minimizan el impacto que se tiene al procesar los GEI; recientes trabajos señalan el uso de la fotocatalisis para ayudar a procesar estos gases y para reducir el consumo energético usando la luz solar que al mismo tiempo provee de energía calorífica para el proceso.

Como ya se mencionó la creciente producción de CO<sub>2</sub> antropogénico es el GEI principal causante del calentamiento global. La molécula del CO<sub>2</sub> es muy estable ya que sus uniones son del tipo covalente doble y su energía de formación en estado gaseoso es de -393 kJ/mol. Comparando esta energía de formación con la de otra molécula también muy estable, el agua, la cual es de -286 kJ/mol, se puede decir que la energía de formación del dióxido de carbono es alta. Por consiguiente, la energía que se requiere para descomponer el CO<sub>2</sub> en carbono y oxígeno es exactamente la misma. Como los procesos para dividir el CO<sub>2</sub> requerirían grandes cantidades de energía, así como la cantidad que se genera al año, se han ideado métodos para disminuir la producción, almacenamiento y reutilización que van desde motores más eficientes, el uso de motores eléctricos, confinamiento subterráneo y el reúso en procesos industriales de este gas.

Dentro de esta última opción están los medios fotocatalíticos y específicamente usando al dióxido de titanio que es un semiconductor abundante en la corteza terrestre, económico, estable y prácticamente no es tóxico. El problema es la velocidad de recombinación de pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> que es prácticamente inmediato y no alcanza el tiempo para que se den otras reacciones usando al TiO<sub>2</sub> como

fotocatalizador. Por tal razón se le agregan otros materiales a manera de adición (impregnaciones) o dopado (uniones electrónicas) con estas impurezas se baja la velocidad de recombinación de los  $e^-/h^+$  y da la oportunidad de que se realice tanto la foto-reducción o foto-división de las sustancias objetivo. Además de combinar mezcla de fases del  $TiO_2$  (anatasa, brookita y rutilo), lo cual podría mejorar la fotoactividad del  $TiO_2$  contra las fases puras del mismo. Si adicionalmente, se modifica la superficie del  $TiO_2$  con otro óxido. Uno de estos materiales que se ha estado estudiando ampliamente en los últimos años es el óxido de grafeno que es un material de dos dimensiones que se adiciona al  $TiO_2$ , el cual es del tipo electromagnético es decir son uniones magnéticas entre estos materiales, pero lo suficientemente fuertes para que el material sea estable y no se separen. Por otro lado, ambos materiales de manera individual se foto-excitan con luz ultravioleta (alrededor de 300 nm), lo que se traduce en el uso de energía eléctrica para utilizar a ambos materiales en fotocatalisis. Algunos estudios indican que al unirlos se ha llegado a mover la longitud de onda de la luz necesaria para foto-excitar al material resultante de esta unión y quedar en valores de longitud de onda ligeramente por arriba de 400 nm (Tay and Chen, 2016; Tan et al., 2017; Hernández-Majalca et al., 2019).

Esta longitud de onda ya está dentro del espectro visible de la luz solar por lo que podría utilizarse la luz del solar para foto-excitar al material y no utilizar energía eléctrica lo que se traduce una menor producción de  $CO_2$ . Varios autores concluyen que este material resultante de la unión de  $TiO_2$ -OG es buen material para foto-reducir al  $CO_2$ , además de foto-dividir el agua. Se tiene la presencia de carbono, hidrógeno y oxígeno con lo que se puede obtener hidrocarburos de cadena corta teniendo como reactivos al  $CO_2$  y el agua (Tan et al., 2017; Rambabu et al., 2019). Desgraciadamente las cantidades producidas de hidrocarburos de cadena corta por fotocatalisis teniendo como materia prima el  $CO_2$  y el agua son bajas, la producción se encuentra en rangos de  $\mu\text{mol}$  por hora de radiación lumínica, utilizando luz ultravioleta.

En otras palabras, las áreas de oportunidad son varias, la más importante es la cantidad que se produce de hidrocarburos de cadena corta por fotocatalisis,

empleando luz ultravioleta en lugar de luz solar con un material fotocatalítico,  $\text{TiO}_2$  – OG. En este trabajo se estudia la síntesis de nanopartículas (np)  $\text{TiO}_2$  – OG adicionando tres diferentes proporciones de OG en peso (0.5 %, 2 % y 4%) con respecto al  $\text{TiO}_2$ . Se emplearon tres procedimientos para  $\text{TiO}_2$ : 1) Degussa P25 y Sintetizado por Sol-Gel, como referencias; 2)  $\text{TiO}_2$  sol-gel separando el sólido del solvente por filtrado (FL) y 3)  $\text{TiO}_2$  sol-gel separando el sólido del solvente por rotavapor (RE). Los materiales sintetizados se calcinaron a  $400^\circ\text{C}$  por 4 horas. Todos los materiales de  $\text{TiO}_2$  se fotoimpregnaron con OG las misma tres proporciones en peso. Etiquetando los compositos como P25 -OGx (donde la X representa las proporciones de OG: 0.5, 2 y 4%), FL – OGx y RE – OGx. Se compararán los materiales tanto en sus características físicas, ópticas, así como en la evaluación fotocatalítica de producción de hidrógeno e hidrocarburos de cadena corta.

## 2. ANTECEDENTES

La fotocatalisis es el uso de luz para una reacción fotoquímica en la que la energía de la luz se convierte en energía química en la superficie de un catalizador o sustrato (fotocatalizador), este material catalizador consiste en un material semiconductor que acelera la velocidad de la reacción. Durante este proceso se dan lugar a reacciones tanto de oxidación como de reducción. En la Figura 2 se muestran dos tipos de fotocatalizadores para las reacciones fotocatalíticas.

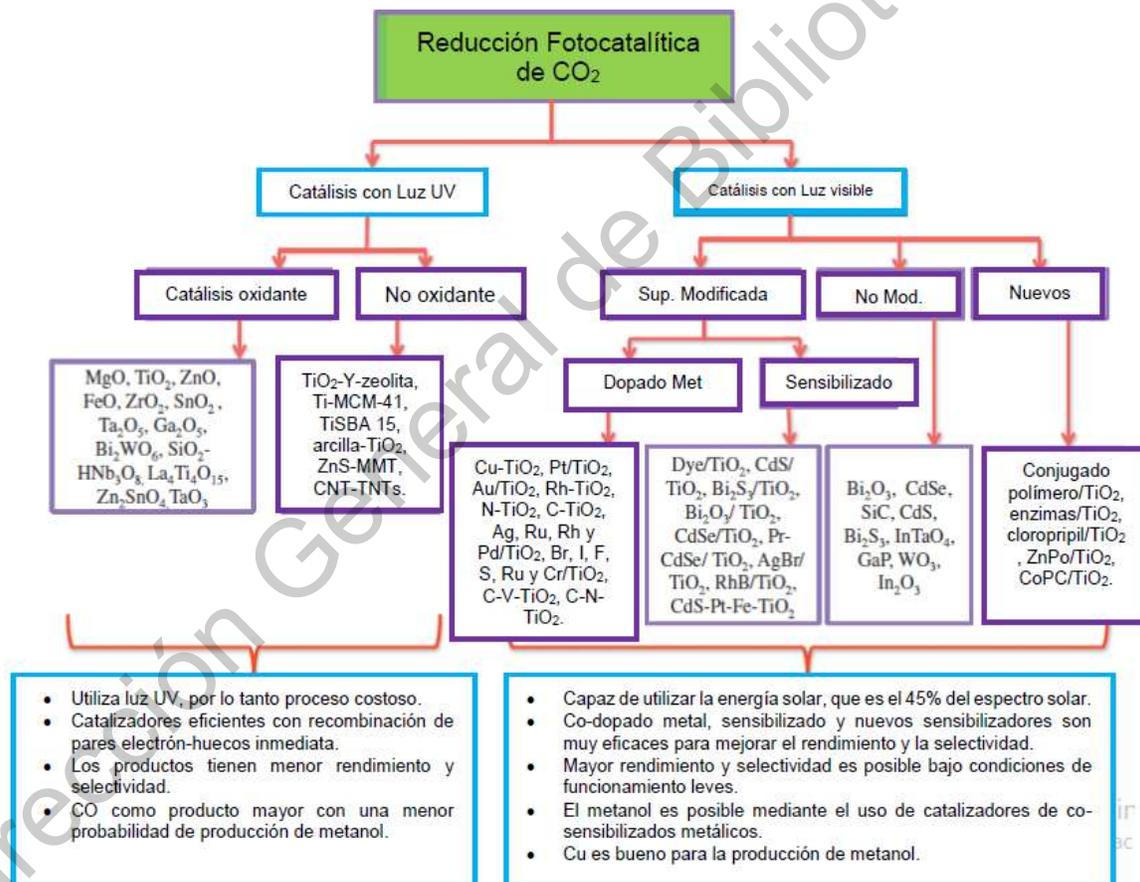


Figura 2. Tipos de fotocatalizadores, ventajas y desventajas (Tahir and Amin, 2013).

Como se observa en la Figura 2 hay una gran variedad de fotocatalizadores, cada uno con diferentes propiedades, ventajas y desventajas; propiedades importantes son las ópticas del material, así como el costo del fotocatalizador, uno

de los más estudiados y con buenas propiedades ópticas, así como bajo costo es el  $\text{TiO}_2$ .

## 2.2 Dióxido de Titanio.

El Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un semiconductor que tiene tres fases cristalinas, las cuales son Brookita, Anatasa y Rutilo, siendo las últimas dos las más utilizadas para fines fotocatalíticos debido a que son las más fotosensibles. El  $\text{TiO}_2$  es uno de los candidatos más extensamente estudiados para la división del agua (Zhao et al., 2016).

Como se mencionó líneas arriba los tres polimorfos conocidos del  $\text{TiO}_2$  que se encuentran en la naturaleza rutilo tetragonal, anatasa tetragonal y brookita ortorrómbica, como se muestra en la Figura 3 (Bourikas et al., 2014). Los polimorfos de  $\text{TiO}_2$  consisten en octaedros de  $\text{TiO}_6$  (Figura 3), pero difieren en la distorsión de las unidades de octaedro y en las maneras de compartir bordes y esquinas. La anatasa cristalina es una coordinación octaédrica distorsionada ( $O_h$ ), en la que cada átomo de titanio está rodeado por seis átomos de oxígeno en una geometría octaédrica alargada ( $D_{2d}$ ), que adopta una simetría axial. En el rutilo ( $D_{2h}$ ), existen longitudes de enlace en el plano (ecuatoriales) y longitud de enlace (axial) adicionales y distorsiones del ángulo de enlace; mientras que, en la brookita las distorsiones más fuertes conducen a una pérdida de simetría local y a la formación de unidades de  $\text{TiO}_6$   $C_1$  simétricas (Dambournet et al., 2010; Rajh et al., 2014).

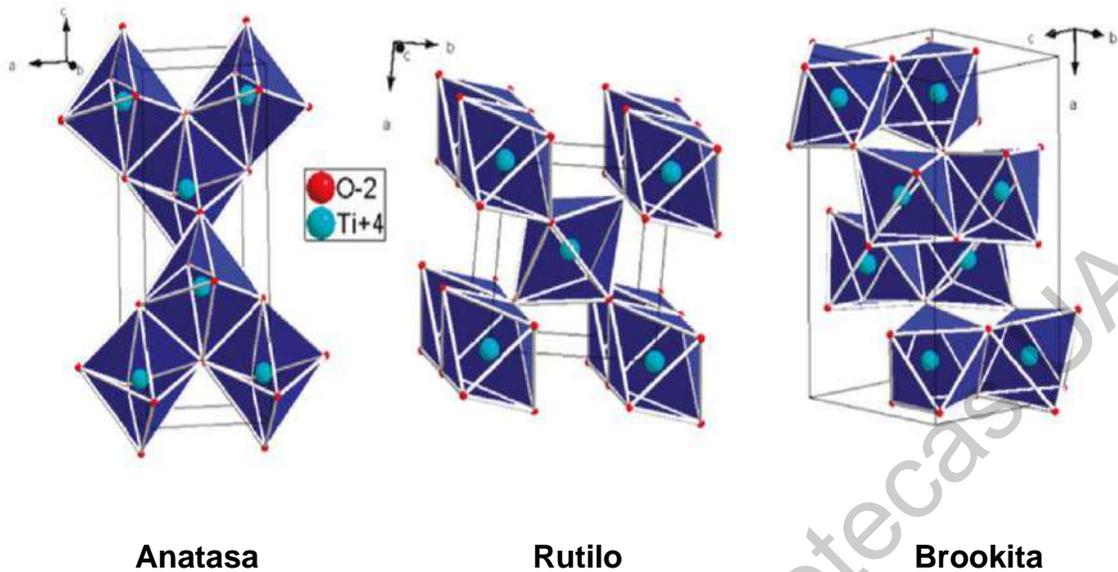


Figura 3. Representaciones de los alótopos de  $\text{TiO}_2$  de anatasa, rutilo y brookita (Dambournet et al., 2010).

El rutilo es la forma más estable termodinámicamente; mientras que la anatasa es generalmente más activa que el rutilo, lo que podría deberse a la mayor movilidad de la carga y a la mayor longitud de difusión del excitón en el  $\text{TiO}_2$  de la anatasa (Luttrell et al., 2015). Las fases de rutilo y anatasa también se pueden comparar y comprender desde un punto de vista de la estructura electrónica. El máximo de Banda de Valencia ( $B_V$ ) y el mínimo del Banda de Conducción ( $B_C$ ) en el espacio recíproco están ubicados en el punto de la zona Brillouine ( $Z_B$ ) (Rajh et al., 2014). Mientras que en el rutilo esta transición constituye la transición de energía más baja (banda prohibida), en anatasa esta transición ( $\Gamma_3 \rightarrow \Gamma_1$ ) está prohibida por dipolo. En anatasa, las transiciones indirectas desde el punto M en el borde de BZ al punto en el centro de BZ es la primera transición permitida, lo que convierte a la anatasa en un semiconductor indirecto (Wang and Lewis, 2006). Las dos transiciones más bajas permitidas son ambas transiciones  $M \rightarrow \Gamma$ , con energías de 3.026 y 3.06 eV, pero la transición de  $M_2 \rightarrow \Gamma$  con una energía de 3.19 eV se permite con dirección paralela y perpendicular, lo que aumenta la probabilidad de transición y, por lo tanto, constituye la energía de banda prohibida de anatasa  $\text{TiO}_2$  (Rajh et al., 2014). Por lo tanto, solo la radiación ultravioleta en el espectro solar puede ser absorbida por  $\text{TiO}_2$ ; a pesar de esto, la estructura electrónica fácilmente modificada, la alta movilidad de los portadores de carga y las excelentes

propiedades químicas de la superficie la han convertido (especialmente la fase anatasa) en el material más ampliamente investigado para aplicaciones (Liu and Chen, 2014).

En realidad, el óxido semiconductor ha sido ampliamente utilizado para las celdas solares (O'Regan and Grätzel, 1991; Grätzel, 2001), sensores de gas (Varghese et al., 2006), división del agua (Fujishima and Honda, 1972) y aplicaciones biológicas, (Liu and Chen, 2005) debido a su fuerte estabilidad química contra la fotocorrosión y las abundantes reservas en la tierra (Zhao et al., 2016). Algunas de las características del  $\text{TiO}_2$ , solo es activo bajo irradiación con luz ultravioleta (UV) que son longitudes de onda menores a 387 nm, puede degradar una amplia gama de contaminantes orgánicos tóxicos y recalcitrantes del agua. Pero la eficiencia general es baja debido a la rápida recombinación de pares de electrones ( $e^- / h^+$ ) después de la excitación (Skinner et al., 1995). Sin embargo, el acoplamiento de  $\text{TiO}_2$  con otro semiconductor con niveles energéticos combinados de banda de valencia ( $B_v$ ) y banda de conducción ( $B_c$ ) favorece la separación electrón - hueco ( $e^-/h^+$ ), (Zhang et al., 2009; Mukherji et al., 2011) consecuentemente mejorando la eficiencia cuántica. La banda de energía del  $\text{TiO}_2$  es de 3.2 eV, es decir para que este semiconductor entre en modo de conducción los electrones deben superar esta barrera de energía. En la Figura 4 se muestra la banda de energía de los semiconductores más usados en fotocatalisis. El  $\text{TiO}_2$  puro existe como un polvo que es de color blanco, que ha demostrado ser químicamente estable (Saleh and Gupta, 2012) en condiciones difíciles es inofensivo para el medioambiente. El  $\text{TiO}_2$  se usa comúnmente como un pigmento blanco (El Saeed et al., 2015) en cosméticos; es barato y no absorbe ninguna luz en la región visible, pero las propiedades se pueden mejorar ya que la fase de  $\text{TiO}_2$  puede cambiarse fácilmente por medio del tratamiento de térmico. Alternativamente, el dopaje de  $\text{TiO}_2$  con diversos elementos como nitrógeno, azufre y carbono puede mover su respuesta a la luz visible (Zhang et al., 2009), al mismo tiempo mueve la banda de energía a valores menores. El dopante introduce un estado de energía de la banda de energía y / o vacantes de oxígeno en el semiconductor, (Dong et al., 2009; Zhang et al., 2009) que conduce a una actividad potenciada de baja irradiación de luz visible.

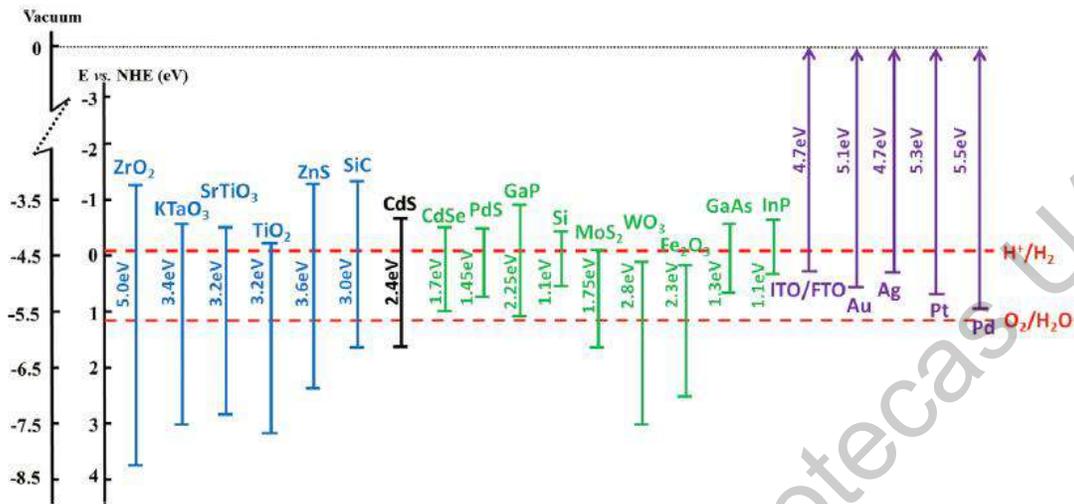


Figura 4. Diagrama de niveles de energía de diferentes semiconductores (Kudo and Miseki, 2009; Kitano and Hara, 2010; Mora-Sero et al., 2013).

El Dióxido de Titanio se considera un material mesoporoso (con poros entre 2 nm y 50 nm) (Hernández, 2008) con un área superficial mayor a 30 m<sup>2</sup> / g para el TiO<sub>2</sub> P25 Degussa (Nanoshel, 2019), esto es importante ya que para catálisis la superficie de contacto es trascendental ya que a mayor superficie, hay mayor contacto lo que se traduce en reacción o reacciones más rápidas o con menor necesidad de energía o ambos. El tamaño del cristal del TiO<sub>2</sub> P25 Degussa según el fabricante es en promedio de 20 nm (se pueden encontrar cristales entre 10 nm y 30 nm) (Nanoshel, 2019) por lo que este material se le puede considerar nanomaterial.

Entre los diversos tipos de semiconductores desarrollados el TiO<sub>2</sub> tiene una combinación de propiedades deseables para la división del agua y la reducción de CO<sub>2</sub>, ya que tiene estabilidad química, baja o nula toxicidad, bajo costo y los niveles de energía son adecuados para las aplicaciones antes mencionadas. Sin embargo, tiene como desventaja la rápida recombinación de los pares electrón – hueco, pero aun así es un gran material semiconductor.

Se han investigado diferentes tipos de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  para diversas aplicaciones (Paramasivam et al., 2012; Osterloh, 2013), que en general se pueden clasificar de acuerdo con sus configuraciones de geometría en partículas nanoestructuradas, 1 – dimensión (1-D), 2 – dimensiones (2-D) y 3 – dimensiones (3-D). Las estructuras de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  que generalmente consisten en una red interconectada de cristales de tamaño nanométrico se utilizaron ampliamente como materiales de sustrato, proporcionando áreas superficiales específicas relativamente grandes y buena capacidad de adsorción para los foto – sensibilizadores (de Jongh and Vanmaekelbergh, 2002). Las nanoestructuras 1-D y 2-D de  $\text{TiO}_2$  se diseñaron para desarrollar vías directas para la migración del transportador de carga y reducir la recombinación de carga (Yan and Zhou, 2011; Kubacka et al., 2012). Las nanoestructuras 3-D de  $\text{TiO}_2$ , por ejemplo,  $\text{TiO}_2$  ramificado (Grätzel, 2001; Kubacka et al., 2009; Kudo and Miseki, 2009; Wang et al., 2009; Zhang and Zhu, 2010),  $\text{TiO}_2$  de nano-flores (Sayama et al., 2002; Deskins et al., 2007), nanobosques de  $\text{TiO}_2$  (Zachariah et al., 2008; Zhang et al., 2008), etc., han sido diseñadas debido a sus grandes áreas de superficie específica y excelente capacidad de transferencia de carga. Además, el concepto recientemente planteado de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  adaptadas a facetas de cristal también es de gran interés, ya que se lograron mejores resultados ajustando la relación de las facetas expuestas en los cristales (Boulova and Lucazeau, 2002; Lu et al., 2005; Yin et al., 2005; Song et al., 2006; Hernández-Alonso et al., 2007; Testino et al., 2007; Machala et al., 2011).

Con el objetivo de mejorar el rendimiento los fotoelectrodos basados en nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ , se desarrollaron diversos enfoques de modificación tales como dopaje, ingeniería de superficies y construcción de heterouniones para promover la transferencia y separación del transportador de carga y mejorar la capacidad de absorción óptica (Shen et al., 2018). Por ejemplo, el dopaje con elementos es un método común para ajustar la banda de huecos de los materiales, que también se han discutido ampliamente en varias nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  (Shen et al., 2018). En años recientes se propuso la modificación de la superficie para mejorar la absorción de la luz en el espectro visible e infrarrojo cercano y para

reducir la recombinación de carga en  $\text{TiO}_2$  (Chen et al., 2011; Wang et al., 2011); mientras que la inactividad superficial reduce efectivamente la recombinación de carga superficial (Charoensirithavorn et al., 2010). Se creía que la construcción de la heterounión de nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  con los materiales nanocarbonados, incluidos los nanotubos de carbono, el grafeno y los puntos cuánticos de carbono (PCC), era efectiva para conducir portadores de carga fotoinducidos desde las nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$ , lo que mejoraba el rendimiento. Además, la sensibilización semiconductor de banda estrecha (Kongkanand et al., 2007; Kamat, 2008) y la modificación plasmónica (Tian and Tatsuma, 2005; Chen et al., 2011) pueden activarse eficazmente en nanoestructuras de  $\text{TiO}_2$  en la luz solar, no sólo aumentando la absorción de luz visible sino también promoviendo la transferencia de carga y la separación.

### 2.3 Nanopartículas de Dióxido de Titanio ( $\text{npTiO}_2$ )

En las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  se han logrado altas eficiencias de conversión de energía solar lo cual se atribuye a la transferencia de carga ultra rápida de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , áreas superficiales específicas altas, grandes cantidades de portadores de carga y separación eficiente de portadores de carga opuesta a diferentes materiales (Shen et al., 2018).

Usando el método de anodización potencioestática, algunos investigadores sintetizaron partículas de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa y un tamaño de partícula inferior a 20 nm. Sin embargo, el  $\text{TiO}_2$  tal como se prepararon con la fase de anatasa pura mostraron un rendimiento limitado (solo  $\sim 40 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ ) para la división del agua (Zhao et al., 2012). El efecto del tamaño de la nanopartícula de  $\text{TiO}_2$  sobre las propiedades acuosas de reducción de  $\text{CO}_2$  fue investigado por Kočí y colaboradores, descubrieron que, bajo luz ultravioleta, las partículas con un diámetro moderado de 14 nm superaban a las nanopartículas tan pequeñas como 4.5 nm y tan grandes como 29 nm en la producción de  $\text{CH}_4$  y  $\text{CH}_3\text{OH}$  en bases de masa y superficie. Se propuso que el tamaño de partícula óptimo de 14 nm era el resultado de los efectos competitivos del área de superficie específica, la dinámica del portador de carga y la eficiencia de absorción de la luz (Kočí et al., 2009).

También se reveló que el  $\text{TiO}_2$  con fase mixta de anatasa y rutilo facilitaron la eficiencia de separación del portador de carga, lo que condujo a un mayor rendimiento, Jiang y colaboradores prepararon películas de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  mezcladas con fases anatasa y rutilo mediante un recubrimiento por inmersión y el posterior proceso de calcinación. Debido a la separación superior de portadores de carga causada por la fase mixta, la vida útil de los electrones y huecos foto-inducidos se prolongó, por lo que los foto-electrodos de  $\text{TiO}_2$  exhibieron un excelente rendimiento para la degradación de contaminantes orgánicos (Jiang et al., 2007). Las propiedades de los materiales con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  pueden mejorarse aún más dopando con metales plasmónicos (por ejemplo, Au (Toyoda et al., 2009; Pandikumar et al., 2010; Naseri et al., 2011), Pt (He et al., 2006), Ag (Hirakawa and Kamat, 2005; Bian et al., 2014) y materiales de nanocarbono (por ejemplo, Grafeno (Kim et al., 2012), nanotubos de carbono (Kongkanand et al., 2007) actuando como sensibilizadores plasmónicos y conductores electrónicos.

El dopaje con materiales externos es una estrategia común para activar fotocatalizadores de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Varios elementos se usan como Si, N, Cr, V, Fe, Co para dopar con éxito al  $\text{TiO}_2$  (Wang et al., 1999; Gracia et al., 2004; Bae et al., 2010; Bui et al., 2011). Vinogradov y colaboradores investigaron los rendimientos de división de agua con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopados con Fe y revelaron que el dopaje con Fe mejoró de manera efectiva la capacidad de absorción óptica del  $\text{TiO}_2$ . Bajo irradiación con luz visible, el  $\text{TiO}_2$  dopado con Fe al 7 %, mejoró 3.6 veces más que la del  $\text{TiO}_2$  puro (Vinogradov et al., 2013). Peng y colaboradores estudiaron la película delgada de  $\text{TiO}_2$  dopada con N para reducción de  $\text{CO}_2$ , y reveló que este material tenía un intervalo de banda prohibida de 2 eV, el cual puede excitarse con luz visible (Peng et al., 2012). Lee y colaboradores prepararon  $\text{TiO}_2$  dopado con Rh al 0.02% en peso para reducción de  $\text{CO}_2$ . La especie  $\text{Ti}^{3+}$  en  $\text{TiO}_2$  mejora la captura de electrones y la reducción de  $\text{CO}_2$ . El dopaje Rh indujo más  $\text{Ti}^{3+}$  en  $\text{TiO}_2$ , lo que mejoró el rendimiento de reducción de  $\text{CO}_2$  por el  $\text{TiO}_2$ . Las tasas de reducción de  $\text{CO}_2$  en una suspensión acuosa de Rh -  $\text{TiO}_2$  para la producción de CO, acetaldehído y formiato de metilo fueron de 0.057, 0.32, 0.026  $\mu\text{mol g}^{-1}\text{h}^{-1}$ , respectivamente (Lee et al., 2014). Bui y colaboradores prepararon nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dopados con Si por el método hidrotermal. El dopaje de Si facilitó la transferencia de electrones foto-inducidos restringiendo la

recombinación foto-inducida de pares electrón – hueco, que conduce a una mayor densidad de fotocorriente (Bui et al., 2011).

Por otro lado, si se amplía la partícula de  $\text{TiO}_2$ , aumentaría la eficacia de dispersión de la luz y el coeficiente de difusión en los materiales de  $\text{TiO}_2$ , lo que es beneficioso para la reacción de división del agua. Sin embargo, el aumento del tamaño de partícula reduciría simultáneamente el área de superficie específica, los sitios reactivos en superficie y la capacidad de adsorción foto sensibilizante del  $\text{TiO}_2$ . Para equilibrar las ventajas y desventajas relacionadas con los tamaños de partículas de  $\text{TiO}_2$ , trabajos recientes se han centrado en películas de partículas de  $\text{TiO}_2$  que consisten en partículas tanto grandes como pequeñas (Yang et al., 2008; Xi et al., 2011). Las películas que constaban de partículas de  $\text{TiO}_2$  mezcladas poseían una gran área de superficie específica (de cientos de  $\text{m}^2/\text{g}$ ) y un excelente efecto de dispersión de la luz, lo que resulta en una rápida transferencia de carga interfacial, baja resistencia en serie, eficiencia de recolección de carga superior, eficiencia de conversión de potencia (Zhang et al., 2011; K. Pan et al., 2012; Zhang et al., 2012; Miao et al., 2013). Sin embargo, la eficacia de la película de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  suele ser baja en comparación con la de las películas de  $\text{TiO}_2$  con morfologías bien diseñadas, como nanotubos, nanoalambres o estructuras jerárquicas. Esto se debe principalmente al gran tamaño del cristal, los límites de grano entre los cristallitos de  $\text{TiO}_2$  y las facetas activas menos expuestas por lo que el área superficial efectiva es baja (Shen et al., 2018).

#### 2.4 Fase Brookita del Dióxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) y Mezcla de fases.

La nanopartícula (np) de  $\text{TiO}_2$  puras no son muy eficaces para aplicaciones de fotocatalisis debido a la recombinación de los pares  $e^-/h^+$  fotoinducidos es muy alta (X. Pan et al., 2012; Dang et al., 2013). Como ya se mencionó existen tres fases del  $\text{TiO}_2$  (anatasa, rutilo y brookita), también se dijo que la fase anatasa es la más fotoactiva y la fase rutilo la más térmicamente estable. La fase brookita se ha considerado la que menos características fotoactivas y térmicas tiene. Sin embargo, hay trabajos que han demostrado que también tiene buenas prestaciones fotoactivas (Di Paola et al., 2013; Mutuma et al., 2015; Tran et al., 2016; Bellardita

et al., 2017). Según Di Paola, *et al.* 2013, la síntesis de brookita no es difícil como se creía, además, las mezclas de brookita con las otras dos fases de  $\text{TiO}_2$  pueden ser altamente fotoactivas, particularmente en reacciones de fotooxidación al mejorar la separación de pares  $e^-/h^+$  y dificultando la recombinación de estos. En el trabajo de Huyen Thi Thuong Tran, *et al.* 2017, ellos encontraron que la fase brookita es un fotocatalizador superior ya que muestra actividad similar a la anatasa. Destaca que la actividad de brookita y anatasa de síntesis hidrotermal son cercanas a las de P25. Por último, Bellardita, *et al.* 2017, encuentran que el grado de cristalinidad de la brookita es importante factor en la fotocatividad de la fase para la degradación de 4-nifenol y la oxidación selectiva de alcohol 4-metoxibencil a anisaldehído. En otras palabras, la fase brookita es considerada un muy buen fotocatalizador a así como la mezcla de fases.

En el trabajo de Bridget K. Mutuma del 2014, concluyeron en primera instancia, que existe un método Sol-Gel que permite la síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y, además, obtener mezcla de fases anatasa-brookita y anatasa-brookita-rutilo mediante el control del pH y tratamiento térmico. Y concluyeron que tendrían la posibilidad de obtener catalizadores heterogéneos con propiedades deseables para la degradación de contaminantes orgánicos no biodegradables (Mutuma *et al.*, 2015).

## 2.5 Óxido de Grafeno.

El Óxido de Grafeno (OG), puede definirse como una lámina de grafeno funcionalizada, es decir con distintos grupos oxigenados como son epoxi (COC), hidroxilo (C OH), carbonilo (CO) y grupos carboxilo (C OOH) y una gran cantidad de moléculas de agua, Hoy en día, no existe un consenso acerca de la estructura de este material, encontrando distintos modelos estudiados como se muestra en la Figura 5.

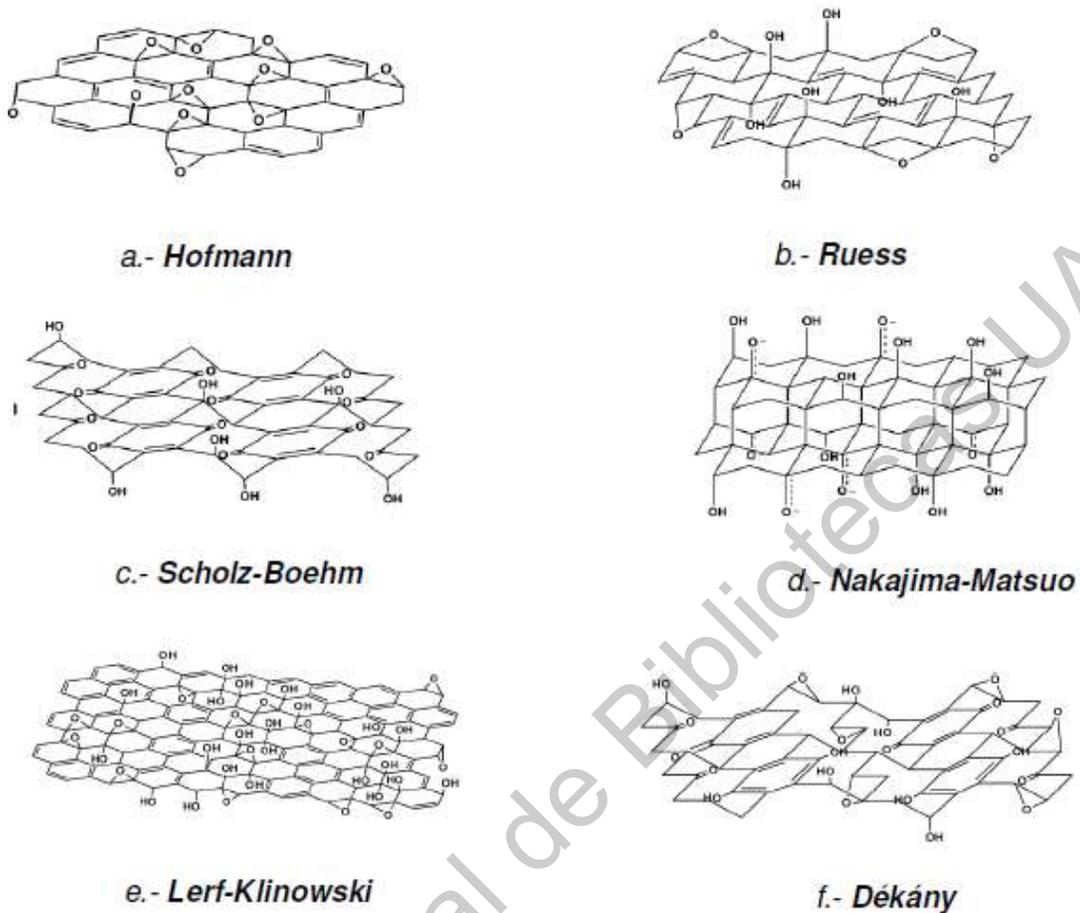


Figura 1. Estructuras propuestas del OG por (a) Hofmann, (b) Ruess, (c) Scholz-Boehm, (d) Nakajima – Matsuo, (e) Lerf – Klinowski y (f) Dékány. (Nanotecnología, 2016).

El óxido de grafeno puede sintetizarse por una variedad de métodos de oxidación como lo son OG se han preparado utilizando métodos clásicos establecidos por Brodie (Kaveh et al., 2016), Staudenmaier y Hummers (Hummers and Offeman, 1958). El método más ampliamente utilizado es el método de Hummers debido a su oxidación efectiva de grafito en comparación con los otros métodos. Las diversas formas de modificación con los métodos de Hummers, por ejemplo, el uso de diferentes tamaños de grafito madre (Tran et al., 2014) y las diferencias en la concentración de oxidante (Krishnamoorthy et al., 2013), y el tiempo de reacción y la temperatura (Pendolino et al., 2015), no pueden sino dar como resultado de OG de todas las diferencias en las características físicas y químicas. El otro factor importante relacionado con el proceso de oxidación del grafito es la correlación entre el grado de oxidación y el grado de exfoliación de las capas de grafeno del grafito madre. Esta correlación se describe con frecuencia como la relación de

aspecto de OG, definida como el tamaño lateral dividido por la altura de la pila de capas de óxido de grafeno, en la suposición implícita de que el tamaño lateral permanece intacto mientras la altura de la pila disminuye con el grado creciente de oxidación eso ayuda a la exfoliación de capas de grafeno de grafito madre (Park et al., 2018). Las propiedades electrónicas de los materiales de grafeno difieren según el número de capas y para un número de capas de aproximadamente 10, se parecen al grafito (Stobinski et al., 2014).

El OG se puede modificar a lo que se conoce como Óxido de Grafeno Reducido (OGr), esto se logra mediante la eliminación térmica o química de grupos funcionales oxigenados (Acik et al., 2010), que obviamente también influye significativamente en las características del grafeno resultante. Por lo tanto, las características del OG varían ampliamente dependiendo de las condiciones para reacciones químicas implicadas en los procesos de oxidación. Ambos materiales podrían tener usos finales específicos, como dispositivos de almacenamiento de energía, componentes estructurales, materiales conductores de electricidad, materiales de para membranas de gases, etc. (Park et al., 2018).

Según Schöche, S. *et al*, mencionan que las propiedades electrónicas del OG se restarán a las propiedades del Grafeno (Schöche et al., 2017). Tan solo la reducción parcial y la exposición a ciertos productos químicos permiten manipular las propiedades ópticas, el ancho de banda prohibida y la conductividad del material (Boukhalov and Katsnelson, 2008; Eda et al., 2008; Johari and Shenoy, 2011; Shen et al., 2011; Ye et al., 2013; Li et al., 2015).

La estructura del ancho de banda y, por lo tanto, las propiedades ópticas de OG dependen de la cobertura de los grupos con oxígeno y que son más difíciles de predecir para el OG que para el grafeno o el grafito (Boukhalov and Katsnelson, 2008; Johari and Shenoy, 2011). En consecuencia, las propiedades ópticas del OG y (OGr) varían entre los diferentes métodos de reducción que dependen de la

cobertura de los grupos del oxígeno residual y de los defectos dentro de las láminas de carbono. Dentro de las propiedades del OG según la literatura tiene un ancho de banda prohibido ubicado entre 4.5 y 5.5 eV (entre 220 y 280 nm aproximadamente) (Schöche et al., 2017).

## 2.6 Óxido de Titanio con Óxido de Grafeno.

Varios factores afectan la fotoactividad del  $\text{TiO}_2$  tales como el tamaño de partícula, el área superficial, la estructura cristalina, el método de preparación, la temperatura de reacción, la intensidad de la luz, el pH de la solución y la cantidad de catalizador (Horie et al., 1996; Ohko et al., 1997; Rincón and Pulgarin, 2004; Caballero et al., 2009; Schwegmann et al., 2013; Veréb et al., 2013). Sumado a todo lo anterior también está a la casi inmediata recombinación de pares electrón – hueco del  $\text{TiO}_2$  como limitantes de la fotoactividad catalítica del material (Hoffmann et al., 1995). Para mejorar la actividad fotocatalítica del  $\text{TiO}_2$  se han desarrollado muchas estrategias en las últimas décadas. Los enfoques más utilizados son la adición no metálica, el dopado de metales, la sensibilización del material y el acoplamiento con otros semiconductores (Pelaez et al., 2012). Uno de los materiales que se ha estado estudiando en los últimos años es el Grafeno y sus derivados. El grafeno es carbono en láminas planas con el grosor de un átomo en  $\text{sp}^2$  bidimensional y el material estudiado más intensamente (Georgakilas et al., 2012). Las propiedades únicas y fascinantes de los derivados de grafeno como las superficies funcionalizables, la fuerte absorción UV, la dispersión Raman mejorada en la superficie (por sus siglas en inglés SERS) y la capacidad de extinción de fluorescencia los convierten en uno de los materiales más prometedores para biosensores, terapéutica e ingeniería de tejidos, electrónica (Chung et al., 2013). Otros autores describen otras propiedades de este material como la alta conductividad térmica ( $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), excelente movilidad de portadores de carga ( $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), gran área superficial (valor calculado  $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) y buena estabilidad mecánica (Decher, 1997; Barbolina et al., 2006; Han et al., 2007; Schedin et al., 2007; Tombros et al., 2007). Además de que el grafeno tiene alta superficie también tiene un buen contacto interfacial con los adsorbatos (Peigney et al., 2001). Se han descrito las ventajas del grafeno, y también se han mencionado sobre los derivados del grafeno que tienen propiedades similares o iguales al

grafeno, alguno de estos derivados son el Óxido de Grafeno y el Óxido de Grafeno reducido.

## 2.7 Fotocatálisis

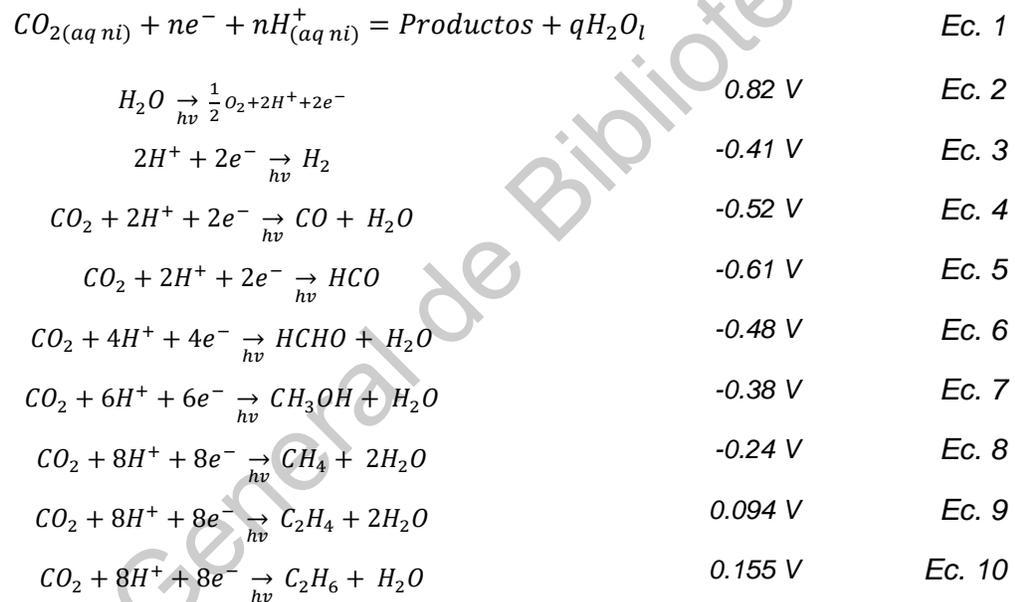
La fotocatálisis heterogénea es un proceso en el que se emplea un material semiconductor, el cual es irradiado con luz, cuya energía es igual o mayor a banda prohibida ( $E_g$ ) del material empleado como fotocatalizador. En la superficie de un semiconductor se generan pares de electrones ( $e^-$ ) y huecos ( $h^+$ ). Los electrones y los huecos fotogenerados participan en varios procesos de oxidación y reducción para generar productos finales. Sin embargo, si las cargas no encuentran ninguna especie atrapada en la superficie o su banda de energía es demasiado pequeña, se recombinan liberando inmediatamente energía en forma de calor (Kabra et al., 2004). En particular, la actividad de la fotocatálisis heterogénea depende de:

- a) La composición del medio de reacción.
- b) La adsorción de los reactivos en la superficie de semiconductor.
- c) El tipo de semiconductor y sus características cristalográficas / morfológicas.
- d) La capacidad del semiconductor para absorber la luz UV o visible (Sayama et al., 2002; De Lasa et al., 2005).

La utilización de los recursos de carbono fácilmente disponibles y renovables como el  $CO_2$  para el desarrollo de combustibles a base de carbono es importante para la sostenibilidad, ya que el  $CO_2$  es abundante y económico, su aprovechamiento contribuye a mitigar el calentamiento global (Indrakanti et al., 2009). Sin embargo, el mayor obstáculo para el establecimiento de procesos industriales basados en  $CO_2$  es su elevada estabilidad, lo cual requiere mucha energía para transformarlo en productos químicos y/o combustibles útiles. Durante los últimos años, diversos tipos de tecnologías han sido objeto de investigación para el reformado de  $CO_2$  productos químicos a base de carbono y combustibles, el

reformado térmico, el reformado por plasma y la fotoreducción (Vijaya Venkata Raman et al., 2012).

La conversión de CO<sub>2</sub> a un hidrocarburo mediante fotocatalisis es, endotérmica, por ello se debe utilizar energía, la cual puede provenir del sol. Las ecuaciones 1, 2 y 3 muestran los reactivos y productos que se pueden obtener de la fotoreducción en un simple paso usando energía solar (Scibioh and Viswanathan, 2004).



De las ecuaciones anteriores se observa, la necesidad de un fotocatalizador como se ha descrito anteriormente que pueda aprovechar el espectro de la luz con lo que se tendrá energía suficiente para generar los pares e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>. Como ya se habló se usará TiO<sub>2</sub> como fotocatalizador el cual se sintetizará por el método de Sol – Gel. Este proceso de producción de materiales permite controlar algunos parámetros como el tamaño de cristal y las fases (controlando el pH de la solución), anatasa y brookita. Partiendo de una solución “sol” por medio de calor y movimiento mecánico se evoluciona gradualmente la solución a un sistema difásico (contiene fase líquida y sólida) parecido a un gel. Posteriormente, el solvente debe ser retirado para obtener el sólido formado, al final se seca por medio de calcinado para retirar el resto del solvente. La microestructura del componente final estará fuertemente influenciada por el modo de formación del “Gel” (Mutuma et al., 2015).

Obtenido el  $\text{TiO}_2$ , y debido a la rápida recombinación de pares  $e^-/h^+$  es necesario modificar al  $\text{TiO}_2$  con materiales nobles o con óxidos; uno de estos óxidos es el OG. Para la producción del OG se utilizó el método Hummers modificado el cual consiste en la oxidación de Grafito usando agentes acidificantes y reductores con la finalidad de que en el Grafito se exfolien capas, esto sucede debido a que los ácidos forman grupos funcionales en la estructura aumentando la distancia interlaminar debido a la disminución en las fuerzas de Van der Waals (Hummers and Offeman, 1958).

Por último, para modificar al  $\text{TiO}_2$  con OG se usará el método de fotoimpregnación el cual por medio de luz de alta potencia carga la superficie del  $\text{TiO}_2$  y reduce el OG a óxido de Grafeno reducido (rOG). Al mezclarse se generan uniones del tipo Van der Waals entre el  $\text{TiO}_2$  y el OG (Dubey et al., 2014).

Es importante caracterizar los materiales para determinar teóricamente la eficiencia del material, la superficie de contacto, entre otros. Además de realizar caracterizaciones de los materiales tanto físicas y químicas con la finalidad de entender el funcionamiento de los materiales. Posteriormente se realizará la evaluación fotocatalítica para comprobar el desempeño de los materiales.

Los materiales fueron caracterizados por las siguientes técnicas: difracción de rayos X (DRX), las estructuras cristalinas se refinaron utilizando el método de Rietveld, Raman, Transformada de Fourier de Infra Rojo (FTIR), Reflectancia Difusa (UV-vis), determinación de las superficies específicas utilizando el método Brunauer-Emmet-Teller (BET), análisis termogravimétricos (TGA), microscopia de barrido (SEM), Microscopia de transmisión (TEM), Microscopía de alta resolución (HRTEM), análisis de espectrometría de fluorescencia y espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Cada una de estas pruebas se explicarán a continuación, los principios de teóricos de cada una de ellas. Lo cual es importante para entender la información que se puede obtener de cada una de las técnicas sobre los materiales. Por último, para la evaluación fotocatalítica, los productos se

identificarán tomando muestras del sistema de reacción diferentes tiempos y se analizarán por medio de cromatografía de gases.

## 2.8 Fotocatálisis heterogénea

El proceso de fotocatálisis consiste en que el catalizador tiene una fase diferente de los reactivos. Este tipo de fotocatálisis incluye una gran variedad de reacciones, como lo son las oxidaciones leves o totales, deshidrogenación, transferencia de hidrógeno, intercambio isotópico de  $^{18}\text{O}$ - $^{16}\text{O}$  y deuterio-alcano, el depósito de metales, la desintoxicación del agua, la eliminación de contaminantes gaseosos y líquidos, entre otras. Por otro lado, la fotocatálisis heterogénea, a diferencia de la mayoría de los procesos fotoquímicos, no es selectiva y puede emplearse para tratar mezclas complejas (Blanco et al., 1994). Además, la posibilidad del uso de la radiación solar como fuente primaria de energía, le otorga un importante y significativo valor medio ambiental (Ollis; Blanco and Malato, 1996).

## 2.9 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta caracterización consiste en la emisión de radiación electromagnética, que en este caso son Rayos X, los cuales atraviesan la superficie del material, esto provoca que el vector eléctrico de la radiación interactúe con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X son difundidos por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación; la difracción es el resultado (Skoog et al., 2008).

En 1912, W. L. Bragg estudió la difracción de rayos X por medio de cristales, como muestra la Figura 2. La cual se basó en la siguiente explicación, cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es difundida, y la que queda pasa a la tercera capa (Figura 6), y así sucesivamente. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz, de la misma forma

que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son (Skoog et al., 2008):

1. La separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación
2. Los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Por consiguiente, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo  $\theta$  se explican con la *Ley de Bragg* (Ec. 4).

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta$$

Ec. 11

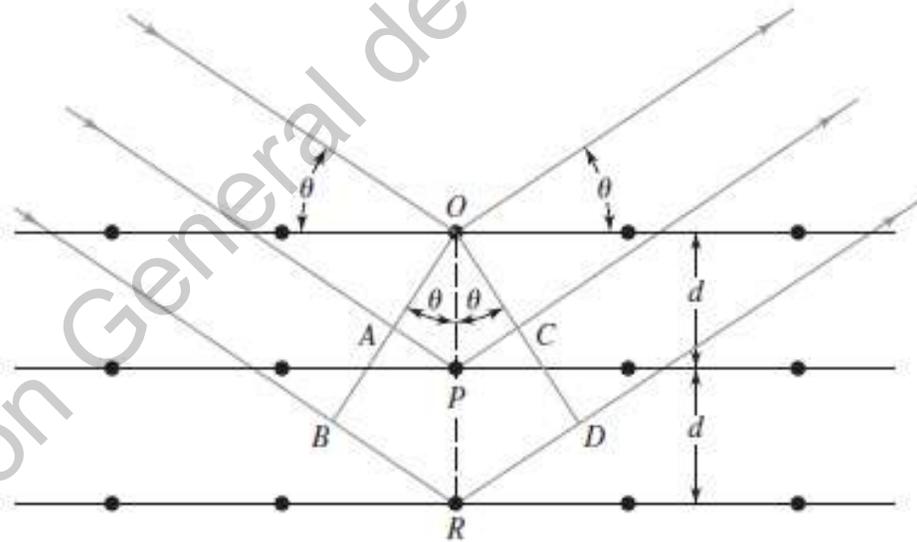


Figura 6. Difracción de Rayos X en un cristal (Skoog et al., 2008).

En el caso de los espectros de DRX que se realizaron se hicieron en el equipo de la marca Bruker, modelo D8 Advance con radiación  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). La información que se muestra en cada espectro son los picos característicos para cada plano cristalino de cada material, además se puede estimar el tamaño del cristalito. En el caso de los materiales caracterizados se tienen mezclas de fases y con DRX se puede medir que proporción hay de cada fase. Para estos últimos datos se utilizó el método de refinamiento Rietveld. El método Rietveld creado en 1969

por Hugo Rietveld, para el refinamiento de estructuras cristalinas, diseñado originalmente para analizar patrones de difracción de neutrones (Ramón García and Ramón, 2007). Este método es una herramienta poderosa que permite obtener con mayor precisión parámetros de red, posiciones atómicas, tamaño de cristal, micro deformaciones, cuantificar las fases cristalinas presentes en la muestra, aunque haya superposición de picos de difracción, etc. (Ramón García and Ramón, 2007). A partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados. En el caso de las mediciones realizadas, se utilizó el software TOPAS versión 4.2, el cual usa un enfoque de parámetros fundamentales durante los refinamientos.

## 2.10 Espectroscopia Raman

Fenómeno descubierto por el físico hindú C. V. Raman en 1928, el cual consiste en que la longitud de onda visible de una pequeña fracción de la radiación dispersa por ciertas moléculas difiere del haz incidente y, además, que los desplazamientos de la longitud de onda dependen de la estructura química de las moléculas causante de la dispersión. Actualmente, los espectros Raman se obtienen al irradiar una muestra con una fuente potente de rayos láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante el proceso se registra el espectro de la radiación dispersada a un cierto ángulo, casi siempre  $90^\circ$ , con ayuda de un espectrómetro apropiado. Para evitar la fluorescencia, las longitudes de onda de la excitación se eliminan de una banda de absorción del analito (Skoog et al., 2008).

En la Figura 7, la muestra es irradiada con un haz monocromático de energía  $h\nu_{ex}$ . Como la longitud de onda de la excitación está muy lejos de una banda de absorción, se puede considerar que la excitación afecta un *estado virtual* del nivel energético  $j$ , indicado mediante la línea discontinua de la Figura 7. Una molécula en el nivel vibracional fundamental ( $\nu = 0$ ) puede absorber un fotón de energía  $h\nu_{ex}$  y volver a emitir un fotón de energía  $h(\nu_{ex} - \nu_\nu)$ , como se ilustra a la izquierda en la Figura 7. Cuando la radiación difundida es de frecuencia más baja que la radiación de excitación se denomina difusión de *Stokes*. Las moléculas en un estado vibracionalmente excitado ( $\nu = 1$ ) pueden difundir también radiación de manera

inelástica y producir una señal *Raman* de energía  $h(\nu_{ex} + \nu_V)$ . La radiación difundida de una frecuencia más alta que la radiación de la fuente se llama difusión *anti-stokes*. Asimismo, la dispersión elástica también se presenta con emisión de un fotón de la misma energía que el fotón de excitación,  $h\nu_{ex}$ . La radiación difundida de la misma frecuencia que la fuente recibe el nombre de difusión de Rayleigh (Skoog et al., 2008).

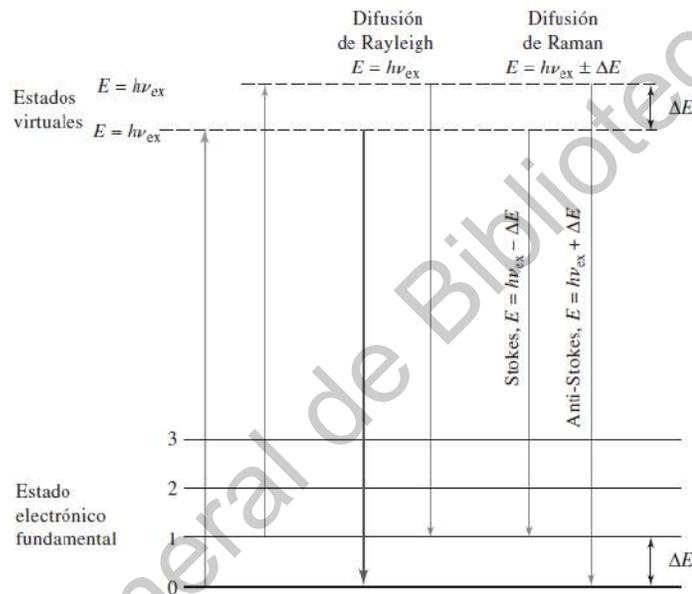


Figura 7. Origen de la difusión Raman, Rayleigh, Stokes y anti-Stokes (Skoog et al., 2008).

## 2.11 Espectroscopia FTIR

Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo de especies moleculares se pueden explicar si se supone que todos son resultado de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibracionales y rotacionales en otros. Las posiciones relativas de los átomos en una molécula no son fijas, sino que fluctúan de manera continua como consecuencia de una multitud de tipos de vibraciones y rotaciones diferentes alrededor de los enlaces en la molécula. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones (Figura 8): de estiramiento y flexión (Skoog et al., 2008).

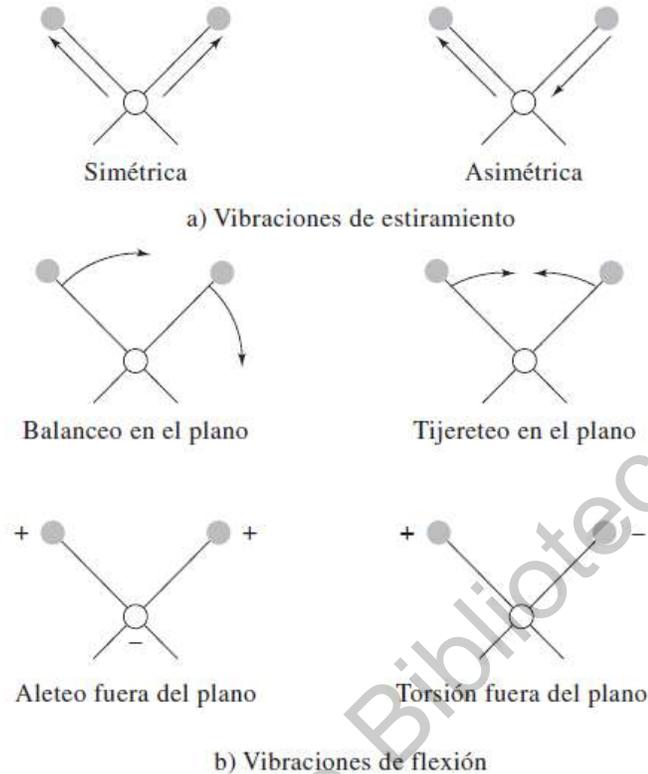


Figura 8. Tipos de vibraciones moleculares. Nota: + indica un movimiento desde el plano de la página hacia el lector y - indica un movimiento desde el plano de la página alejándose del lector (Skoog et al., 2008).

## 2.12 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (Uv vis)

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda ( $\lambda$ ) comprende entre 190 y 2500 nm. La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, estos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales. Algunos enlaces, como los dobles, provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible, así como en el UV (Skoog et al., 2008).

Cuando un haz de radiación UV – vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz ( $I_0$ ) es atenuada hasta  $I$ . Esta fracción de radiación que ha logrado traspasar la muestra es denominada transmitancia ( $T$ ), donde  $T = I/I_0$ . Por aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia ( $A$ ) en lugar de la transmitancia ( $A = -\log T$ ), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la ley de Beer-Lambert (Skoog et al., 2008):

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-klc}$$

Ec. 12

donde:

$I_t$  es el rango de luz captado por el tubo de fotocolorimetría.

$I_0$  es el rango de luz que sale del tubo de fotocolorimetría y que va a llegar a la celda fotoeléctrica donde es captada y medida.

$k$  es la capacidad de captación del haz del campo electromagnético.

$l$  es la longitud del tubo de fotocolorimetría, en cm.

$c$  es la concentración de la muestra ya ubicada en el tubo de fotocolorimetría.

La ley de Beer permite cuantificar la concentración de una muestra por UV, también puede ser expresada de la siguiente manera (Skoog et al., 2008):

$$A = \epsilon Cl$$

Ec. 13

donde:

$A$  es la absorbancia.

$\varepsilon$  es el coeficiente de extinción (Característico de cada sustancia).

$l$  es la longitud del paso de la cuba (cm).

$C$  es la concentración (moles/l).

La zona de longitudes de onda que se registra en un espectro UV-Vis es de entre 200 y 2500 nm. En esta zona no absorben dobles ni triples enlaces aislados. Solo van a absorber enlaces pi conjugados y heteroátomos con pares de electrones no compartidos (O, N) (Skoog et al., 2008).

### 2.13 Superficies Brunauer-Emmet-Teller (BET)

El método desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (BET), permite determinar la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, generalmente  $N_2$ , a baja temperatura (Ministerio de Fomento).

Se denomina superficie específica al área de la superficie por unidad de masa ( $m^2/g$ ). Constituye la suma del área de la superficie de todas las partículas que forman un gramo de material. La superficie específica ( $m^2/g$ ) de un suelo depende de dos factores (Ministerio de Fomento):

- **Morfología de las partículas:** la superficie específica aumenta cuanto más se aleja la morfología de la equidimensionalidad: es mínima en la esfera y máxima en morfologías fibrosas y laminares.
- **Tamaño de las partículas:** la superficie específica aumenta al disminuir el tamaño de partícula.

La superficie BET se estima con la siguiente ecuación (Ministerio de Fomento):

$$S_{BET} = \frac{CSA (6.023 \times 10^{23})}{(22,414 \text{ cm}^3) \left(10^{18} \text{ nm}^2 / \text{m}^2\right) (S + Y_{int})}$$

Ec. 14

41

$$C = \frac{S + Y_{int}}{Y_{int}}$$

Ec. 15

donde:

$S$  es la pendiente de la recta (expresado en  $\text{g}/\text{cm}^3$  STP).

$Y_{int}$  es el valor de intersección en el eje de ordenadas (expresado en  $\text{g}/\text{cm}^3$  STP).

Cuando se realiza un análisis de adsorción de nitrógeno, se pone en contacto las partículas con el gas nitrógeno. La presión se va incrementando poco a poco mediante dosis programadas y las moléculas de nitrógeno responden al incremento de presión fijándose a la superficie de las partículas y de las paredes de los poros accesibles Figura 9. Una vez que se ha cubierto la totalidad de la superficie con moléculas de  $\text{N}_2$ , comienza a llenarse los poros de menor tamaño y finalmente puede tener lugar (o no) el fenómeno de la condensación capilar, transformando el gas en líquido en el interior de los poros en condiciones de presión cercanas a la presión de saturación.

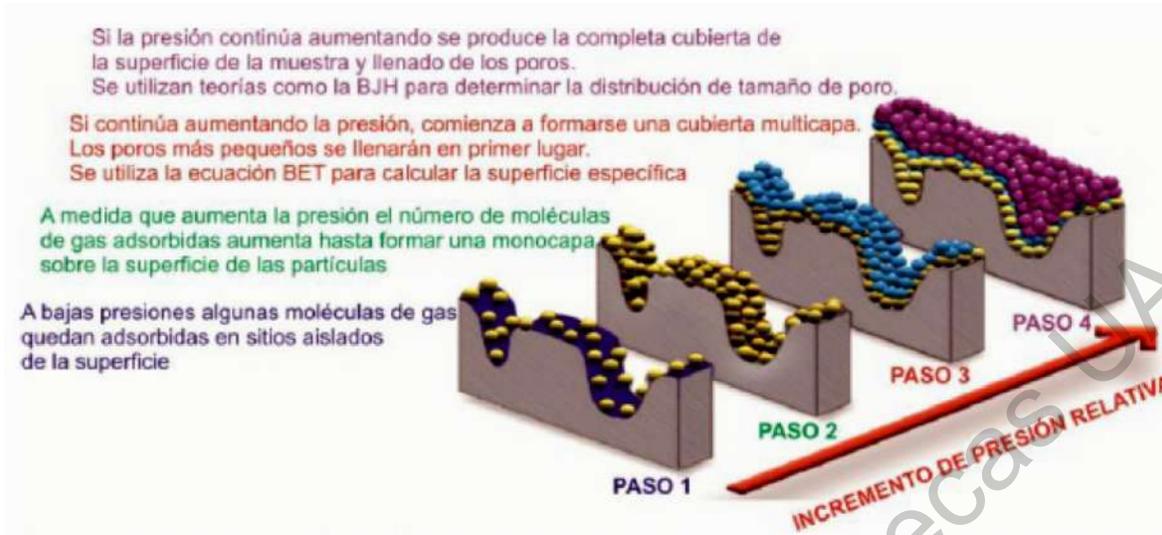


Figura 9. Llenado de poros con  $N_2$  (Ministerio de Fomento).

La norma ISO 15901-2: 2006: "Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption- Part 2: Analysis of mesopores and macropores by gas adsorption" acepta la clasificación de poros propuesta originalmente por Dubinin (1955) y posteriormente adoptada por la International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC (Sing et al., 1985), en función de su anchura de poro media, que se deduce la siguiente clasificación de poros (Tabla 1) (Ministerio de Fomento):

Tabla 1: Clasificación de poros IUPAC (Norma ISO 15901 – 2).

Microporos	Anchura de poro media < 20 Å (2 nm)
Mesoporos	Anchura de poro media 20 - 500 Å (2 - 50 nm)
Macroporos	Anchura de poro media > 500 Å (50 nm)

Es importante tener en cuenta el tipo de poro en función de la mayor o menor estabilidad del tamaño de poro y la conectividad de este con los que le rodean y con la superficie exterior (Figura 10).

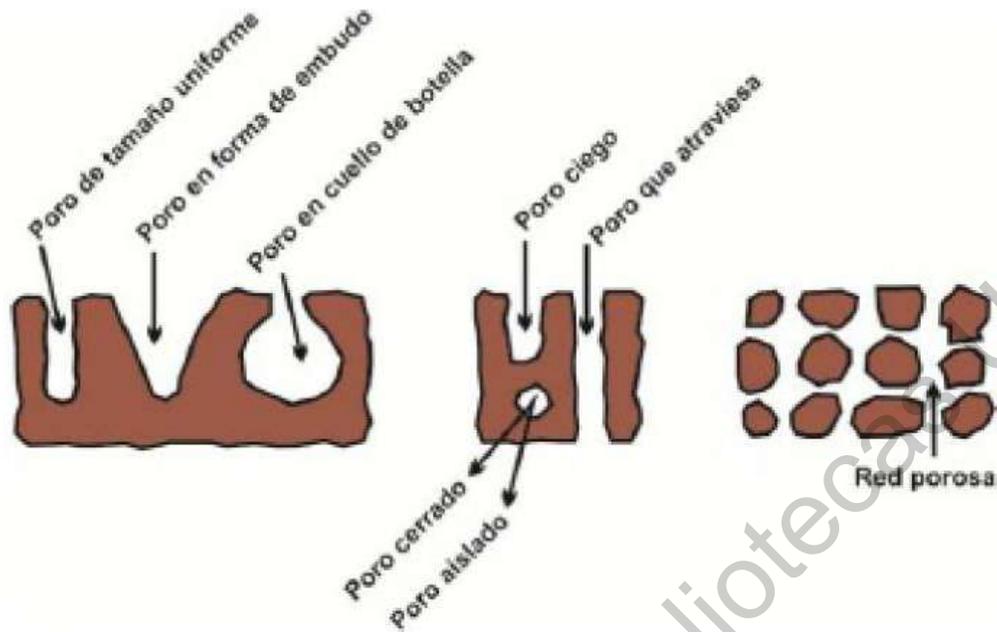


Figura 10. Formas típicas de poros (Ministerio de Fomento).

La mayoría de las isothermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos que se muestran en la Figura 11. Aunque los cinco primeros tipos de isothermas fueron propuestos por Brunauer, Deming, Deming & Teller, como la clasificación BDDT (Brunauer and Emme, 1940) o clasificación de Brunauer (Sing et al., 1985), posteriormente se incorporó una sexta tipología, creando la clasificación conocida como clasificación de la IUPAC (Sing et al., 1985):

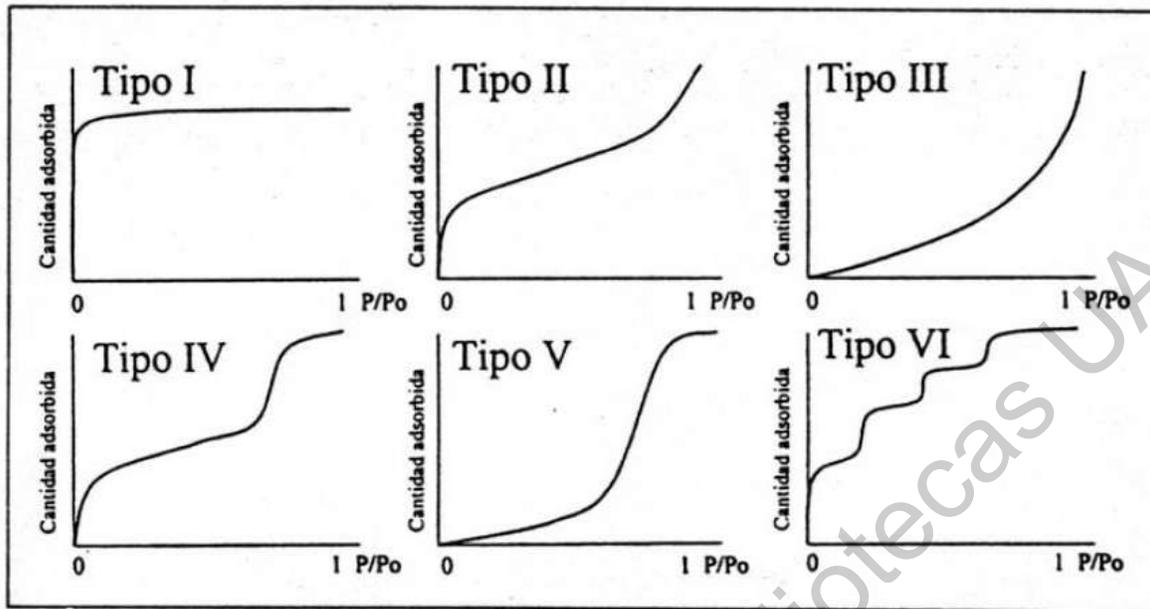


Figura 11. Tipo de isothermas de adsorción (Adsorción).

Cuando el poro queda temporalmente taponado, pero al aumentar la presión este tapón es empujado hacia dentro, donde se igualan las presiones en todo el capilar y vuelve a aparecer condensación tanto en la garganta como en el interior del poro. Este proceso de equilibrio tendrá lugar hasta que el capilar este completamente lleno (Ministerio de Fomento).

En cambio, para la desorción el proceso es diferente. Esta sucede cuando la presión en la muestra comienza a bajar, lo que provoca que se comience la evaporación de gas adsorbido, lo que producirá el vaciado de todo el capilar. Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis (Figura 12) (Ministerio de Fomento).

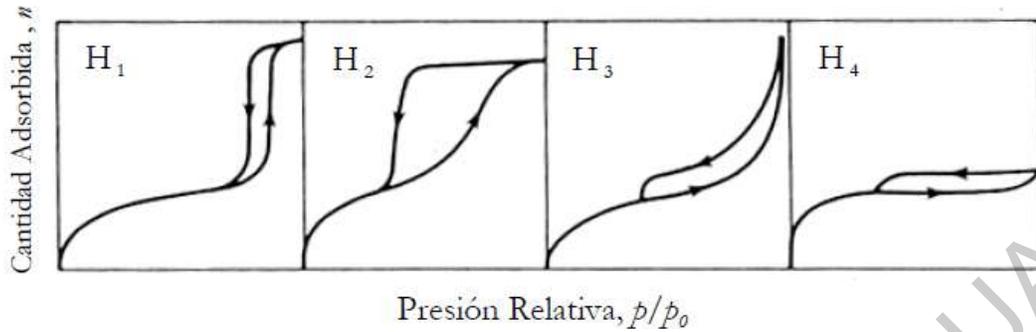


Figura 12. Diferentes tipos de histéresis de desorción (Adsorción en Sólidos Mesoporosos).

Cada una de esta isothermas está asociada con una, o varias, estructuras porosas.

- **Tipo H1:** Este ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente verticales y paralelas. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme (poros cilíndricos abiertos y cerrados o aglomerados de partículas esféricas de tamaños) (Ministerio de Fomento).
- **Tipo H2:** Este tipo de histéresis, mucho más ancha que el caso anterior, se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. Es común en superficies con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida como el gel de silicio. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis de tipo H1 (Ministerio de Fomento).
- **Tipo H3.** Este tipo de ciclo, a diferencia del tipo H1 y H2, se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característico de materiales compuestos por partículas laminares, como las arcillas, y poros flexibles con morfología de tipo rendija (Ministerio de Fomento).

- **Tipo H4:** Ciclo característico de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos, como los carbones activados. Como en el tipo anterior, este ciclo no presenta una adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación (Ministerio de Fomento).

#### 2.14 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo en que aumenta su temperatura (por lo general, en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica (Skoog et al., 2008).

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Por lo regular el programa de temperatura requiere el calentamiento de la muestra y el material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra  $T_s$  aumente linealmente con el tiempo. La diferencia de temperatura  $\Delta T$  entre la temperatura de la muestra y la temperatura de la sustancia de referencia  $T_r$  ( $\Delta T = T_s - T_r$ ) (Ec. 16) se controla y se grafica contra la temperatura de la muestra para dar un termograma diferencial como el que se muestra en la Figura 13 (Skoog et al., 2008). (El significado de las diferentes partes de esta curva se aclara en la sección 31B.2.)

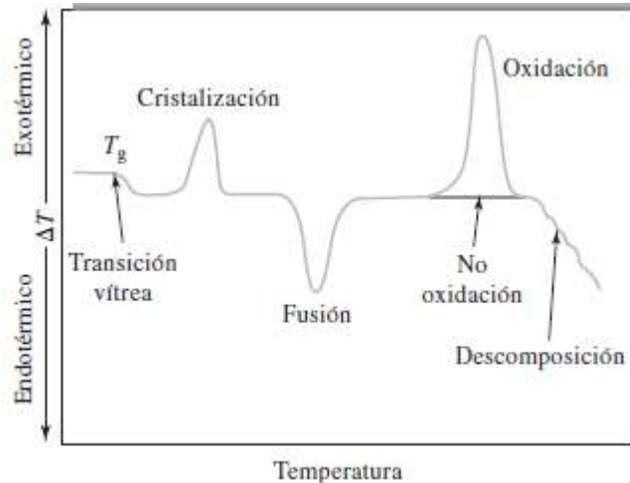


Figura 13. Termograma diferencial (Skoog et al., 2008).

## 2.15 Microscopía de Barrido y Transmisión Electrónico (SEM y TEM)

Los métodos de microscopía electrónica de barrido y de transmisión tienen muchas similitudes, pero se puede pensar que la primera proporciona imágenes de la morfología externa, similares a las que se ven con el ojo humano. En cambio, la segunda investiga la estructura interna de los sólidos y proporciona información sobre detalles microestructurales que no son tan familiares a la vista del ser humano (Skoog et al., 2008). Para obtener una imagen por microscopía electrónica de barrido, se enfoca un haz de electrones muy fino sobre la superficie de la muestra sólida. Con instrumentos análogos, el haz de electrones se pasa por la muestra en un barrido de trama mediante bobinas de barrido. El patrón de barrido de trama resultante es similar al que se usa en el tubo de rayos catódicos (CRT) de un televisor en el cual el haz de electrones 1) barre la superficie en línea recta en la dirección x, 2) vuelve a la posición inicial y 3) se desplaza hacia abajo en la dirección y un incremento estándar. El proceso se repite hasta que el área deseada de la superficie ha sido barrida. En los instrumentos más recientes se consigue el mismo efecto mediante control digital para ubicar el haz sobre la muestra. En este proceso se producen varios tipos de señales desde la superficie, incluidos electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies. En los instrumentos para microscopía electrónica de barrido los electrones retrodispersados y secundarios se detectan y se utilizan para construir la imagen. Para fines de análisis químico, muchos de los instrumentos

también están equipados con detectores de rayos X que facilitan las determinaciones cualitativas y cuantitativas mediante fluorescencia de rayos X. La Figura 14 muestra los esquemas de los microscopios electrónicos de barrido (a) y transmisión (b) (Microscopio electrónico de transmisión; Skoog et al., 2008).

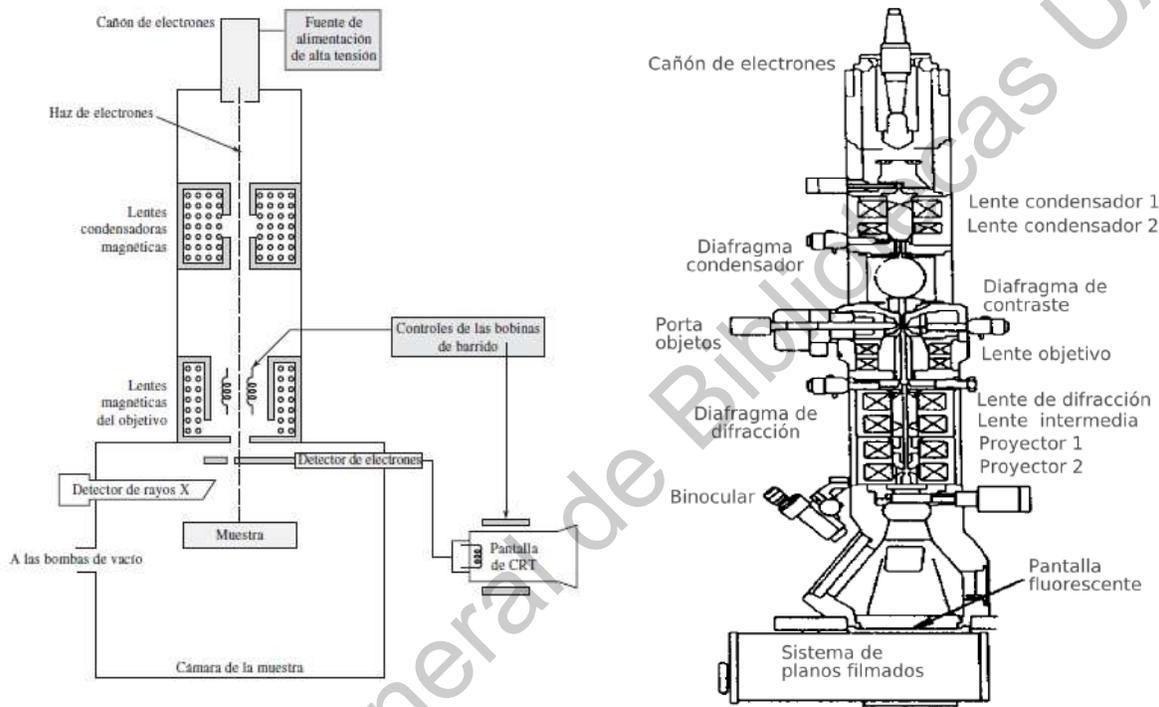


Figura 14. Esquema de microscopios electrónicos de (a) barrido y (b) transmisión (Microscopio electrónico de transmisión; Skoog et al., 2008).

Hablando a hora de la microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) y del principio básico de operación, este equipo puede tomar microscopías de capas delgadas de hasta 0.1 nm, el cual se le hace incidir un haz de electrones lo suficientemente inclinado para que el índice sea exactamente perpendicular. Con esta incidencia, se produce que todos los planos reticulados paralelos al haz de electrones estarán lo suficientemente cerca de la posición de Bragg y difractarán el haz primario. Este patrón de difracción es la transformada de Fourier del potencial periódico de los electrones en dos dimensiones. En la lente del objetivo, todos los haces difractados y el haz primario se vuelven a unir; su interferencia proporciona una transformación hacia atrás y conduce a una imagen ampliada del potencial periódico. Esta imagen se amplía con el siguiente sistema óptico-electrónico y finalmente se ve en la pantalla con aumentos típicos de  $10^6$  (High Resolution TEM).

Las diferencias en las características de los diferentes tipos de microscopios se muestran en la Tabla 2 (High Resolution TEM).

Tabla 2. Diferentes tipos de microscopias y sus aumentos máximos.

Microscopia	Aumentos
SEM	200,000
TEM	$1 \times 10^6$
HRTEM	Escala atómica

## 2.16 Espectrometría de electrones con pérdida de energía (EELS)

Esta espectrometría consiste en un haz de electrones de baja energía (1 a 10 eV) se enfoca en la superficie de una muestra y los electrones dispersados se analizan de acuerdo con la energía de ataque y el ángulo de ataque. Algunos de los electrones dispersados sufren pérdidas de energía debido a la excitación vibracional de las moléculas de la superficie. En el caso de la espectrometría de electrones con pérdida de energía de alta resolución, se puede obtener un espectro vibracional al contar el número de electrones con cierta pérdida de energía en relación con los electrones dispersados elásticamente y dando a conocer este conteo en función de la energía. Dichos espectros se han usado para identificar grupos funcionales en la primera capa de una superficie, entre los que se incluyen los adsorbatos, y proporciona información acerca de los enlaces químicos, como estados de oxidación y números de coordinación (Skoog et al., 2008).

En muchos casos, los espectros de EELS se obtienen junto con los experimentos de microscopía electrónica. Sin embargo, en el comercio hay instrumentos especializados y otros combinados con otras técnicas de espectroscopía de electrones (XPS, AES). Por lo regular, la resolución de los instrumentos para espectrometría de electrones con pérdida de energía es  $>10 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual es bajo

comparado con los instrumentos IR y Raman, pero muy apropiados para identificar y caracterizar las especies de las superficies (Skoog et al., 2008).

### 2.17 Espectrometría de Fluorescencia (PL)

La espectroscopía de fluorescencia atómica proporciona un medio útil y conveniente para la identificación cuantitativa de un número razonablemente grande de elementos. Así, que los métodos de fluorescencia, se basan en la atomización electrotérmica, es decir, a la muestra se estimula aplicándole energía en la forma de calor, energía eléctrica, luz, partículas o reacciones químicas. Entonces, el estímulo hace que algunas de las especies del analito transiten hacia un estado energético superior o estado excitado. Se adquiere información relacionada con el analito al medir la radiación electromagnética emitida cuando regresa a su estado basal o al medir la cantidad de radiación electromagnética absorbida o difundida como resultado de la excitación (Skoog et al., 2008).

En el caso de la espectroscopía de fotoluminiscencia (Figura 15), la emisión de fotones se mide después de la absorción. Las formas más importantes de fotoluminiscencia para fines analíticos son la fluorescencia y la espectroscopía de fosforescencia (Skoog et al., 2008).

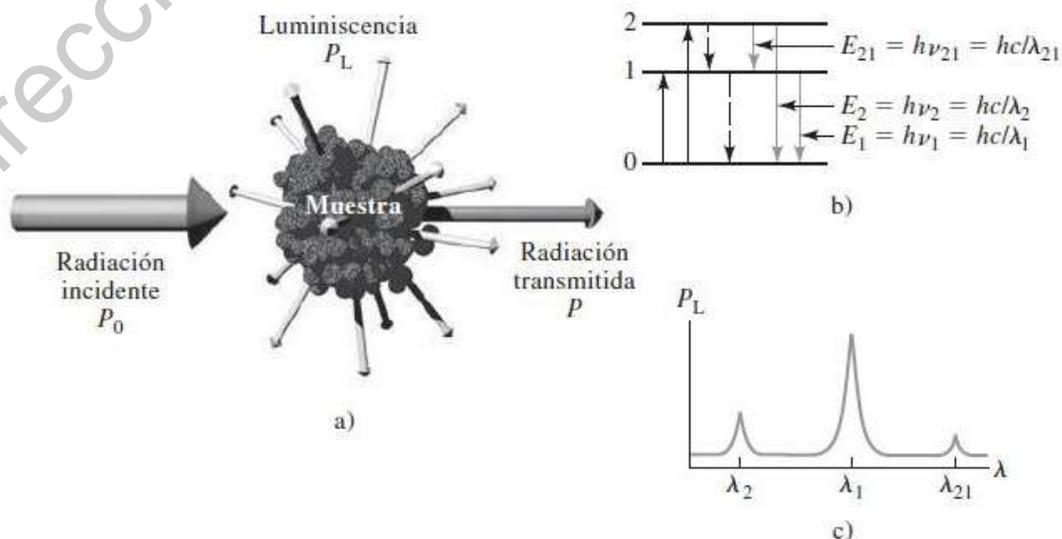


Figura 15. Método de espectroscopía de fluorescencia y fosforescencia (Skoog et al., 2008).

De la Figura 15, para ambas espectroscopías (fluorescencia y fosforescencia), son el resultado de la absorción de la radiación electromagnética y la disipación posterior de la emisión energética de radiación a). En b), la absorción causa la excitación del analito para que pase del estado 1 al estado 2. Una vez excitado, el exceso de energía se pierde por emisión de un fotón (luminiscencia, representada con la línea continua) o mediante procesos no radiantes (líneas discontinuas). La emisión ocurre en todos los ángulos, y las longitudes de onda emitidas c) corresponden a las diferencias de energía entre niveles. La principal distinción entre fluorescencia y fosforescencia es la escala de tiempo de la emisión, es decir, la fluorescencia es expedita y la fosforescencia se retrasa (Skoog et al., 2008).

#### 2.18 Cromatografía de gases (GC)

En la cromatografía gas-líquido (cromatografía de gases) el analito se divide entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un relleno sólido inerte o en las paredes de un tubo capilar. El concepto de cromatografía gas-líquido fue enunciado por primera vez en 1941 por Martin y Synge. La cromatografía de gases consiste en diversos métodos que facilitan la separación, identificación y determinación de componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas; muchas de dichas separaciones son imposibles por otros medios. En todas las separaciones cromatográficas la muestra se disuelve con una *fase móvil* — que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico — la cual se hace pasar a través de una fase estacionaria inmisible fija en una columna o en una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyen en grados distintos entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven con mucha lentitud con el flujo de la fase móvil. En cambio, los componentes unidos débilmente a la fase estacionaria se mueven con rapidez. Como consecuencia de las distintas velocidades de migración, los componentes de la muestra se separan en bandas o zonas distintas que se pueden analizar en forma cualitativa y cuantitativa (Skoog et al., 2008).

### 3. HIPÓTESIS

“La fotoimpregnación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , anatasa/brookita, con OG, posibilitará la producción de hidrógeno por oxidación del agua y reducción del  $\text{CO}_2$  para la obtención de hidrocarburos de cadena corta usando luz UV de 254 nm en condiciones de temperatura de 25 y 50° C, así como bajas presiones (10 - 13 psi)”.

### 4. OBJETIVOS

#### 4.1 Objetivo General

Producir hidrógeno e hidrocarburos de cadena corta al oxidar las moléculas de agua y reducir el  $\text{CO}_2$  utilizando un fotocatalizador sintetizado de np  $\text{TiO}_2$  (anatasa/brookita) impregnado con OG en diferentes proporciones (0.5, 2 y 4%) en peso.

#### 4.2 Objetivos Particulares

1. Síntesis de fotocatalizadores de np  $\text{TiO}_2$  anatasa/brookita foto impregnados con OG a diferentes proporciones (0.5, 2 y 4% en peso).
2. Caracterizar las propiedades ópticas y químicas de diferentes fotocatalizadores sintetizados.
3. Validar la producción de hidrógeno del agua empleando los fotocatalizadores de  $\text{TiO}_2$  en condiciones de presión (10 – 13 psi), luz UV de 254 nm y temperatura (25 ° C).
4. Validar la producción de hidrógeno e hidrocarburos de cadena corta, vía fotocatalítica de la descomposición del agua y la reducción de  $\text{CO}_2$  en condiciones de presión (10 – 13 psi), luz UV de 254 nm y temperatura (25 y 50° C).

## 5. MATERIALES Y METODOLOGOS

### 5.1 Síntesis de TiO<sub>2</sub>

Siguiendo los objetivos particulares, se sintetizó el TiO<sub>2</sub> usando el método Sol – Gel, empleado en el grupo de trabajo de la UAM – Iztapalapa, el cual ya se ha probado que produce mezcla de fases Anatasa y Brookita. Para la síntesis del TiO<sub>2</sub> se parte del Isopropóxido de titanio (IV) Ti [OCH (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> de la marca Sigma – Aldrich como precursor, el cual se disuelve en Isopropanol de la marca (Sigma – Aldrich), regulando el pH a 3 con Ácido nítrico (J. T. Baker); con la finalidad el promover la formación de la fase brookita en el sólido. La mezcla se mantuvo bajo reflujo con agitación durante 24 h, luego se añadió agua desionizada con Isopropanol en proporción de 4:16 (para formar el Gel). Después de romper el Gel, se mantuvo en reflujo otras 24 h. Posteriormente, el sólido se separó del solvente por dos métodos 1) filtración (FL), utilizando un filtro Whatman grado 40, y 2) rotavapor (RE). El sólido resultante se secó a 120° C en la estufa. Por último, la muestra (TiO<sub>2</sub>) se calcinó a 400° C durante 4 h en la mufla con una rampa de calentamiento de 1° C/min. Con este método se asegura que el tamaño de cristal esta entre 8 y 15 nm y que se tiene mezcla de fases del TiO<sub>2</sub> anatasa / brookita.

### 5.2 Síntesis de OG

Como ya se mencionó para la síntesis del OG se usó el método Hummers modificado. En el proceso inicial se parte de hojuelas de grafito al 99% de pureza, las cuales se ponen en baño ultrasónico para promover que se exfolie el grafito. Una vez obtenido el Grafito exfoliado se seca a 50° C por 24 h. Usando polvo de grafito se mezcla en solución de ácido sulfúrico (J. T. Baker), ácido fosfórico (Meyer) y permanganato de potasio (Meyer). Esta mezcla se agita y calienta entre 50 y 70° C. Después, se agrega agua desionizada y peróxido de hidrógeno al 30% (Sigma-Aldrich), este último como agente reductor. El sólido obtenido se separa de la solución por medio de centrifugación y se lava con agua desionizada y etanol hasta que alcanza pH ≈ 7. Posteriormente el OG se coloca en baño ultrasónico para separar las capas del OG en paquetes entre 4 y 20 capas. Finalmente, se seca en la estufa a 60° C durante 24 h.

### 5.3 Fotoimpregnación de TiO<sub>2</sub> – OG

Para la fotoimpregnación se siguió la siguiente metodología, se agitó en baño ultrasónico el TiO<sub>2</sub> en etanol al 99.997% de pureza (J. T. Baker), posteriormente se irradia con una lámpara tipo pen de luz UV de 254 nm, 45 W (Pen-ray), además de estar en agitación, y calor entre 50 y 70° C. Por otro lado, se pone en baño ultrasónico el OG en agua destilada. Posteriormente se mezclan ambas soluciones y se agitan sin luz UV y calor. Pasado un tiempo, se enciende la lámpara UV y se continúa en agitación por 24 hrs. Después se seca el material en la estufa a 50° C por 24 hrs. Por último, se muele y envasa el sólido obtenido. Con esta metodología se fotoimpregnaron tres fuentes de TiO<sub>2</sub> (P25, FL y RE) con OG en diferentes proporciones (0.5, 2 y 4% en peso); se etiquetó cada muestra dependiendo la fuente de TiO<sub>2</sub> y proporción de OG, quedando TiO<sub>2</sub> – OG<sub>x</sub> (donde la x es 0.5, 2 y 4% en peso), la nomenclatura quedó de la siguiente manera:

1. P25 – OG<sub>x</sub>
2. FL – OG<sub>x</sub>
3. RE – OG<sub>x</sub>

Después de la fotoimpregnación se caracterizaron todos los materiales por las técnicas descritas anteriormente con la finalidad de conocer las propiedades físicas y químicas de estos.

### 5.4 Evaluación fotocatalítica

Antes de iniciar la evaluación fotocatalítica se realizaron curvas de calibración para cada uno de los gases que se midieron con el cromatógrafo, los cuales son Hidrógeno, Nitrógeno, Monóxido de Carbono, Dióxido de Carbono, Etileno, Etano y Metano. El Nitrógeno se usó como gas acarreador. La finalidad de las curvas de calibración es la de relacionar el área bajo la curva que reporta el cromatógrafo con la cantidad de cada uno de los compuestos presentes en la reacción en moles o mililitros.

### 5.5 Evaluación fotocatalítica para la producción de hidrógeno

Para este propósito se hizo una primera reacción para medir la capacidad de los materiales de separar la molécula de agua. Se hicieron reacciones de 6 h con una solución 1:1 de agua destilada y metanol (J. T. Baker, 99.999% de pureza), en un fotoreactor empleando 50 mg de fotocatalizador en atmósfera de nitrógeno a pH = 7 en agitación continua. Se analizaron los productos de la reacción en un cromatógrafo de gases GC 2014 partiendo de la hora 0 y después cada hora, siendo la primera hora la fotólisis (reacción sin emplear catalizador, solo luz UV) y a partir de las siguientes hasta la 6.<sup>a</sup> h con irradiación de luz UV de 254 nm empleando una lámpara tipo pen de 45 W y catalizador. En la Figura 16 se muestra el reactor usado que es del tipo radial ya que la fuente de luz se coloca en el centro por medio de un tubo de cuarzo y lo rodea la solución con el fotocatalizador en suspensión, el sistema permanece sellado y conectado al cromatógrafo. La presión del gas en el reactor se mantuvo en promedio a 13 psi, además el control de temperatura fue por medio de un recirculador seleccionado a 25° C.



Figura 16. Sistema para la evaluación fotocatalítica.

### 5.6 Evaluación fotocatalítica de la producción de hidrocarburos de cadena corta

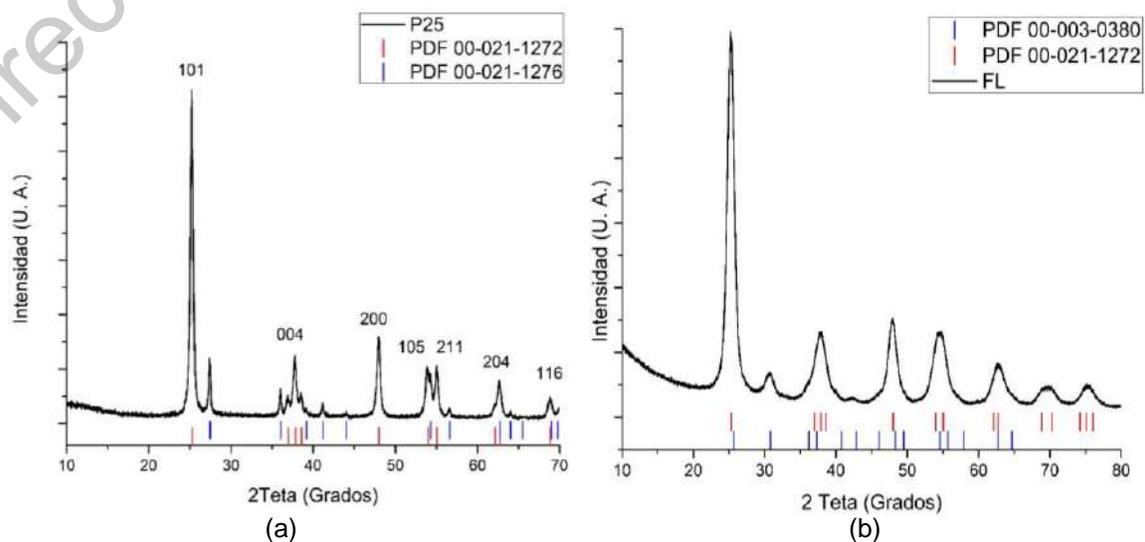
Estos experimentos fueron similares a los realizados en la producción de hidrógeno. En el presente caso la proporción de agua y la molécula de sacrificio, metanol, fue de 1:0.025 respectivamente con la finalidad de que la participación del metanol fuese la mínima en la producción de HCC (hidrocarburos de cadena corta).

Se continuó con la misma cantidad de fotocatalizador, 50 mg, empleando la siguiente metodología para adicionar el CO<sub>2</sub>. Primeramente, se extrae el oxígeno disuelto de la solución agua-metanol por medio de burbujeo de N<sub>2</sub> y se registra el pH = 7, luego se hace burbujear el CO<sub>2</sub> de tal manera que se disuelvan en promedio 3.5 mL en la solución, esto cambia el pH a 5. Entonces se agrega el fotocatalizador y se introduce el N<sub>2</sub> al reactor hasta obtener la presión de 13 psi y se inicia la reacción. La primera hora de reacción se lleva a cabo solo con luz UV (fotólisis) y las posteriores con luz y catalizador. Se toman muestras desde la hora cero y se sigue muestreando la reacción cada hora, durante 6h. En todo momento la solución permaneció en agitación a temperatura constante de 25° C de igual manera en los experimentos llevados a cabo a 50° C.

## 6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los resultados obtenidos de la caracterización fueron los siguientes: en el caso de los espectros de difracción DRX se observan en la Figura 17, los difractogramas de las referencias de  $\text{TiO}_2$ , siendo P25, FL y RE respectivamente. Las referencias P25, FL y RE (Figs. 17a, 17b y 17c) se compararon con tarjetas cristalográficas del Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD), PDF 021-1272, PDF 021-1276 y PDF 003-0380 correspondientes a anatasa, rutilo y brookita de  $\text{TiO}_2$ , respectivamente. El P25 tiene una proporción de 87.5% de fase anatasa y 12.5% de fase rutilo, esto se puede verificar por la presencia de cinco picos correspondientes a la fase rutilo en la muestra (Nanoshel, 2019). Los difractogramas de  $\text{TiO}_2$  sintetizado (Fig. 17b y 17c) muestran picos característicos correspondientes a las fases anatasa y brookita. En el difractograma de la Fig. (17d) se observa la reflexión del plano principal del OG en el ángulo  $2\theta = 11^\circ$  correspondiente al plano (001) (Minitha et al., 2017).



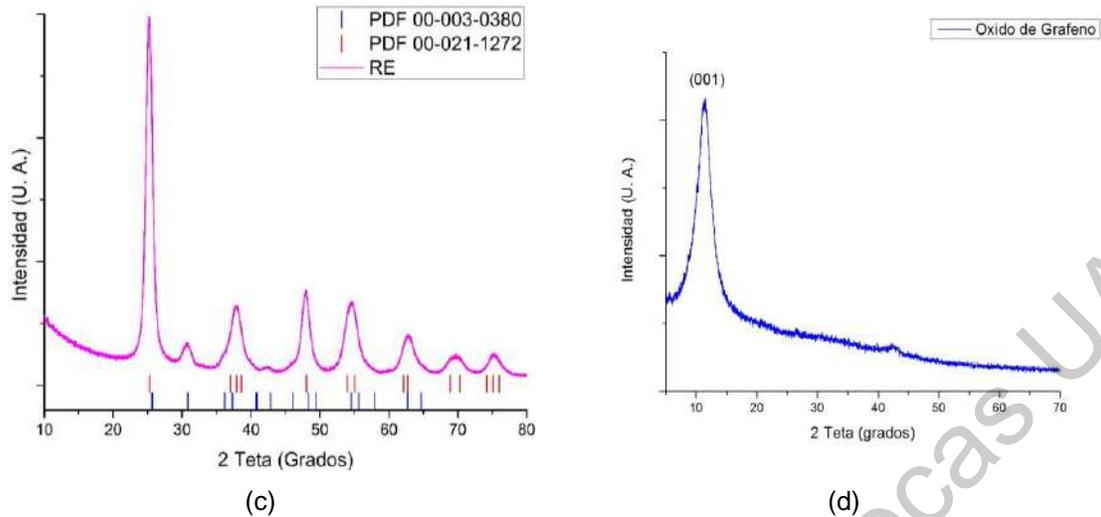


Figura 17. Espectros de difracción de Rayos X de las referencias de  $\text{TiO}_2$ . (a) P25, (b) FL, (c) RE y (d) OG.

Para los compositos P25 – OGx, FL – OGx y RE – OGx se pueden observar sus espectros de difracción en la Figura 18, los cuales a pesar de la impregnación de OG permanecen los picos característicos de las fases anatasa, rutilo y brookita para todas las muestras. Por otro lado, el pico principal de  $\text{TiO}_2$  (101) de la fase anatasa (Figs. 18a – 18c) está presente en todas las muestras de fotocatalizadores porque la proporción para  $\text{TiO}_2$  es mayor que la de OG. Además (Figs. 18a – 18c) la intensidad de los picos de difracción se atenuó ligeramente, esto debido a la presencia de OG; al mismo tiempo por la presencia de OG, los picos se ensanchan ligeramente en todas las muestras, esto indicaría que se modificó el tamaño del cristal del  $\text{TiO}_2$  comparado con las referencias. La Figura 18a corresponde a los compositos P25 – OG, FL – OG y RE – OG al 0.5%. La Figura 18b son los DRX de los compositos P25 – OG, FL – OG y RE – OG al 2%. Por último, la Figura 18c corresponde a los espectros de difracción de los compuestos P25 – OG, FL – OG y RE – OG al 4%.

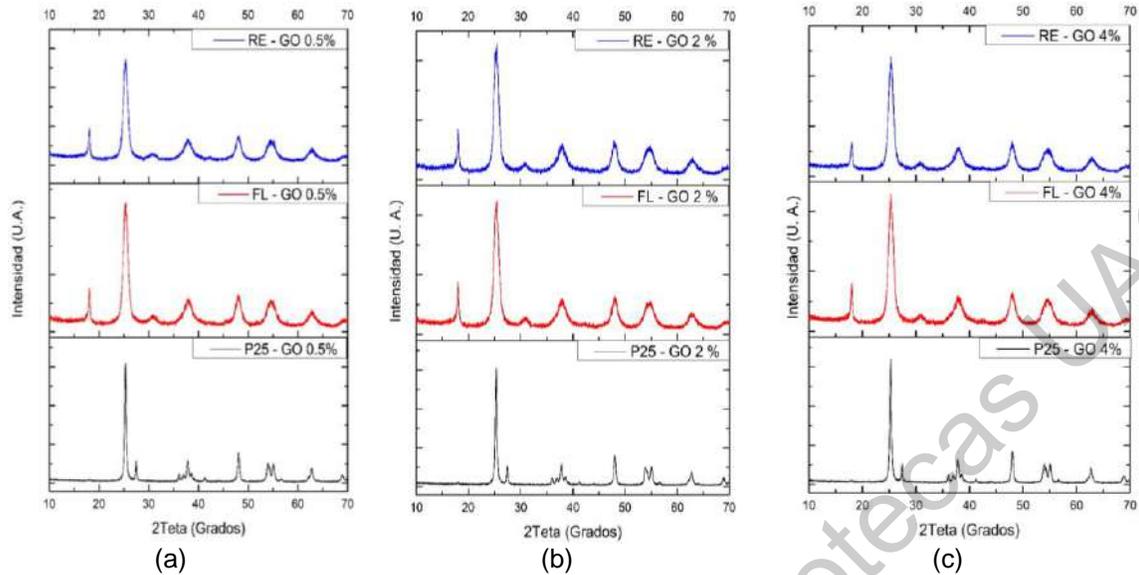


Figura 18. Espectros de difracción de Rayos X de los compuestos  $\text{TiO}_2 - \text{OG}_x$ . (a) compositos con 0.5% de OG, (b) compositos con 2% de OG y (c) compositos con 4% de OG:

### 6.3 Refinamiento Rietveld

El método de refinamiento Rietveld se realizó con la finalidad de medir las estructuras cristalinas utilizando el enfoque de parámetros fundamentales durante los refinamientos, tal como se implementa en el código TOPAS, versión 4.2. La Tabla 3, muestra los resultados del refinamiento Rietveld para las referencias de  $\text{TiO}_2$  y los compositos  $\text{TiO}_2 - \text{OG}_x$ .

Tabla 3. Resultado del refinamiento Rietveld para referencias de  $\text{TiO}_2$  y compositos  $\text{TiO}_2 - \text{OG}_x$ .

Muestra	Anatasa				Brookita				
	Parámetros de celda [Å]		T. cristal (nm)	Concentración relativa wt (%)	Parámetros de celda [Å]			T. cristal (nm)	Concentración relativa wt (%)
	a	c			a	b	c		
P25	3.7848 (1)	9.5044 (3)	31.9 (2)	87.5(2)	*	*	*	*	*
FL	0.37884 (5)	0.94753 (15)	11.6 (1)	77.2(4)	0.91758 (107)	0.54654 (61)	0.51785 (48)	11.0 (7)	22.8 (4)
RE	0.37874 (5)	0.94735 (14)	12.0 (1)	76.5(4)	0.91984 (141)	0.54501 (78)	0.51746 (64)	12.3 (8)	23.5 (4)
P25-OG-2%	3.7843 (1)	9.5035(3)	31.8 (2)	87.6(5)	*	*	*	*	*

P25-OG-4%	3.78452 (9)	9.5038(3)	30.8 (2)	87.4(4)	*	*	*	*	*
FL-OG-2%	3.7879 (5)	9.4653 (17)	11.3 (2)	75.6 (8)	9.154 (12)	5.454 (7)	5.174 (4)	10.1 (7)	24.4 (8)
FL-OG-4%	3.7888 (5)	9.4724 (16)	10.9 (2)	76.2(6)	9.190 (11)	5.462(6)	5.183 (5)	9.5 (6)	23.8 (6)
RE-OG-2%	3.7874 (6)	9.4667 (19)	11.5 (2)	77.2(8)	9.156 (15)	5.456(8)	5.176 (6)	12.7 (1.5)	22.8 (8)
RE-OG-4%	3.7894 (6)	9.4685 (20)	11.6 (2)	76.8(6)	9.174 (20)	5.461 (12)	5.180 (9)	12.1 (1.1)	23.2 (6)

Rutilo					
Muestra	Parámetros de celda [Å]		T. cristal (nm)	Concentración relativa wt (%)	R <sub>wp</sub> (%)
	A	c			
P25	4.5932(2)	2.9577(2)	45.6(7)	12.5(1)	6.92
P25-OG-2%	4.5923(2)	2.9577(2)	46.3(7)	12.4(1)	7.48
P25-OG-4%	4.5926(2)	2.9577(2)	45.3(7)	12.6(1)	5.92
FL-OG-2%	*	*	*	*	6.40
FL-OG-4%	*	*	*	*	6.21
RE-OG-2%	*	*	*	*	7.29
RE-OG-4%	*	*	*	*	8.66

De la Tabla 3 se puede observar para el P25 como ya se mencionó el porcentaje de la fase anatasa es del 87.5% y rutilo 12.5%; el tamaño de cristal aproximado para anatasa es 31.9 nm y para rutilo de 45.6 nm. El tamaño de cristal para los compuestos P25 – OG 2 y 4% son aproximadamente iguales al de la referencia. Mientras que para los TiO<sub>2</sub> sintetizados la mezcla de fases es de aproximadamente 77% anatasa y 23% brookita, no hay presencia de fase rutilo. Los tamaños de cristal de la fase anatasa y brookita es aproximadamente 12 nm. Además, para los

compositos FL – OGx y RE – OGx los tamaños de cristal cambian un poco ya que para la fase anatasa es de 11 nm y brookita están entre 9.5 y 12.7 nm. No se aplicó refinamiento Rietveld a los compositos de TiO<sub>2</sub> – OG 0.5% ya que este fotocatalizador no presentó buena evaluación fotocatalítica.

#### 6.4 Raman

En la Figura 19 se muestran los espectros Raman de las referencias de TiO<sub>2</sub> (P25, RE y FL). La Figura 20a corresponde al P25 en la que se observan las bandas correspondientes a anatasa y algunos de rutilo, estos últimos se observan débilmente debido a la relación. En la Figura 19b, del FL y RE se muestran las principales bandas para la fase anatasa (144, 196, 398, 516 y 633), así como los de la fase brookita (243, 290, 322 y 363); esto corrobora lo que se encontró en los difractogramas de estos mismos materiales (Allen et al., 2018). Mientras que la Figura 20c, correspondiente a OG, muestra modos vibracionales de bandas D a 1358 cm<sup>-1</sup>, G a 1580 cm<sup>-1</sup>, 2D a 2672 cm<sup>-1</sup> y D + G a 2945 cm<sup>-1</sup> (Dubey et al., 2014; Zhang et al., 2017); respecto a estas últimas bandas (2D y D + G), la forma que tienen se asemeja a una colina que indica la posible presencia de OG. La banda G proporciona información sobre la vibración de los átomos de carbono sp<sup>2</sup> y, por otro lado, la banda D implica la presencia de defectos sp<sup>3</sup> (Lu et al., 2009; Dresselhaus et al., 2010). La relación de intensidades entre la banda D y la banda G ( $I_D/I_G$ ) proporciona información sobre la presencia de anomalías del tipo OG o de óxido de grafeno reducido (rOG), lo que indica defectos asociados con vacancias, límites de grano y carbono amorfo (Naumov et al., 2013). Por otro lado, esta relación de intensidades, cuando es aproximadamente 1, indica la presencia de rOG (Dubey et al., 2014); para esta relación, el resultado de  $I_D/I_G = 0.77$ , indicando que no hay presencia de rOG.

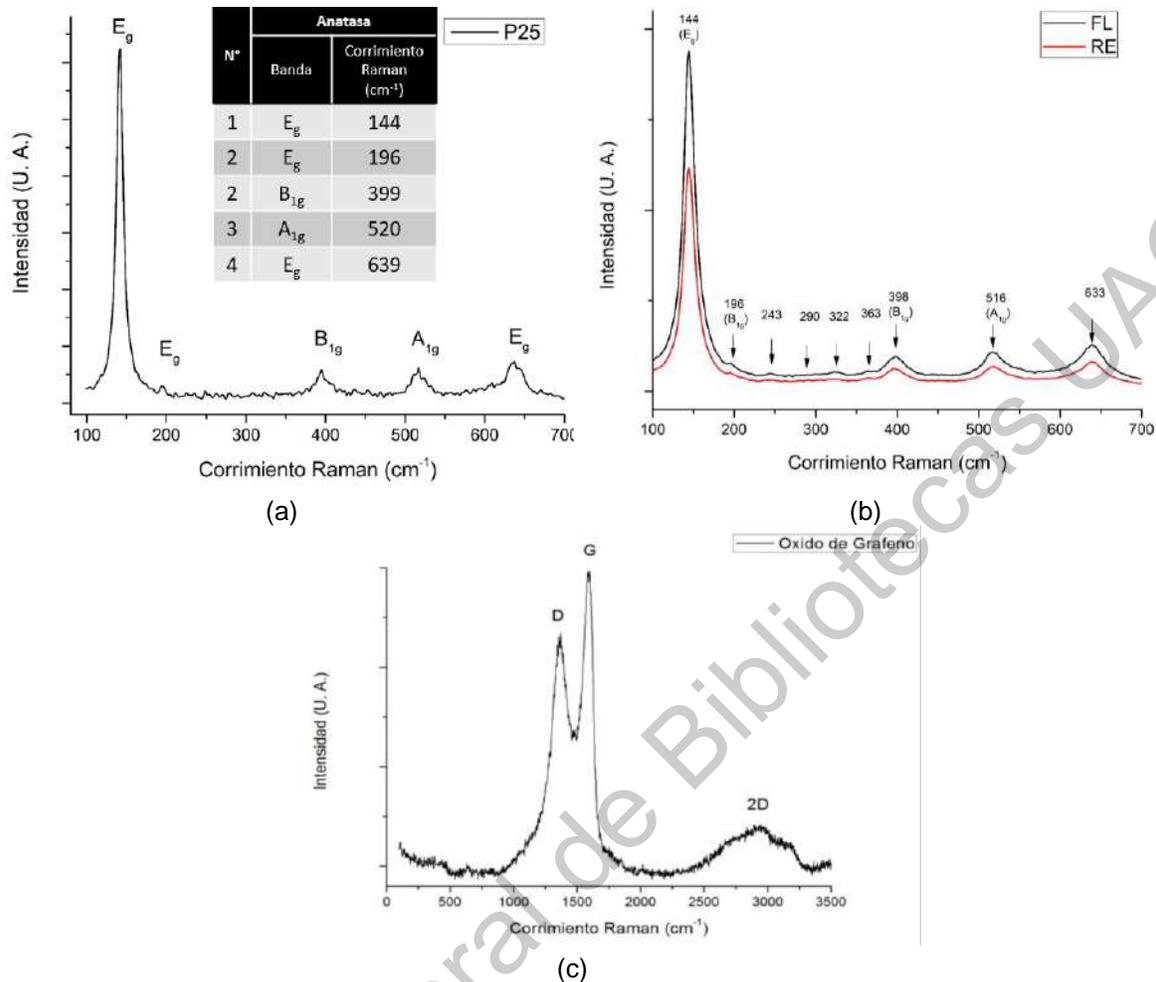


Figura 19. Espectros Raman de las referencias TiO<sub>2</sub>, (a) P25, (b) FL y RE, (c) OG.

En la Figura 19 se observan las bandas correspondientes a TiO<sub>2</sub> en las fases anatasa y brookita entre 100 y 750 cm<sup>-1</sup>, mientras que la Figura 20 corresponde a los espectros Raman de los compuestos P25 – OG<sub>x</sub>, FL – OG<sub>x</sub> y RE – OG<sub>x</sub> (donde "x" es 0.5, 2 y 4%). En el rango entre 1000 y 3100 cm<sup>-1</sup> se encuentran las bandas del OG. Estas bandas corresponden a las bandas D y G, la relación de intensidades para los compuestos se muestra en la Tabla 4, todos aquellos cuya relación de intensidad ( $I_D/I_G$ ) es aproximadamente 1, es probable que tengan rOG. Algunos trabajos han demostrado que rOG beneficia el proceso de división del agua (Dubey et al., 2014). En la Figura 21, se observan los espectros Raman de los compositos agrupados por adición de OG, en ellas se observan las bandas características del OG entre 1000 y 3100 cm<sup>-1</sup>, se aprecian las bandas D, G, 2D y D+G en este intervalo del corrimiento Raman. La Figura 20a, 20b y 20c corresponden a los espectros Raman de los compositos con adición al 0.5%, 2% y 4%, respectivamente con todos los TiO<sub>2</sub> (P25, FL y RE).

La Figura 21 muestra los mismos espectros Raman de los compuestos, pero ampliados (en el Corrimiento Raman entre 2250 a 3100  $\text{cm}^{-1}$ ) para facilitar la observación de las bandas 2D y D + G, las cuales se observan bien definidas, lo que corrobora la presencia de OG o rOG en las muestras.

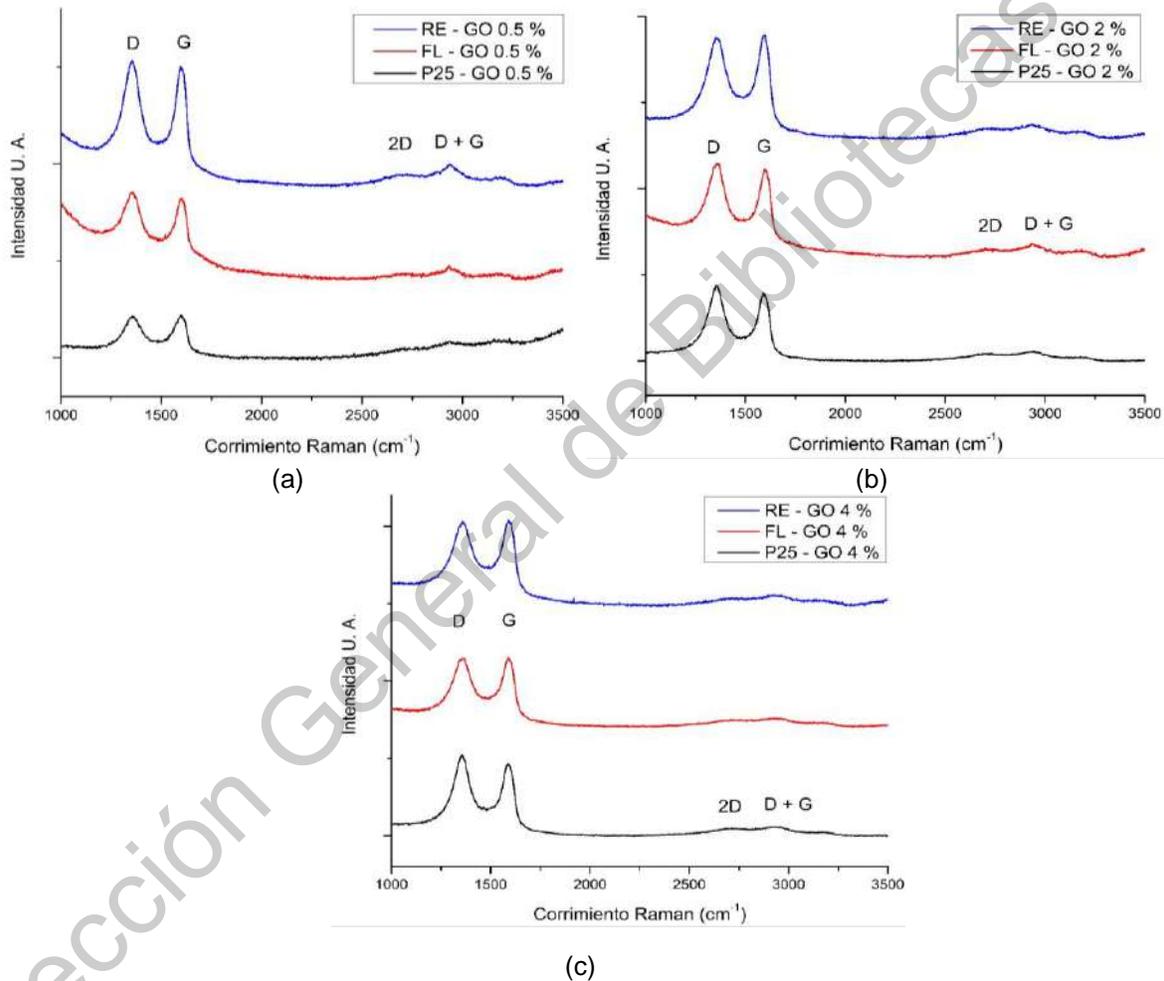


Figura 20. Espectros Raman de los composites  $\text{TiO}_2$  - GO<sub>x</sub>, (a) composites al 0.5% OG, (b) composites al 2% OG y (c) composites al 4% OG:

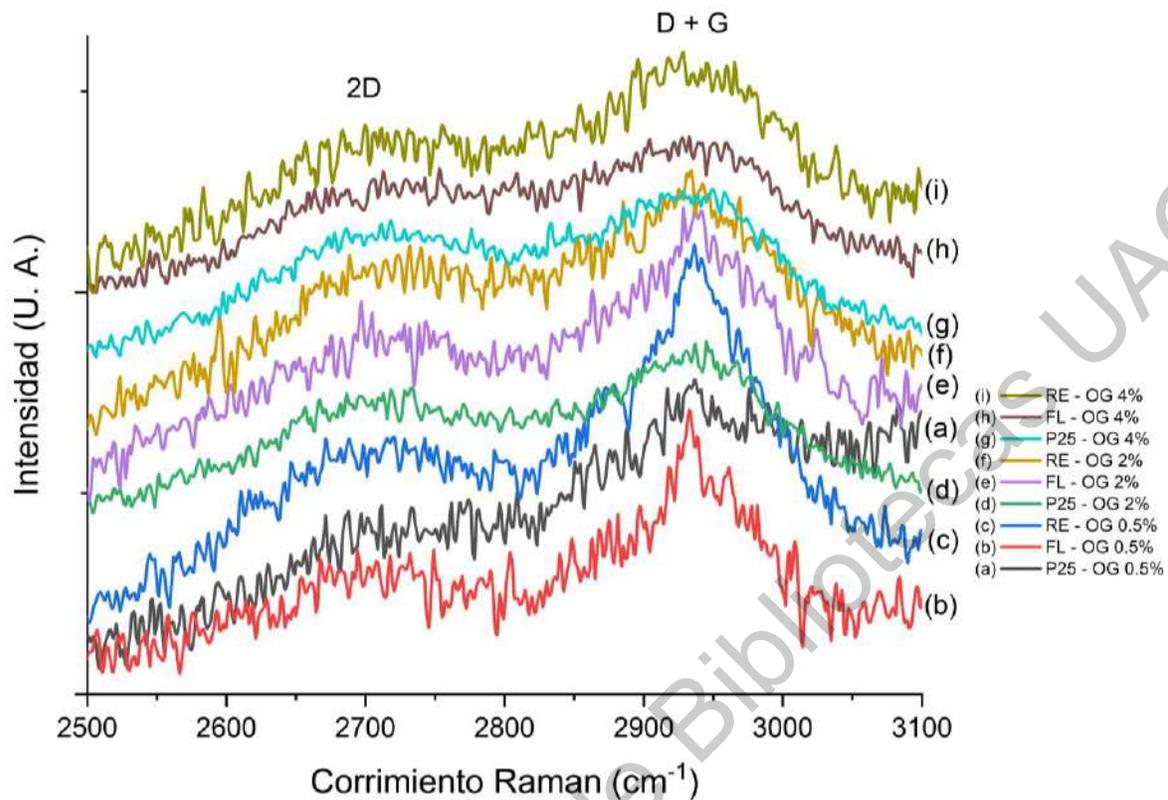


Figura 21. Espectro Raman ampliado de los composites  $\text{TiO}_2 - \text{GO}_x$ .

Tabla 4. Relación de intensidades de las bandas G y D de los composites  $\text{TiO}_2 - \text{GO}_x$ .

Material	Relación de intensidades $I_D/I_G$
P25 - GO 0.5%	0.96
P25 - GO 2%	1.11
P25 - GO 4%	1.12
FL - GO 0.5%	1.08
FL - GO 2%	1.06
FL - GO 4%	0.98
RE - GO 0.5%	1.05
RE - GO 2%	0.97
RE - GO 4%	0.98

## 6.5 Espectros FTIR

Los espectros de FTIR de la Figura 22 corresponden a referencias y compuestos P25 - OGx, FL - OGx y RE - OGx en todos los porcentajes de OG (0.5, 2 y 4%). El espectro IR de OG, que muestra los modos de vibracionales correspondientes a los grupos funcionales de carbono: hidroxilo entre 600 y 836  $\text{cm}^{-1}$ , epoxi a 1060  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup>, alquinos a  $1620\text{ cm}^{-1}$ , carbonilos a  $1720\text{ cm}^{-1}$  e hidroxilo entre  $3000$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  (Yadav and Kim, 2016; Zhang et al., 2017). Las Figuras 22b - 22d muestran espectros FTIR de P25, FL y RE, se observan los modos vibracionales de enlace Ti-O entre  $500$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  característicos de  $\text{TiO}_2$ , así como el modo vibratorio de OH entre  $3000$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$  (Zhang et al., 2017). Las Figuras 22e – 22m corresponden a los espectros de los compuestos P25 – OGx, FL – OGx y RE – OGx. El modo vibracional de Ti-O fue similar en todos los compuestos, así como los modos vibracionales del OG, pero en algunos de ellos se observó que la intensidad de estos modos se había atenuado (principalmente el grupo carbonilo). La disminución en la intensidad de los grupos funcionales de carbono se debe al proceso de impregnación que involucra calor y luz UV. Esta disminución en las intensidades indica que OG se ha reducido a rOG (Zhang et al., 2017), debido a la disminución de los grupos carbonilo y carboxilo

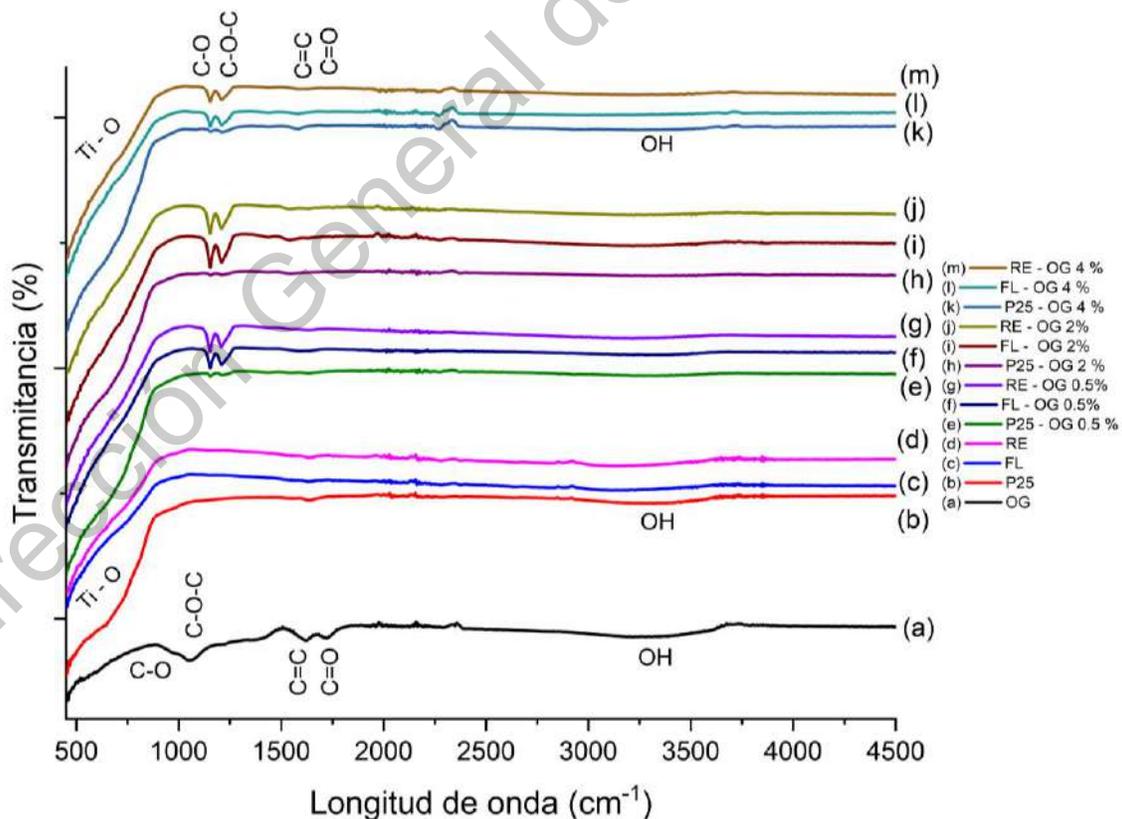
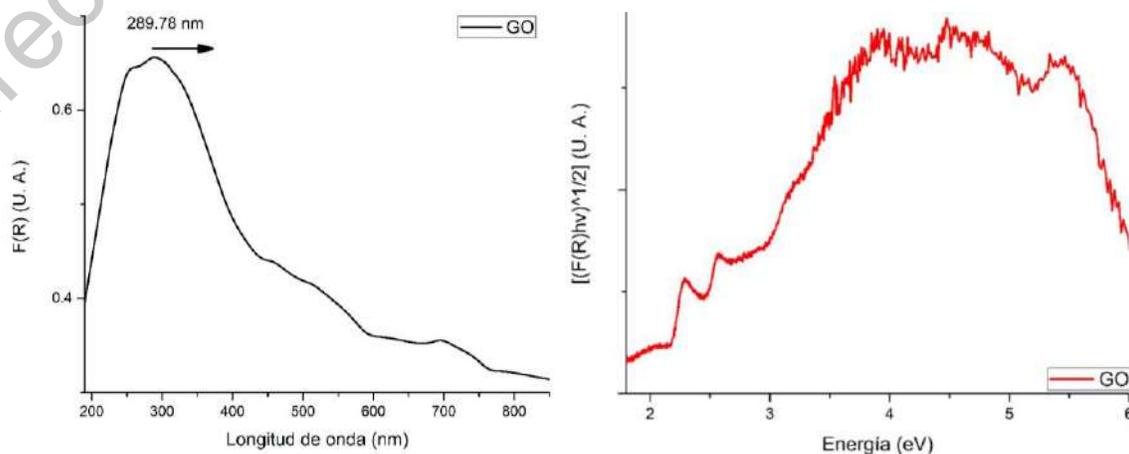
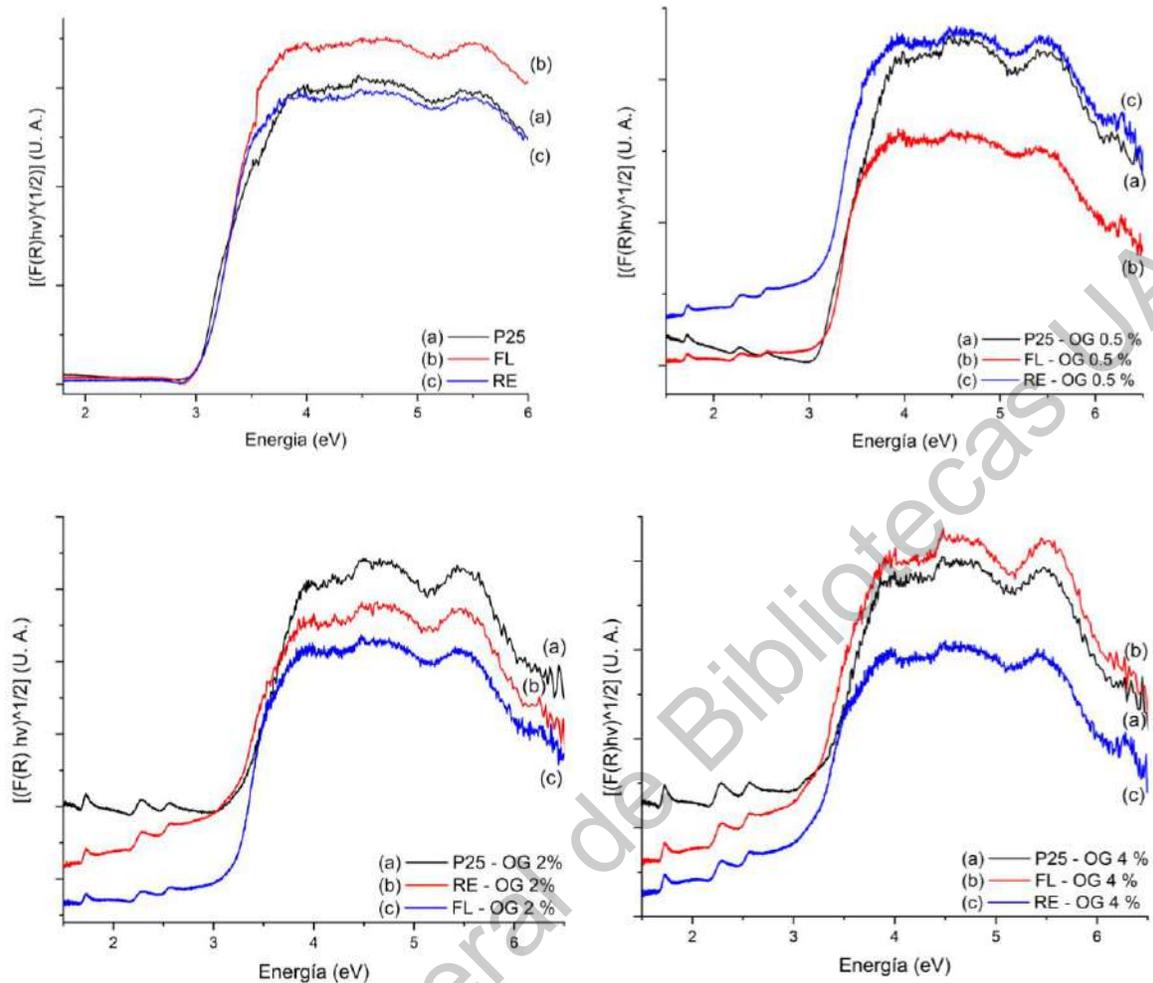


Figura 22. Espectros de FTIR de referencias y compositos.

## 6.6 Espectros Uv - vis

La Figura 24 muestra espectros de Reflectancia Difusa UV-vis (DRS) de referencias y compuestos P25 – GOx, FL - GOx y RE – GOx con diferente contenido de GO (0,5, 2 y 4%). La Figura 23a corresponde al espectro DRS de OG donde se observa un pico a aproximadamente 235 nm correspondiente a OG y 289 nm correspondiente a rGO (Minitha et al., 2017). El material de referencia es una mezcla de GO y rGO, esto no es evidente en DRS o Raman porque la proporción de rGO es pequeña en comparación con GO. Las Figuras 23c – 23f, corresponden a espectros usando la teoría de Kubelka-Munk modificada  $[(F(R)h\nu)^{1/2} \text{ vs } h\nu]$  de estos, se obtiene el  $E_g$  de cada material, que se muestran en la Tabla 5. De esta Tabla 5 se puede ver que las referencias tienen valores de  $E_g$  en el rango de 3.05 a 2.95 eV, esto puede deberse a la mezcla de las fases en cada uno de los materiales de referencia en comparación con los resultados reportados previamente (Xiang et al., 2011; Di Paola et al., 2013). El DRS de los compuestos (P25 – GOx) presentó  $E_g$  entre 3.19 a 3.04 eV, los materiales FL (FL –GOx) presentaron  $E_g$  entre 3.12 y 2.92 eV, por último, los materiales RE (RE – GOx) se aproximó un  $E_g$  entre 3.06 y 2.96 eV. Los materiales sintetizados por Sol-Gel fueron aquellos a los cuales el  $E_g$  se modificó mayormente, cruzando a la región visible de la luz con los valores  $E_g$  en el rango de 2.92 y 2.98 eV, la razón se debe a la adición de GO a  $\text{TiO}_2$ . El FL - GO 2% es el mayor cambio de  $E_g$  presentado a la región visible (2.92 eV), seguido por el RE – OG 2% y RE – OG 4% con 2.97 eV.





Figuras 23. Espectros DRS de referencias y compositos.

### 6.7 Áreas de superficie BET

En la Tabla 5, se pueden observar las áreas de superficie BET para todos los materiales. La referencia P25 tiene un área de  $53 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , mientras que los fotocatalizadores preparados por sol-gel tienen mayor área, FL tienen área de  $128 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y RE de  $117 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ; se observa que el área de los materiales sintetizados llega a ser más del doble que la referencia P25. Entonces, el método de preparación influye en el área específica. Mientras que al impregnar al OG con  $\text{TiO}_2$ , tiene dos efectos, el primero es que el área de superficie disminuye aproximadamente a la mitad en el caso de (P25 – GO 0.5%, FL – GO 0.5% y RE – OG 0.5%). El segundo es que por encima del 2% de OG (P25 – OG, FL – GO y RE – OG 2% y 4%), el área superficial aumenta ligeramente en comparación con el valor del área superficial de referencia (P25, FL y RE). El primer efecto se debe al hecho de que OG son hojas que probablemente se enrollaron, lo que causa que el área

disminuya, esto solo sucedió en materiales con un bajo porcentaje (0.5%). Efecto opuesto se observó para el segundo fenómeno (2 y 4% por ciento de OG) donde hubo un ligero aumento por arriba del valor de la referencia esto debido a una mejor unión entre ambos materiales (TiO<sub>2</sub> y OG) (Cheng et al., 2011; Faraldos and Bahamonde, 2017).

Tabla 5. Valores de áreas específicas BET, volumen de poro, tamaño de poro y E<sub>g</sub> de las referencias y compuestos.

Material	Área BET (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de poro (nm)	Vol. De poro (cm <sup>3</sup> /g)	E <sub>g</sub> <sup>1</sup> (eV)	Tamaño de cristal <sup>2,3,4</sup> (nm)
<b>P25</b>	53	15.19	0.013	2.95	30 ± 5 <sup>2</sup>
<b>FL</b>	127.74	8.01	0.052	3.05	12 ± 4.3 <sup>2</sup>
<b>RE</b>	117.55	8.62	0.044	3.00	10 ± 3.7 <sup>2</sup>
<b>OG</b>	34.92	12.53	0.006	2.32	-
<b>P25 – OG 0.5 %</b>	26.01	12.78	0.007	3.04	39.5 <sup>4</sup>
<b>P25 – OG 2 %</b>	59.11	15.23	0.0149	3.19	20 ± 12.9 <sup>2</sup>
<b>P25 – OG 4 %</b>	61.25	15.35	0.0153	3.15	20 ± 15.8 <sup>2</sup>
<b>FL – OG 0.5 %</b>	74.37	7.67	0.037	3.12	7.33 <sup>4</sup>
<b>FL – OG 2 %</b>	100.43	7.66	0.029	2.92	12 ± 3.7 <sup>2</sup>
<b>FL – OG 4 %</b>	107.44	7.64	0.033	2.98	10 ± 2.6
<b>RE – OG 0.5 %</b>	93.02	7.8	0.041	3.06	7.43 <sup>4</sup>
<b>RE – OG 2 %</b>	112.72	7.89	0.045	2.97	12 ± 3.2 <sup>2</sup>
<b>RE – OG 4 %</b>	103.38	7.81	0.043	2.97	8 ± 3.2 <sup>2</sup>

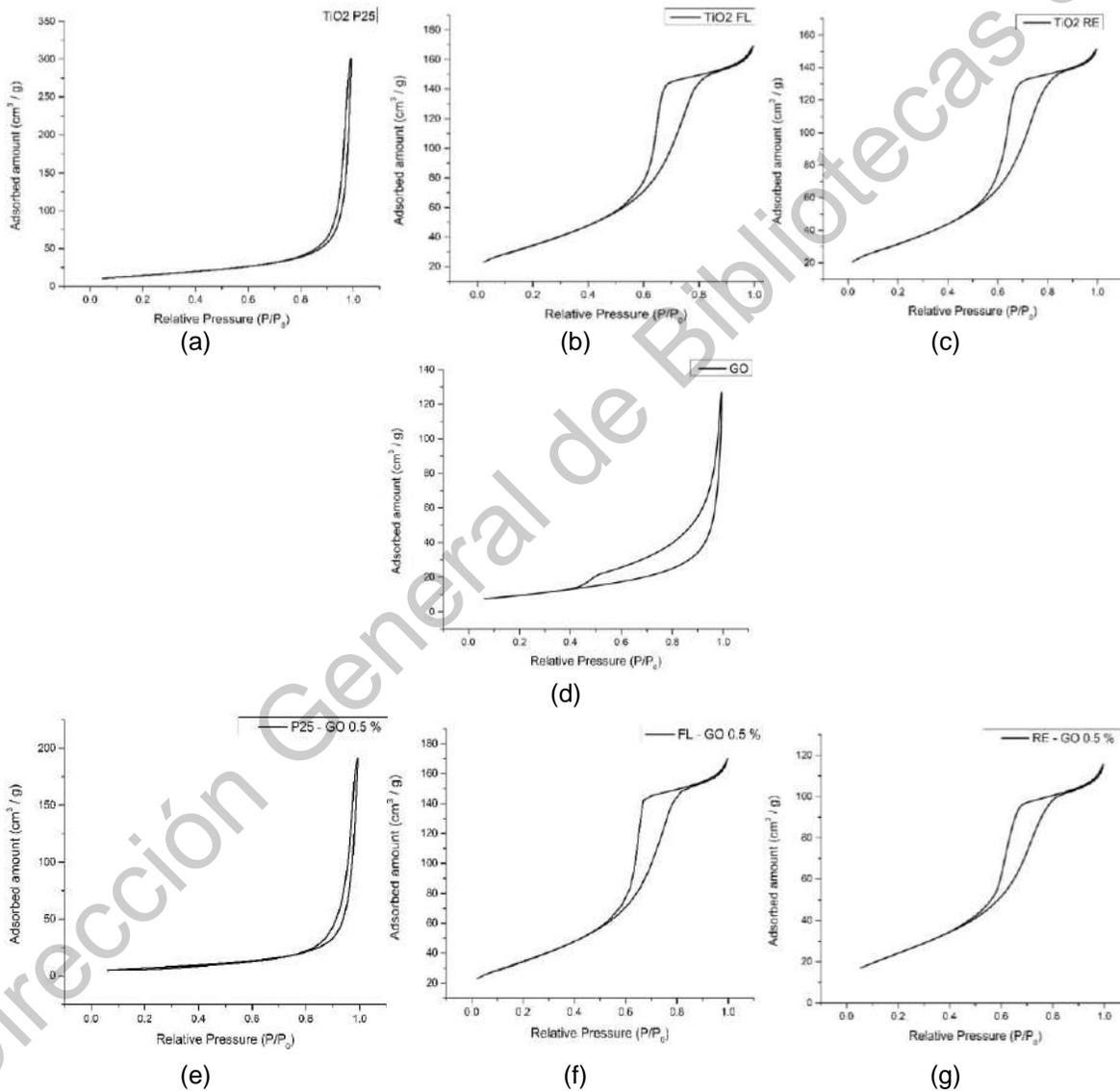
<sup>1</sup>E<sub>g</sub> usando la transformada de Kubelka-Munk.

<sup>2</sup>Determinado por TEM.

<sup>3</sup>Determinado por Debye-Scherrer

Las isotermas BET (Figura 24) mostraron que todos los materiales presentaban isoterma Tipo IV para referencias y compuestos. Esto indica que se tienen materiales mesoporosos, es decir, con tamaños de poro entre 2 y 50 nm (Tabla 5). Sin embargo, los ciclos de histéresis son diferentes, ya que el P25 tiene un ciclo tipo H3 y los materiales sintetizados (FL y RE) tienen un ciclo de histéresis tipo H1. La diferencia en los ciclos de histéresis se debe a la diferencia entre los tamaños de poro de los materiales con P25 y los sintetizados (FL y RE). Los materiales con P25 tienen tamaños de poro más grandes en comparación con los sintetizados. La adición de GO al TiO<sub>2</sub> no modificó los ciclos de histéresis, ni el tipo de isoterma. Por otro lado, para el óxido de grafeno puro, el área superficial fue de 35 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, con

isoterma tipo IV y un ciclo de histéresis H3 (Xiang et al., 2011). Las isotermas de la Figuras 24 corresponden como sigue: referencias (a) P25, (b) FL, (c) RE y (d) OG. Las siguientes isotermas corresponden a los compositos en el siguiente orden: (e) P25 – OG 0.5%, (f) FL – OG 0.5%, (g) RE – OG 0.5%, (h) P25 – OG 2%, (i) FL – OG 2%, (j) RE – OG 2%, (k) P25 – OG 4%, (l) FL – OG 4% y (m) RE – OG 4%.



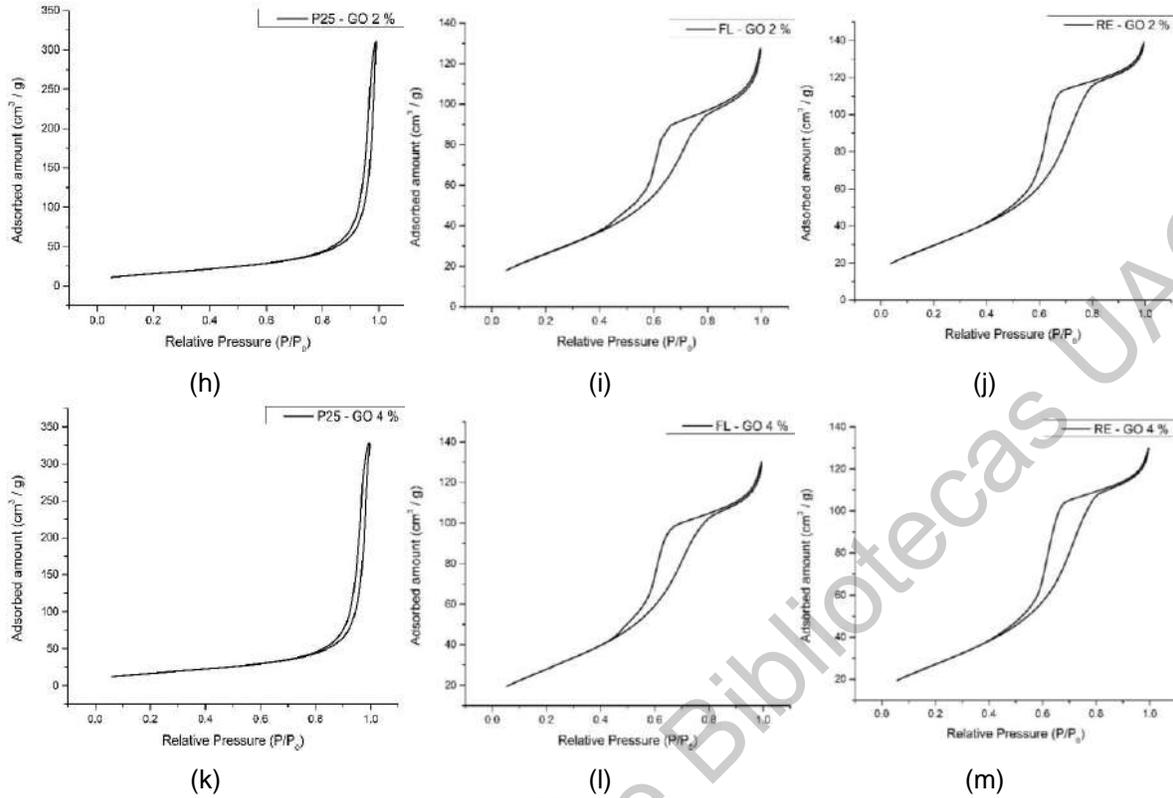


Figura 24. Isotermas BET de referencias y compuestos.

La Figura 25, muestra la distribución de tamaño de poro para las referencias y los compuestos. Prácticamente todas estas distribuciones son del tipo mono modal, esto quiere decir que la distribución de poros es de un solo tipo debido a que la mayor proporción de fase (anatasa) domina sobre las otras fases (brookita y rutilo) y sus tamaños de poro. Sin embargo, solo se mostraron algunos materiales bimodales los cuales son, las referencias FL, RE, compuesto FL – GO 2%, esto se debe a la mezcla de fases y que en la muestra había diferentes tamaños de poro, lo suficientes para que fuesen detectados por el equipo. Las distribuciones de tamaño de poro de la Figuras 25 corresponden como sigue: referencias (a) P25, (b) FL, (c) RE y (d) OG. Las siguientes distribuciones de tamaño de poro corresponden a los compositos en el siguiente orden: (e) P25 – OG 0.5%, (f) FL – OG 0.5%, (g) RE – OG 0.5%, (h) P25 – OG 2%, (i) FL – OG 2%, (j) RE – OG 2%, (k) P25 – OG 4%, (l) FL – OG 4% y (m) RE – OG 4%.

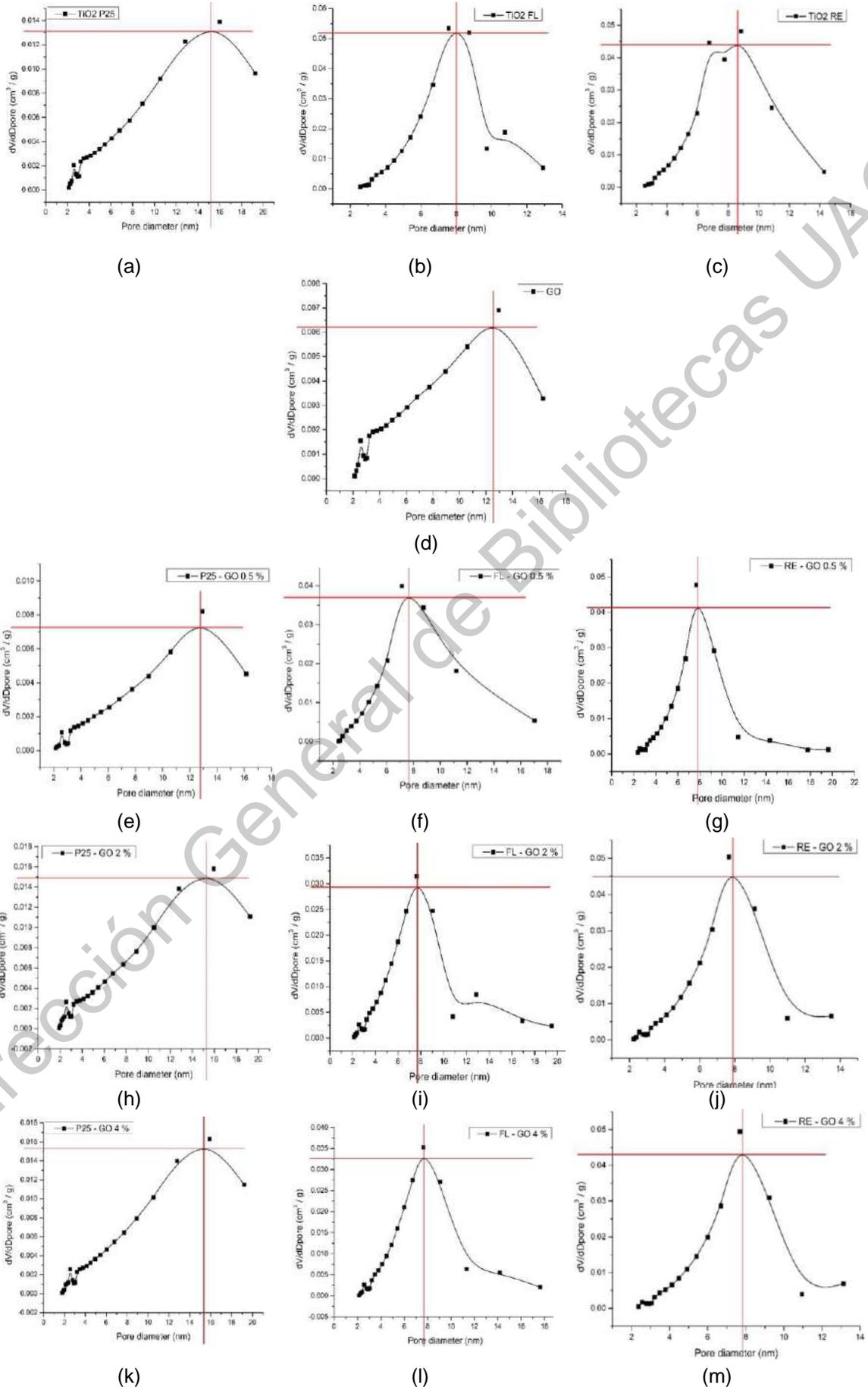


Figura 25. Distribución de tamaño de poro de referencias y composites.

## 6.8 Análisis Termogravimétrico

En el caso de los resultados de TGA (Figura 26), las Figuras 26a y 26b muestran los análisis termogravimétricos de P25, FL y RE, que prácticamente no tienen pérdida de peso con respecto a la temperatura, es decir, son estables en todo el rango de medición (25–900° C) (Cheng et al., 2011; Shakir et al., 2014). Haciendo la comparación de las pérdidas de peso con la temperatura muestran el siguiente comportamiento: de 25 a 100° C, el P25 pierde un 0.7%, mientras que FL y RE pierden en promedio 2.8%, esta pérdida debido a la humedad fisisorbida. Posteriormente entre 100 y 900° C, P25 pierde 1.7%; los materiales sintetizados FL y RE pierden aproximadamente 4.6%. Las Figuras 26c – 26e muestran los TGA de los compuestos P25 – OGx, FL - OGx y RE – OGx con respecto a P25, FL y RE que generalmente son estables por debajo de 400° C, sin embargo, se observa una pérdida de peso muy pronunciada, aproximadamente a 525° C; esto se debe a la presencia de OG, además, indica que la unión entre TiO<sub>2</sub> y OG es fuerte ya que las características térmicas de ambos materiales se combinan. Las pérdidas de peso con respecto a la temperatura de los compositos presentan el siguiente comportamiento. Para P25 – GOx (Figura 26c) de 25 a 100° C pierden máximo 0.9% y de 100 a 900° C, pierden hasta el 4.4%. Para FL – OGx (Figura 27d) de 25 a 100° C pierden máximo 2.7% y de 100 a 900° C la pérdida llega a ser de 24.4%. Por último, RE – OGx (Figura 26d) de 25 a 100° C pierden hasta 2% y de 100 a 900° C la pérdida máxima es de 22%. Estos materiales en comparación con GO tienen mayor estabilidad térmica. La Figura 26a muestra el resultado de TGA para GO que, entre 25 y 150° C, pierde 17%, luego se aprecia otra pérdida abrupta de peso entre 150 y 220° C de 87%, esta pérdida es inherente a los grupos funcionales de oxígeno, tales como los grupos carboxilo e hidroxilo (Figueiredo et al., 1999; Botas et al., 2012). Posteriormente, entre 220 y 900° C, se observa una pérdida de peso del 93%. En la Tabla 6 se resumen la relación de pérdidas de peso contra la temperatura de todos los materiales.

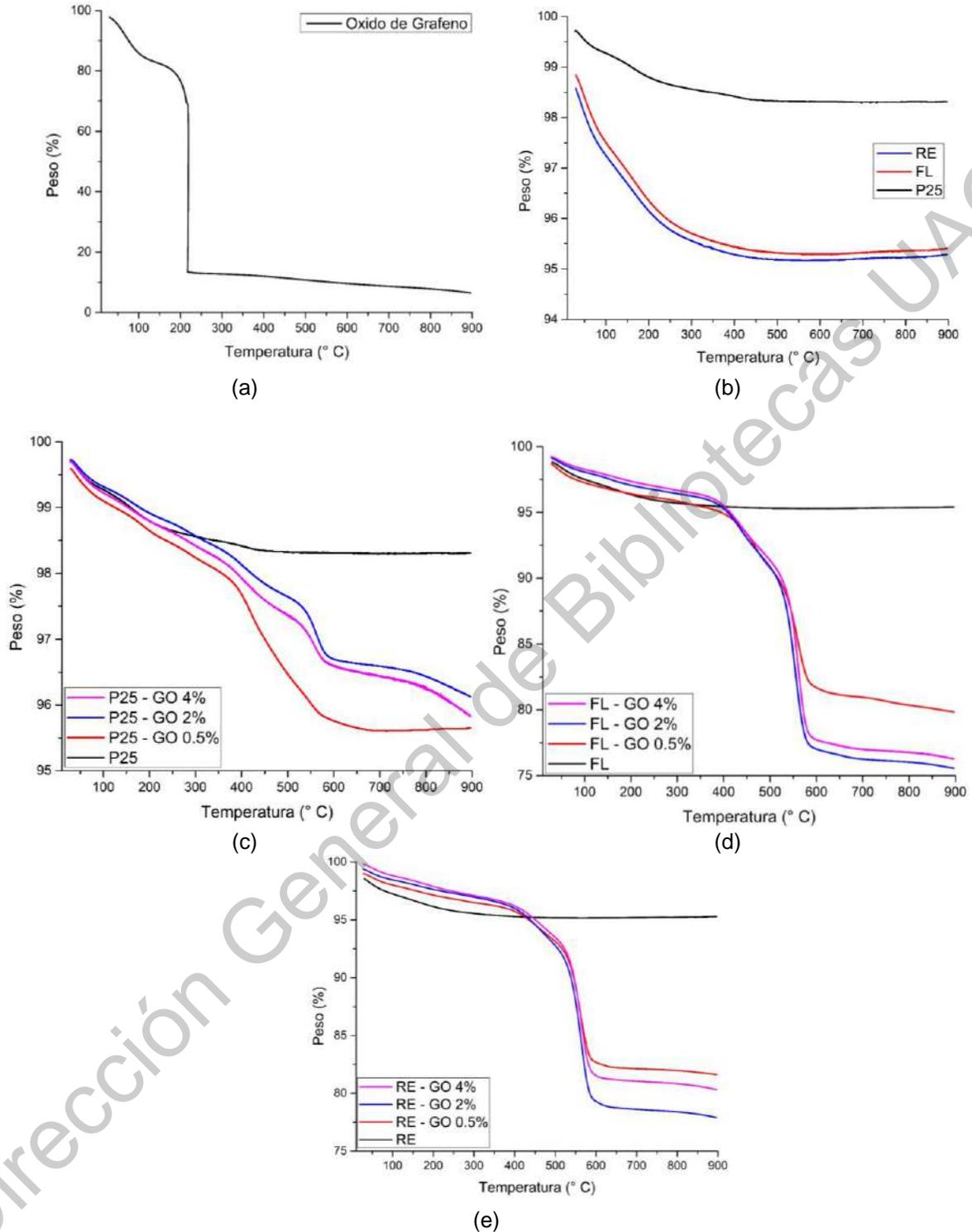


Figura 26. Análisis TGA de referencias y composites.

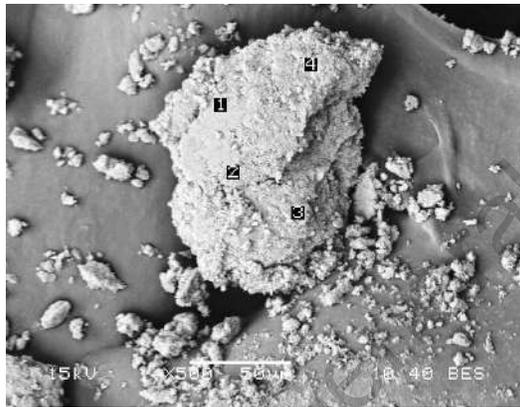
Tabla 6. Pérdida de peso respecto a la temperatura (TGA) de referencias y compositos.

Material	Pérdida de peso	Pérdida de peso	Pérdida de peso	Pérdida de peso
	25 – 100° C (%)	100 – 350° C (%)	400 – 550° C (%)	630 – 900° C (%)
P25	0.7	1.4		1.7
FL	2.5	4.3		4.6
RE	2.8	4.6		4.7
P25 – GO 0.5 %	0.9	1.7	4.1	4.4
P25 – GO 2 %	0.7	1.4	2.4	3.8
P25 – GO 4 %	0.8	1.6	2.7	4.2
FL – GO 0.5 %	2.7	4.6	10.8	20.1
FL – GO 2 %	1.9	4	11.3	24.4
FL – GO 4 %	1.7	3.7	10.3	23.7
RE – GO 0.5 %	2	3.8	16.8	18.3
RE – GO 2 %	1.5	3.4	17.8	22
RE – GO 4 %	1.2	3.2	2	19.7
Material	Pérdida de peso	Pérdida de peso	Pérdida de peso	Pérdida de peso
	25 – 150° C (%)	170 – 217° C (%)	217 – 220° C (%)	220 – 900° C (%)
GO	17.5	31	86.9	93.5

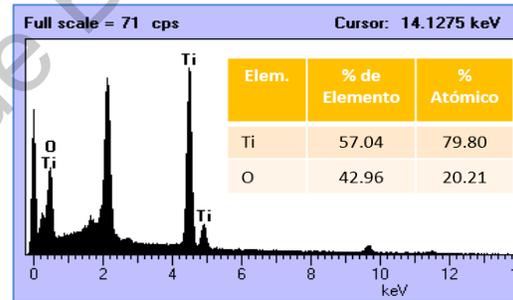
### 6.9 Microscopia SEM, TEM y HRTEM

La Figura 27 muestra micrografías por microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis EDS de materiales de referencia y compositos. La Figura 27g y 27h muestran la imagen SEM de GO donde se puede ver el empaquetado de las hojas de GO. La Figura 27a muestra la micrografía P25 donde se observan grupos no homogéneos de cristales, mientras en el FL (Figura 27c) se observan grupos más

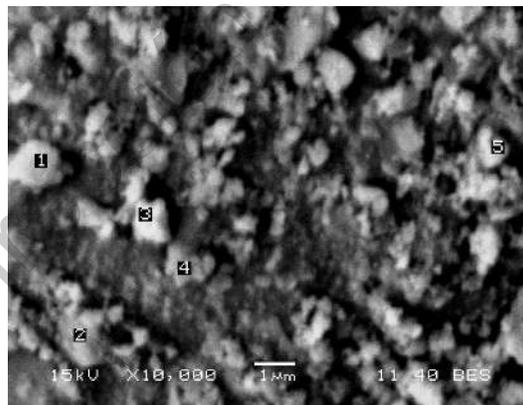
homogéneos de cristales, al mismo tiempo, la Figura 27e se presenta la micrografía del RE y al igual que el P25 se observan grupos no homogéneos de cristales. Las Figs. 27c y 27e corresponden a FL y RE ambos materiales tienen el tamaño de cristal más pequeño en comparación con P25. Las Figuras 27i y 27k corresponden a los compositos RE – OG 2% y RE – OG 4%, donde se aprecia que el  $\text{TiO}_2$  está depositado en la superficie del OG, además de que este último mantiene el apilamiento de capas de OG. Las Figuras 27b, 27d, 27f, 27j y 27l corresponden al análisis EDS de P25, FL, RE, RE – OG 2% y RE – OG 4% respectivamente. En resumen, los análisis EDS promediados de los materiales mencionados anteriormente se observa que el porcentaje elemental es aproximadamente el esperado para Titanio (33%) y oxígeno (66%).



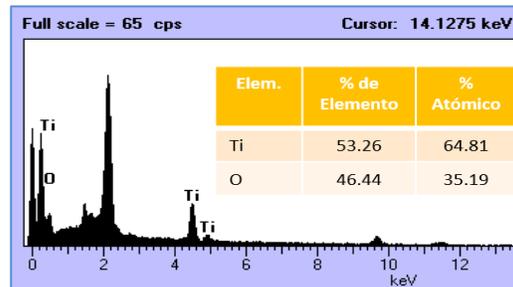
(a)



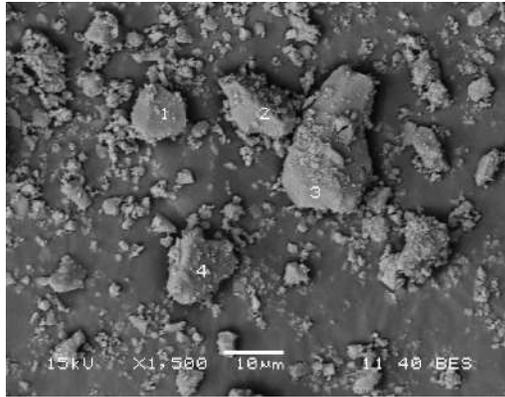
(b)



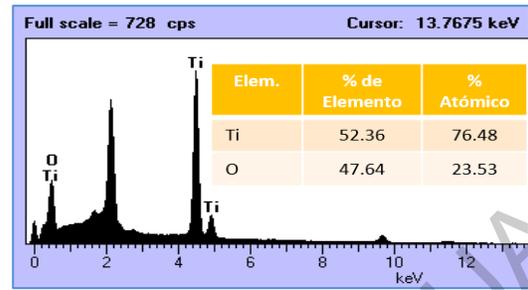
(c)



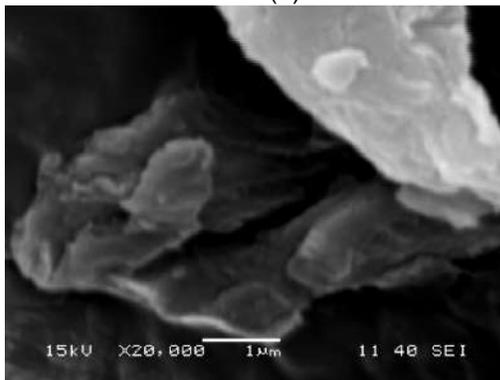
(d)



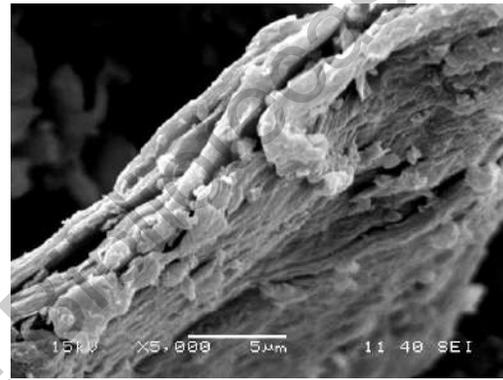
(e)



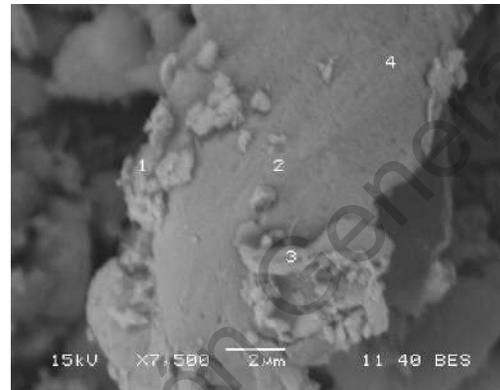
(f)



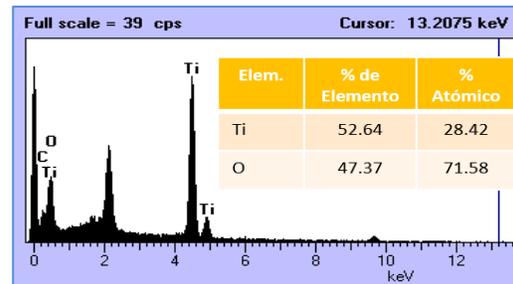
(g)



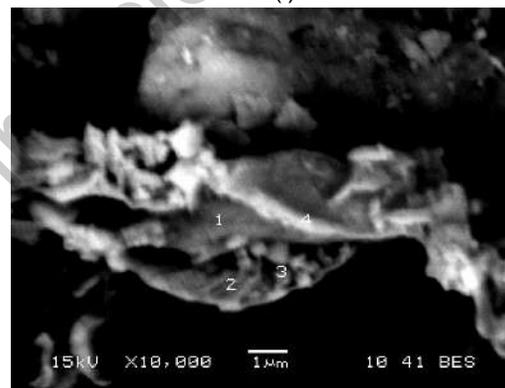
(h)



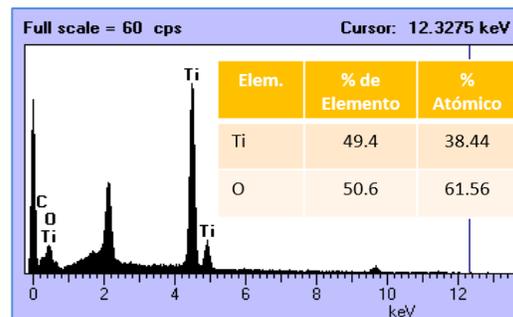
(i)



(j)



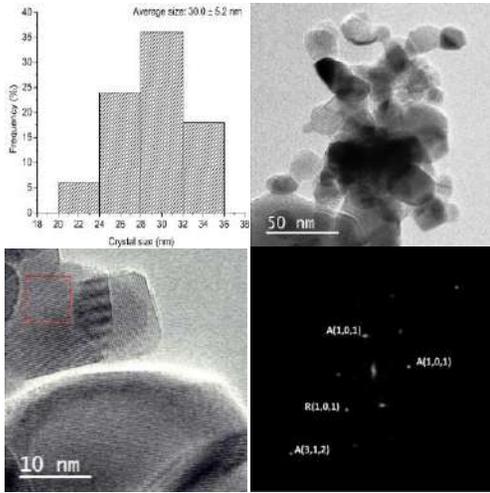
(k)



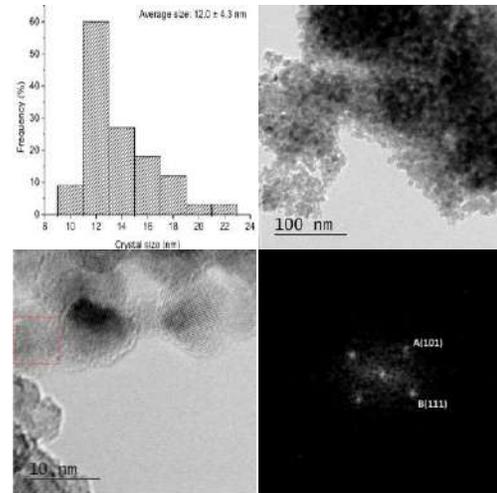
(l)

Figura 27. Micrografías SEM y estudio EDS de referencias y composites.

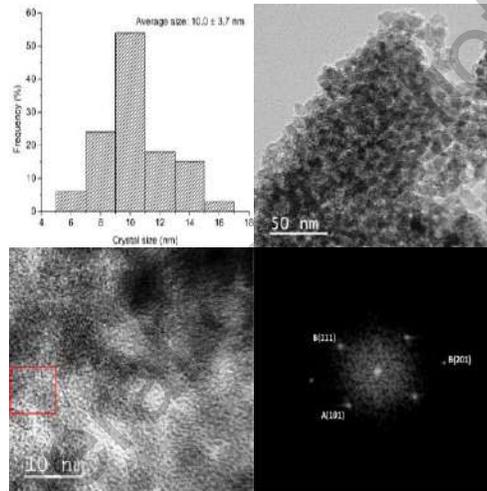
Las micrografías TEM y HRTEM (Figura 28) correspondientes a las referencias y compositos en la Figura 28 se muestran en las distribuciones de tamaño de cristal de las referencias (P25, FL y RE), así como de los compositos. Adicionalmente, se muestran las micrografías TEM para los mismos materiales y adicionalmente del OG. También, se presentan las micrografías HRTEM en la que se aprecian los planos de la fase anatasa, rutilo y brookita (según corresponde), que es consistente con la detectado en DRX y Raman. Los planos observados son anatasa en la Figura 28a son para anatasa (101) y (312), mientras que para rutilo (101). En la Figuras 28b y 28c que corresponden a los materiales sintetizados Sol-Gel FL y RE se encontraron los planos anatasa (101) y brookita (101) y (111). Las Figuras 28f y 28g correspondientes a los compositos FL – GO 2% y RE – GO 2%, se observan en estas micrografías HRTEM los planos característicos de anatasa (101), brookita (121) y (111), así como el plano (002) del rOG (Botas et al., 2012; Minitha et al., 2017), esto indica que el GO se redujo por la fotoimpregnación. En la Tabla 5 se detalla el tamaño de cristal obtenido por medio de la distribución de tamaño de cristal de las micrografías TEM. Es importante mencionar que el tamaño del cristal no mostró cambios importantes, esto se debe a la fotoimpregnación por GO, el tamaño del cristal se mantiene a valores cercanos al de las referencias P25, FL y RE. El tamaño del cristal estimado para P25 es de 30 nm, por otro lado, la referencia sintetizada FL tiene tamaño promedio de cristal de 11.3 nm y el RE tiene tamaño promedio de 12.15 nm. Mientras que los compuestos presentaron tamaños de cristal muy cercanos a los de las referencias (Ver Tabla 5). Debido a que el tamaño del cristal no cambió debido a la adición de OG, los valores del tamaño del cristal de los compuestos P25 - OG 0.5%, FL - OG 0.5% y RE – OG 0.5% se estimaron mediante la ecuación de Debye - Scherrer. Por último, la Figura 28d muestra la micrografía TEM del OG donde se aprecias al igual que en SEM el apilamiento de las láminas de OG, por medio de la ecuación de Debye – Scherrer se puede aproximar el apilamiento de las láminas el cual es de 2.6 y por medio de la ecuación de Warren aproximar el largo de las láminas el cual es de 5.3 nm (Warren, 1941).



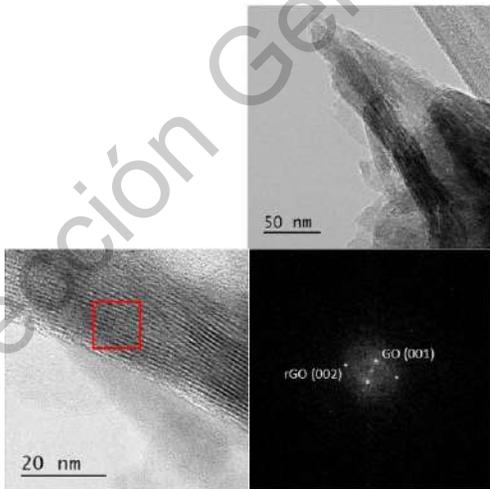
(a)



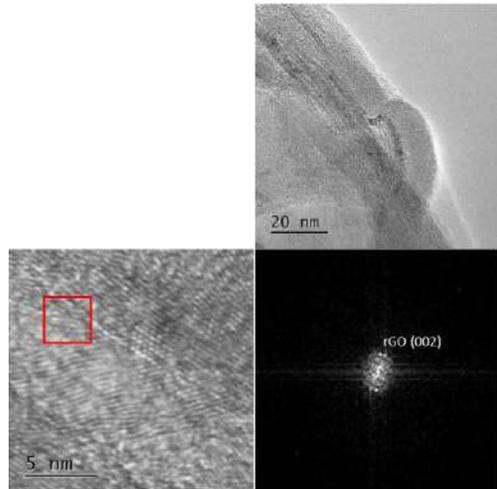
(b)



(c)



(d)



(e)

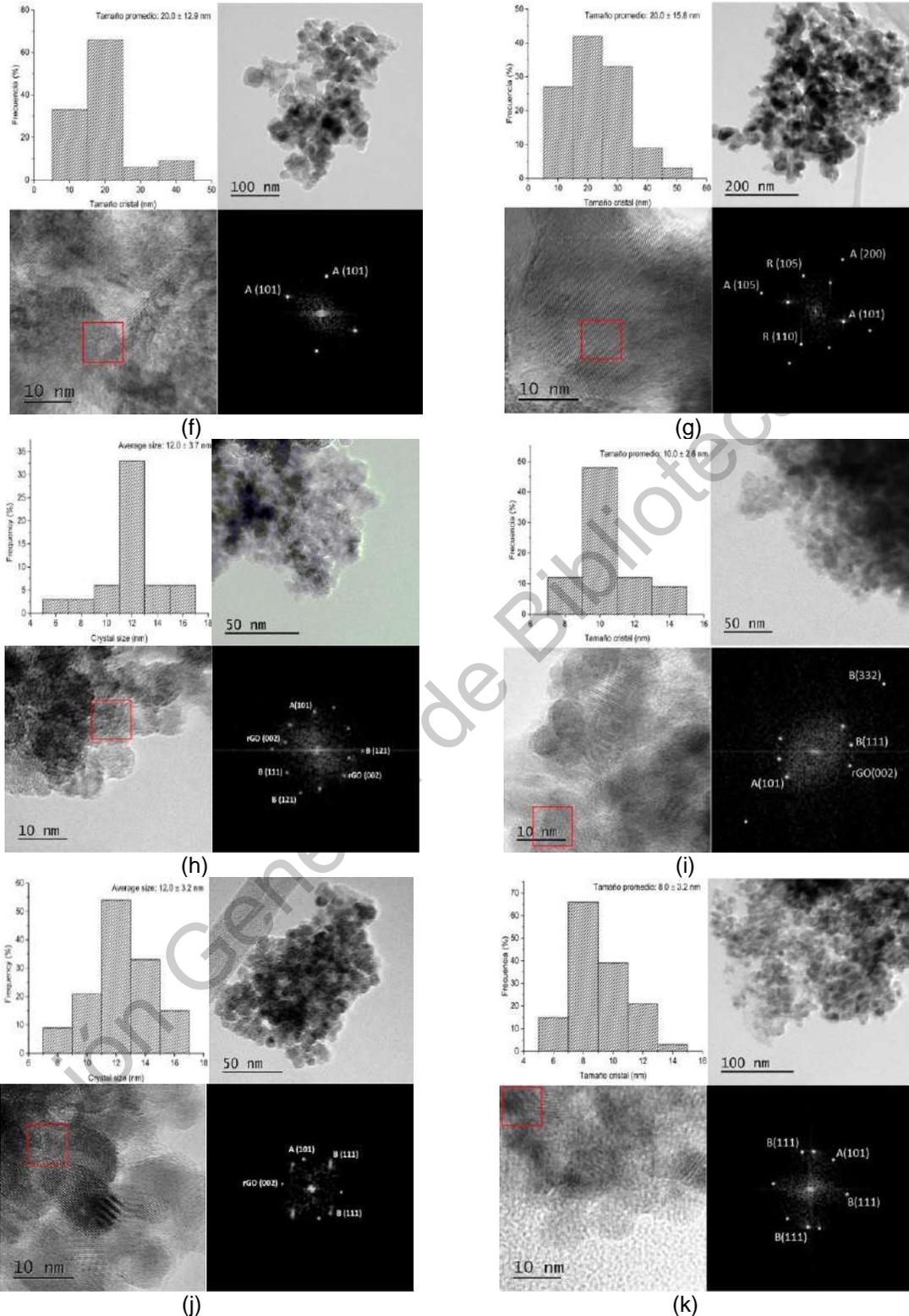
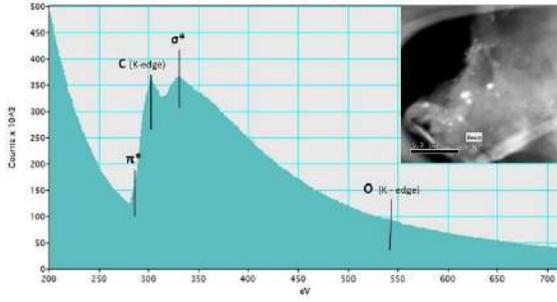


Figura 28. Micrografías TEM y HRTEM de referencias y composites.

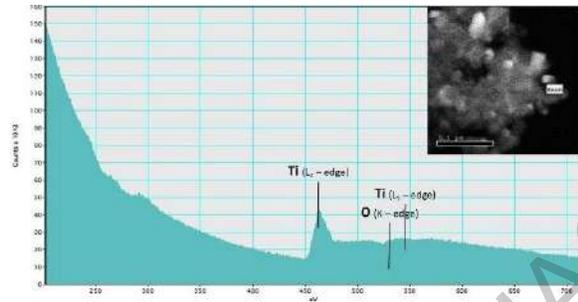
## 6.10 Espectroscopía de electrones con pérdida de energía (EELS)

La Figura 29, se observan el análisis Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) de las referencias y composites (P25 – GOx, FL – GOx y RE – GOx), en la esquina superior derecha se posicionó la zona de donde se tomó el análisis. En la Figura

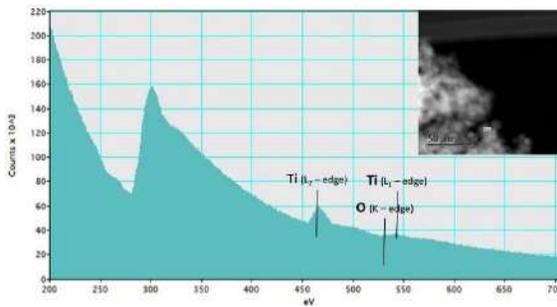
30a, se muestra el análisis EELS del OG, en donde se observan los bordes y formas características para el GO en 285 eV correspondiente a la transición de  $1s$  a  $\pi^*$ , así como los estados correspondientes a la transición de  $1s$  a  $\sigma^*$ , mismos que se observaron en 340 eV (Ponsonnet et al., 1998). En el caso de la Figura 29b a 29d corresponden a las referencias de  $\text{TiO}_2$  (P25, FL y RE respectivamente) en ellas se muestran los bordes y formas correspondientes a la estructura del titanio L2 y L3, mismas que se aprecian convolucionadas en el pico del espectro en 460 eV, en el caso del pico correspondiente a la estructura del oxígeno K apenas se aprecia, pero está presente; de igual forma se observa muy pequeña la forma del titanio L1 por la baja existencia de estas estructuras, con excepción del RE donde está bien definido el borde (EELS Atlas). Las Figuras 29e – 29j correspondientes a los compositos P25 – GOx, FL – GOx y RE – GOx (con 2% y 4%) en los cuales se observan las formas y bordes correspondientes al GO y al  $\text{TiO}_2$  tanto los correspondientes al carbono como los del titanio y del oxígeno en los mismos valores de energía (eV) que las referencias, lo que indica que no se han presentado cambios en las estructuras de ambos materiales ( $\text{TiO}_2$  y GO). Aunque hay ciertos indicios de la presencia de rOG en algunos de los compositos (Figs. 29g, 29h y 29j), esto se observa en la forma de los hombros, esto se confirmará en XPS, pero ya había indicios de la presencia del rOG en las espectroscopias Raman y FTIR.



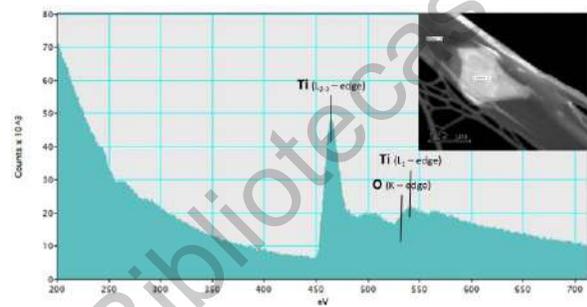
(a)



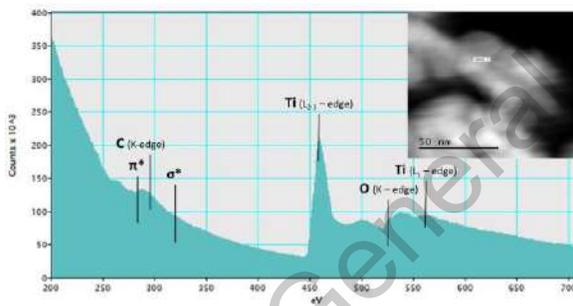
(b)



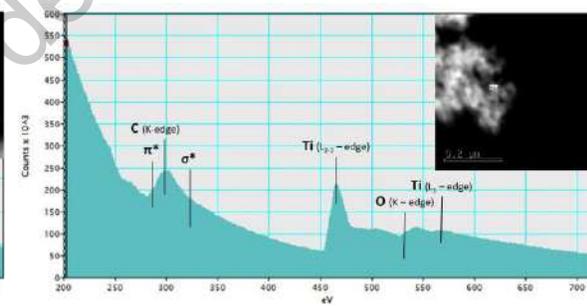
(c)



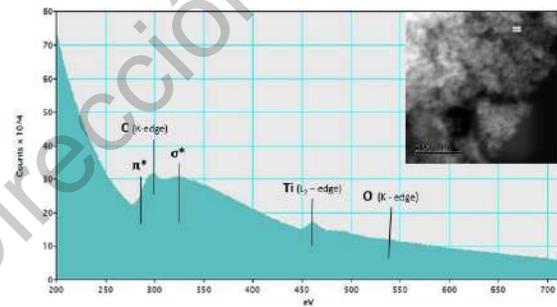
(d)



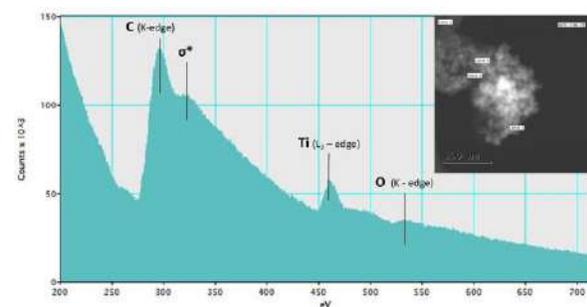
(e)



(f)



(g)



(h)

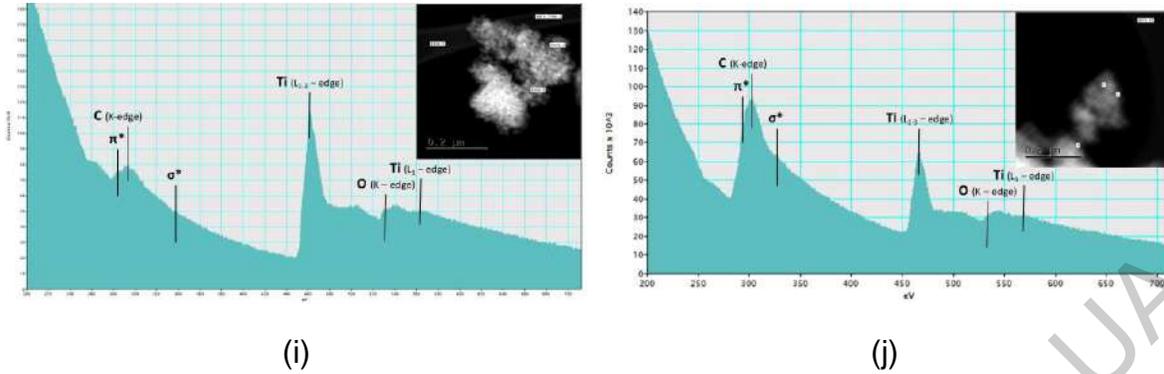


Figura 29. Análisis EELS de referencias y compuestos.

### 6.11 Espectros de Fluorescencia

En la Figura 30, se muestran espectros de emisión de luz de fotocatalizadores (referencias y compuestos) irradiados a una longitud de excitación de 250 nm. A través del análisis de fotoluminiscencia (PL), esta caracterización proporciona información sobre la eficiencia de los portadores de carga, migración, transferencia y separación de electrones y huecos fotogenerados en semiconductores. El espectro de fotoluminiscencia es el resultado de la recombinación de portadores de carga libre ( $e^-/h^+$ ). Las referencias presentan un perfil similar (P25, FL y RE), los picos de estas muestras son intensos, lo que significa una rápida recombinación de electrones y huecos. En ambas referencias presentan hombros en el espectro de emisión a longitudes de onda de 420 nm, 432 nm y 559 nm, que se asocian principalmente con fotoluminiscencia debido a vacancias y defectos de oxígeno (Xiang and Jaroniec, 2011). Prácticamente a todos los compuestos que se les fotoimpregnó OG y el mismo OG presentaron disminución en la intensidad de las señales, con excepción del FL – GO 2% y RE – GO 4%; estos resultados se deben al hecho de que retrasan el proceso de recombinación de los pares de electrones fotogenerados bajo radiación UV. Esto explica el hecho de que los electrones excitados de la banda de valencia se transfieren a la banda de conducción y luego migran a las hojas GO debido a la excelente conductividad de este material. Esto da como resultado la inhibición de la recombinación de pares de electrones, lo que hace que estos materiales sean más eficientes como fotocatalizadores a una longitud de onda de 250 nm.

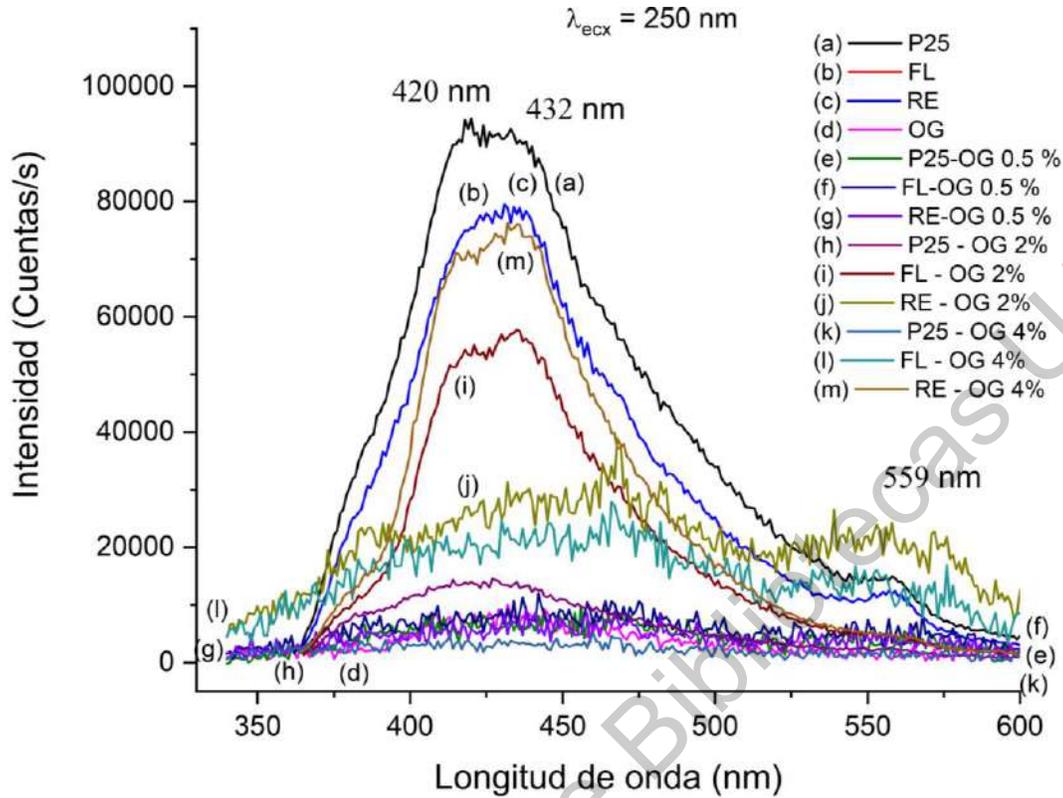
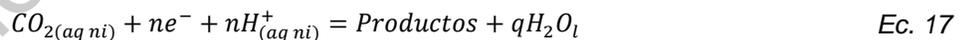


Figura 30. Espectros de PL a 250 nm de referencias y compositos.

## 6.12 Reducción de CO<sub>2</sub> y oxidación del agua

Según el trabajo de Aulice, M. et al. 2004 la reducción del CO<sub>2</sub> usando fotocatalizadores y luz da lugar a las siguientes ecuaciones en donde se forman compuestos dependiendo del potencial de oxidación y reducción (Scibioh and Viswanathan, 2004).



La *Ec. 1* es la ecuación general para la reducción del  $\text{CO}_2$  ( $aq$  ni = gas disuelto en líquido), dependiendo de los  $n$  electrones y iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) serán los productos obtenidos y los moles de agua ( $q$ ). Es importante mencionar que el potencial de oxido/reducción está indicado para cada producto y la secuencia de producción de los productos es como están enlistados de arriba hacia abajo. En otras palabras, para poder oxidar el agua es necesario que el fotocatalizador tenga un potencial oxido/reducción superior a 0.82 V y así obtener  $\frac{1}{2}$  mol de  $\text{O}_2$  y 2 mol del  $\text{H}^+$  con  $2e^-$ . Tanto el  $\text{H}^+$  como los  $e^-$  son necesario para la producción de  $\text{H}_2$  (*Ec. 3*). Después se obtendrá CO y agua (*Ec. 4*) y siguiendo el producto sería anión carbonato ( $\text{HCO}$ ), seguido por el formaldehído ( $\text{HCHO}$ ), los siguientes son productos de mucho valor industrial el metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), metano ( $\text{CH}_4$ ), etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) y etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ).

### 6.13 Diagrama de potencial del fotocatalizador

Partiendo del  $E_g$  obtenido con los espectros DRS para los fotocatalizadores y generalizando se puede obtener un diagrama de cómo reacciona el material al ser irradiado con luz UV de una lámpara de 254 nm y en solución de metanol agua; así como la generación de los pares  $e^-/h^+$ . En la Figura 31 se muestra el diagrama y se puede observar que el OG funciona como una trampa que atrae los electrones fotogenerados y los huecos son atraídos por el metanol de la solución. También se puede observar que el potencial de oxido/reducción del material va de -0.19 a 2.78 V. En el OG es donde se oxida el agua y se produce el  $\text{H}_2$ , mientras en el  $\text{TiO}_2$  se produce la reducción del  $\text{CO}_2$ . Este diagrama es similar al que Qiuling *et al.* 2016 y Wang *et al.* 2018 encontraron en sus trabajos (Tay and Chen, 2016; Wang et al., 2018). Por las bandas de energía que tienen los compositos (-0.22 a 2.7 eV) se observa que tienen la facultad de dividir el agua en  $\text{H}_2$  (-0.41 eV) y  $\text{O}_2$ . Además, de reducir el  $\text{CO}_2$  para que se puedan dar reacciones de producción de HC (*Ecs. 4 a 10*). El composito al ser excitado por luz UV de 254 nm en la brookita se generan los pares  $e^-/h^+$ ; los  $e^-$  brincan a la banda de conducción de la brookita y de está a la banda de conducción de la anatasa y el OG funciona como trampa de electrones atrayéndolos a su superficie. Por otro lado, el metanol funciona como una trampa

de huecos atrayendo los huecos y es en esta parte donde se oxidan los productos como el CO<sub>2</sub>; mientras que en la superficie OG separa el agua en H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>.

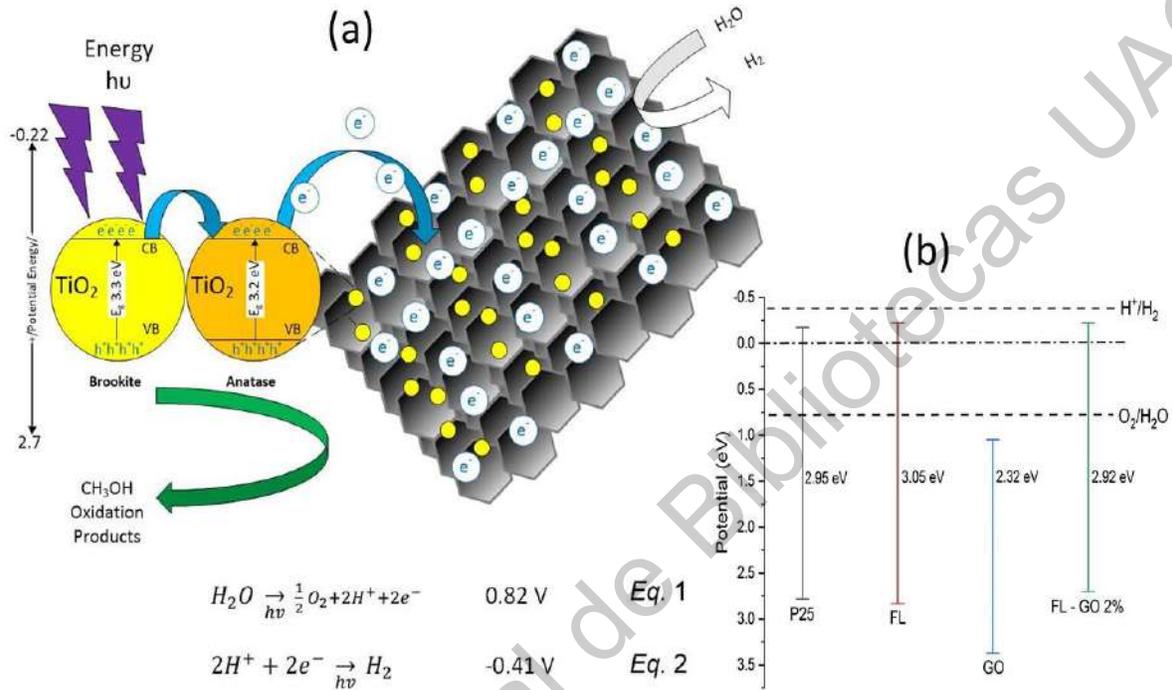


Figura 31. Diagrama de potencial oxido/reducción del fotocatalizador.

La Figura 31b, se observa el diagrama de banda plana de los potenciales para cada uno de los materiales de referencia y uno de los compositos que fue al que más se modificó el E<sub>g</sub> (2.92 eV), para este caso es el FL – OG 2%. Del diagrama de energías se observa que el potencial del material está muy cerca del potencial para la producción de H<sub>2</sub> el cual es de -0.42 V. Los materiales sintetizados y fotoimpregnados por este diagrama se puede decir que tienen la facilidad de producir H<sub>2</sub> ya que se encuentran dentro de la zona de producción de H<sub>2</sub>.

#### 6.14 Producción de hidrógeno

Para la producción de hidrógeno como ya se mencionó en la sección 7.4 *Evaluación fotocatalítica* se hizo por 6 horas, evaluando los gases cada hora con el cromatógrafo. La primera hora fue sin catalizador, únicamente luz UV (fotólisis) y las siguientes 5 con catalizador y luz UV. Se usaron 50 mg de fotocatalizador, relación 1:1 de agua y metanol, iluminación UV de una lámpara de vapor de

mercurio de 45 W tipo pen de 254 nm, presión entre 10 y 13 psi, gas acarreador de  $N_2$ , agitación y control de temperatura a 25° C con el recirculador de agua, además, el pH de la solución se mantuvo en 7. En la Figura 32, se muestra el reactor utilizado, el cual es de vidrio y en el interior se coloca el tubo de cuarzo para la lámpara tipo pen.

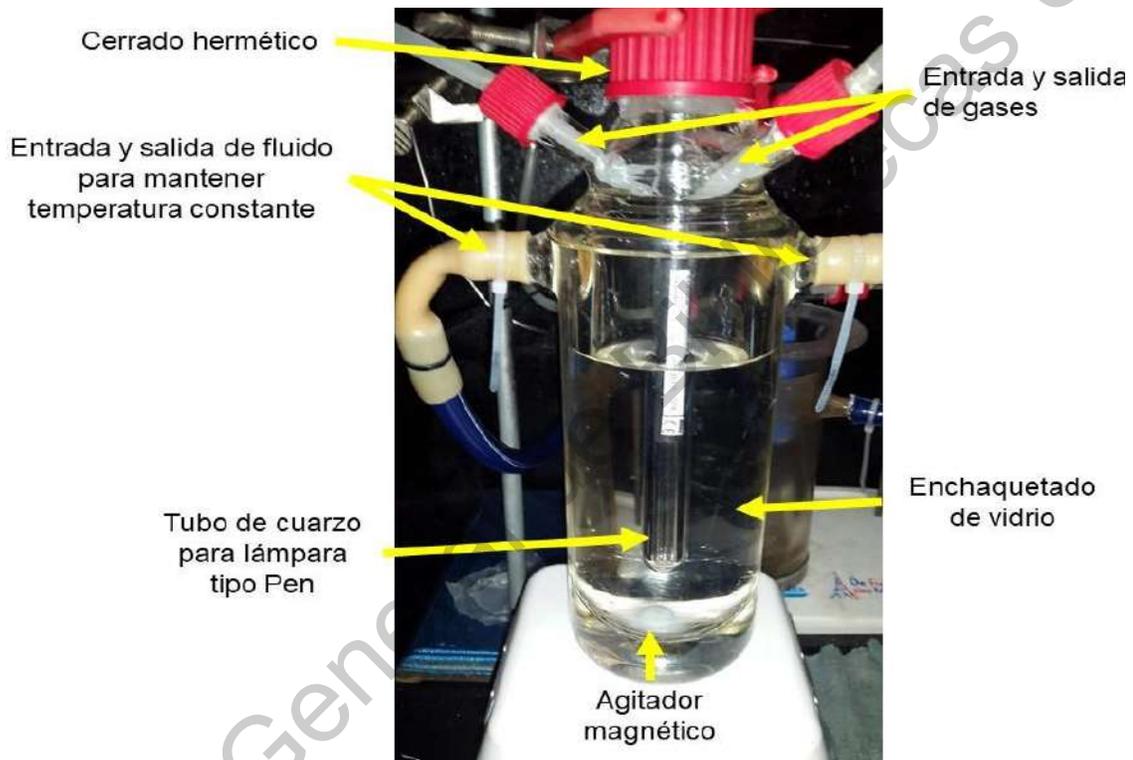


Figura 32. Reactor de vidrio para bajas presiones.

En la Figura 33 se muestra el resultado de la producción de  $H_2$  durante las 6 horas que duró la evaluación fotocatalítica. El mejor material en producción de  $H_2$  fue el compuesto RE – OG 4% que produjo 80,653  $\mu\text{mol}$ , seguido por el P25 – OG 2% con 45,007  $\mu\text{mol}$  y en tercer lugar el RE – OG 2% con 28,079  $\mu\text{mol}$  y finalmente el material P25 – OG 0.5% con 14,796  $\mu\text{mol}$ .

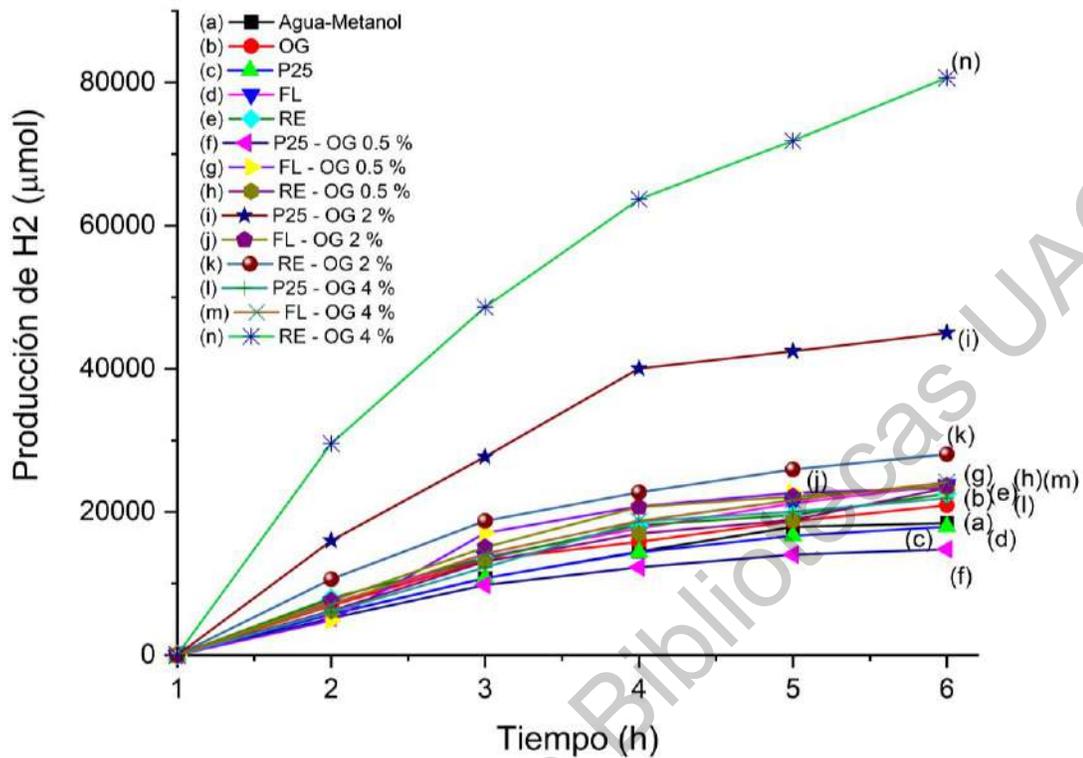
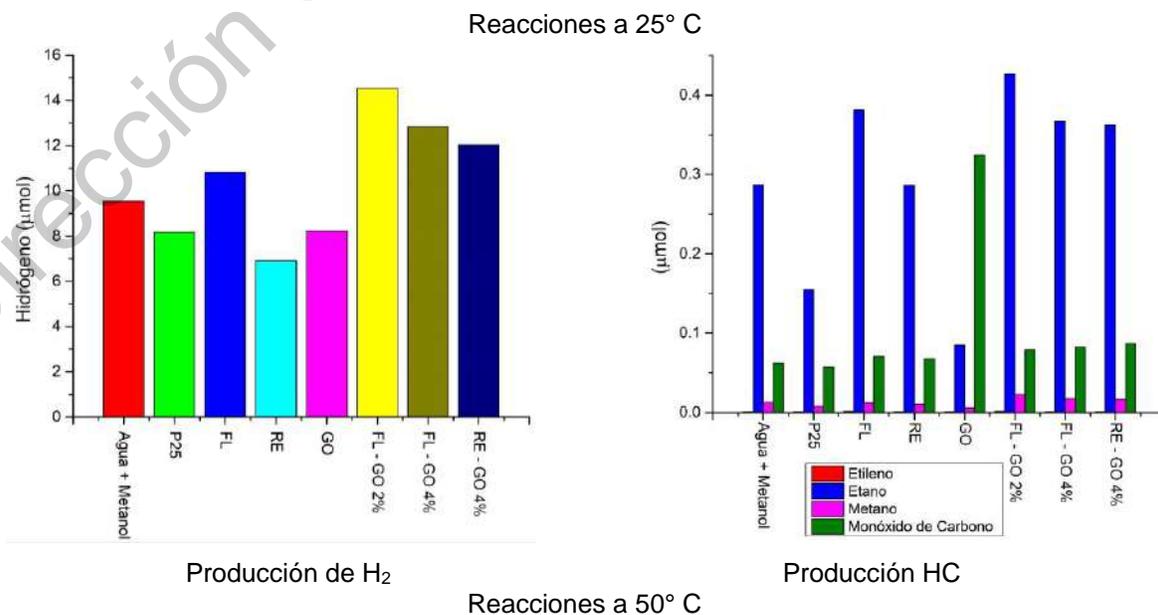


Figura 33. Evaluación fotocatalítica en producción de H<sub>2</sub>.

### 6.15 Producción de hidrocarburos de cadena corta (HC)

Para esta evaluación fotocatalítica se siguió el mismo procedimiento de la producción de H<sub>2</sub>, pero se cambió la proporción de agua y metanol a 1:0.025 respectivamente, además de introducir el CO<sub>2</sub> a una razón entre 5 y 7.5 mL. Se continuó usando el N<sub>2</sub> como gas acarreador y 50 mg de fotocatalizador. Además, se hizo la evaluación en dos niveles de temperatura como lo indican los objetivos particulares en 25° C y 50° C, la temperatura se controló con el recirculador para que se mantuviera estable, por último, la presión en el reactor se mantuvo entre 10 y 13 psi. En la Figura 34 se muestra la gráfica con los resultados obtenidos en la producción de HC. Cabe señalar que al agregar el CO<sub>2</sub> el pH de la solución agua y metanol se acidificó a pH 5, lo cual indica que hay CO<sub>2</sub> disuelto en la solución y la presencia de ácidos carbónicos. Al término de la evaluación fotocatalítica se volvió a medir el pH y se observó que un ligero cambio a neutro entre pH 5.5 y 6, esto por los gases disueltos en la solución.

También se observa que los fotocatalizadores tienen preferencia a la producción de Etano ya que es el hidrocarburo que más se produce tanto a 25° C como a 50° C. Los mejores fotocatalizadores en producción de HC a 25° C son el FL – OG 2% ya que produjo 0.4267  $\mu\text{mol}$  de etano, seguido por el FL – OG 4% con 0.3673  $\mu\text{mol}$  de etano y en tercer lugar el RE – OG 4% con 0.3623  $\mu\text{mol}$ . La producción más baja de etano se obtuvo por el P25 con 0.155  $\mu\text{mol}$ , también es importante señalar que el OG fue el mejor productor de CO con 0.3239  $\mu\text{mol}$ . En la Tabla 7 se detallan los resultados de producción de  $\text{H}_2$  y HC a 50° C de todos los materiales. En la Figura 34, se observa la evaluación fotocatalítica de producción de HC a 50° C dio como mejores fotocatalizadores al RE – OG 4% con 0.4978  $\mu\text{mol}$ , seguido por el FL – GO 4% con 0.4429  $\mu\text{mol}$  y el FL – GO 2% con 0.3448  $\mu\text{mol}$ ; esto significa una mejora para el RE – OG 4% del 137 % en producción de etano y de igual forma con los otros HC. La más baja producción nuevamente se obtuvo con el P25 y el OG también produjo mayor cantidad de CO, mejorando la producción del CO al 112%. En la Tabla 8, se aprecian los resultados de la evaluación fotocatalítica a 50° C de los materiales que más produjeron HC e  $\text{H}_2$  a 25° C. Es decir, la temperatura tiene un efecto positivo en la producción de HC e  $\text{H}_2$ , ya que se aumenta la energía en el sistema permitiendo una mayor producción de HC.



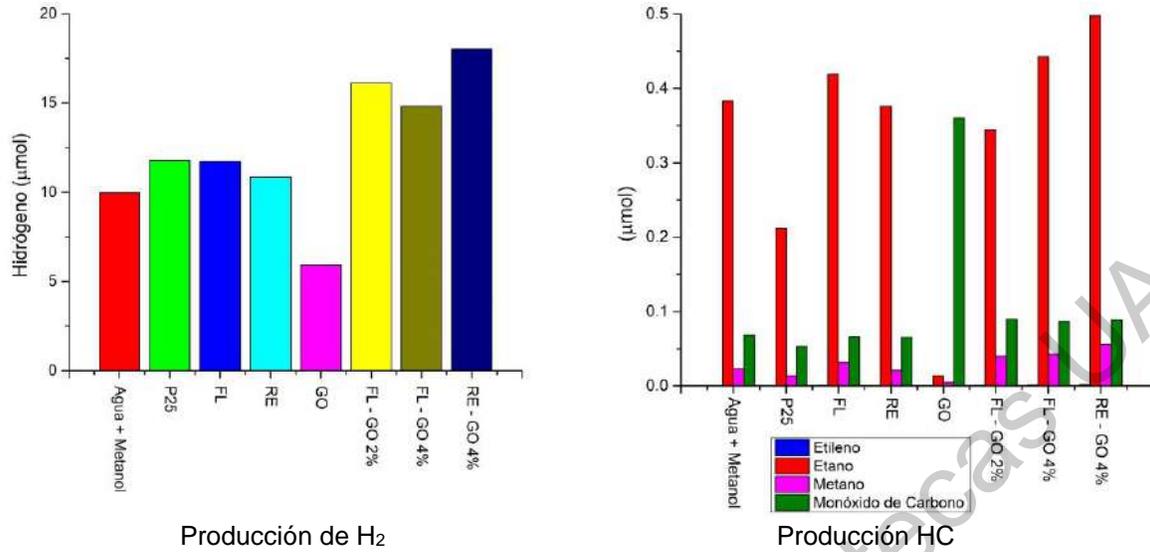


Figura 34. Evaluación fotocatalítica para reducción de CO<sub>2</sub> y oxidación del agua.

Tabla 7. Resultados de la evaluación fotocatalítica a 25° C de todos los materiales.

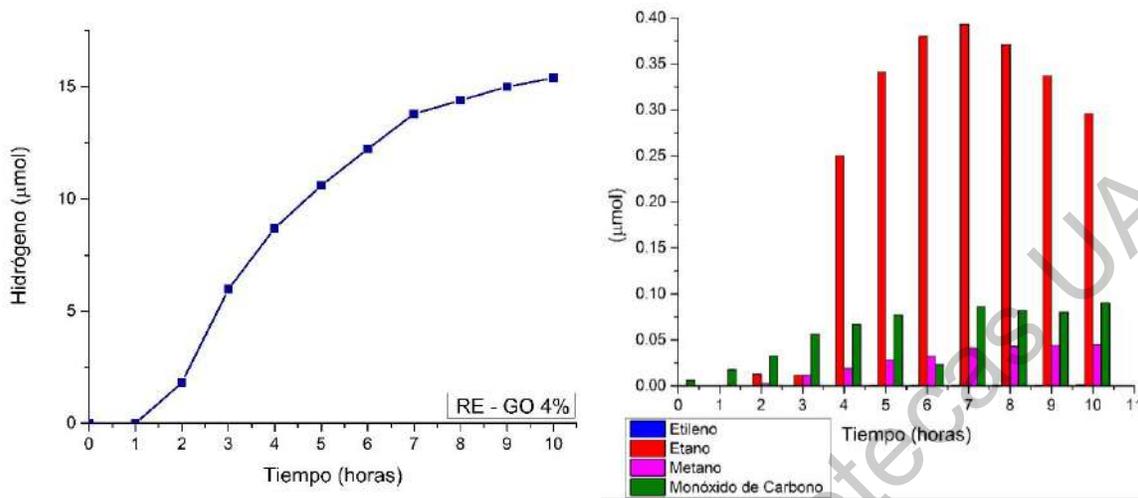
Fotocatalizador	Hidrógeno (µmol)	Etileno (nmol)	Etano (µmol)	Metano (nmol)	CO (nmol)
Agua + metanol	9.54	0.801	0.287	12.95	61.81
P25	8.17	0.803	0.155	7.55	56.86
FL	10.82	1.32	0.381	12.31	70.3
RE	6.92	0.931	0.286	10.41	67.32
GO	8.25	0.585	0.0849	6.16	324
P25 – GO 0.5 %	9.39	0.98	0.223	14.33	81.21
FL – GO 0.5 %	11.6	0.779	0.302	22.64	105
RE – GO 0.5 %	10.66	0.525	0.323	20.33	82.72
P25 – GO 2 %	10.43	0.505	0.255	12.41	89.96
FL – GO 2 %	14.54	1.38	0.427	22.7	78.9
RE – GO 2 %	13.98	1.63	0.33	34.3	111
P25 – GO 4 %	11.31	0.458	0.285	15.37	93.18
FL – GO 4 %	12.84	0.955	0.367	17.53	82.37
RE – GO 4 %	12.03	1.08	0.362	16.36	86.6

Tabla 8. Resultados de la evaluación fotocatalítica a 50° C de los materiales en producción de H<sub>2</sub> e HC así como referencias.

<b>Fotocatalizador</b>	<b>Hidrógeno (<math>\mu\text{mol}</math>)</b>	<b>Etileno (nmol)</b>	<b>Etano (<math>\mu\text{mol}</math>)</b>	<b>Metano (nmol)</b>	<b>CO (nmol)</b>
<b>Agua + metanol</b>	9.98	0.527	0.383	23.54	68.21
<b>P25</b>	11.76	0.246	0.212	13.8	53.1
<b>FL</b>	11.7	0.728	0.419	31.44	66.01
<b>RE</b>	10.84	0.428	0.376	20.76	65.6
<b>GO</b>	5.9	0.15	0.0137	4.84	360
<b>FL – GO 2 %</b>	16.1	0.687	0.344	40.2	89.6
<b>FL – GO 4 %</b>	14.8	1.09	0.443	42.76	86.9
<b>RE – GO 4 %</b>	18.03	1.54	0.498	56.1	88.4

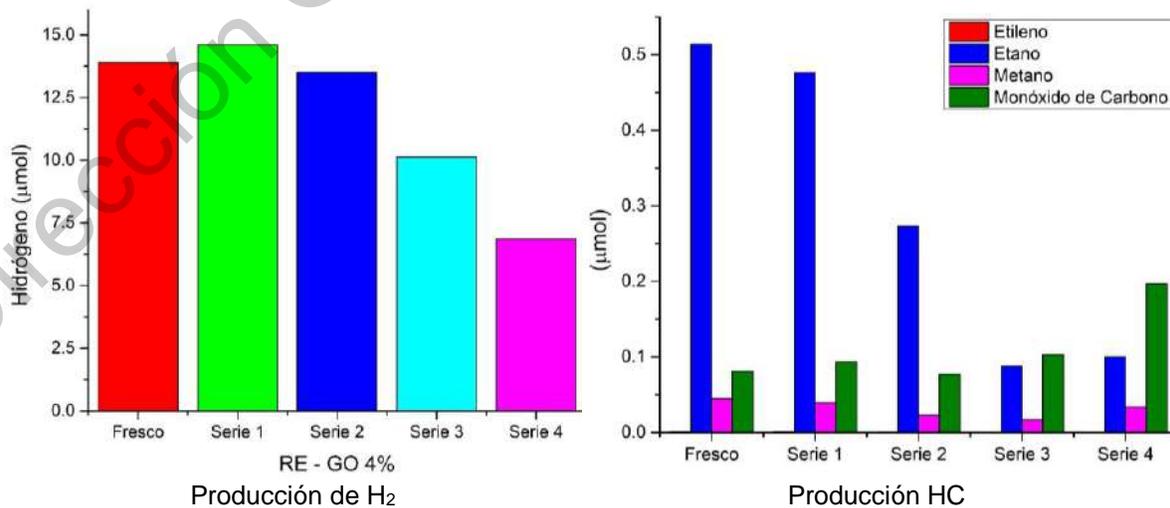
Como se aprecia en la Tabla 8 y como ya se mencionó anteriormente el RE – GO 4% es el mejor composito ya que a 50° C mejoró la producción de H<sub>2</sub> e HC con respecto a lo que se obtuvo a 25° C. En concreto, para la producción de H<sub>2</sub> se mejoró la producción en 49.87%, Etileno en 42.59%, Etano en 37.57%, Metano en 342% y para el caso del CO apenas aumentó en 2%. Es importante mencionar que se presentaron aumentos importantes en todos los gases, siendo en el Metano el más importante, seguido por el Hidrógeno y Etileno en tercer lugar.

Se encontró que la temperatura de 50° C mejora la producción de HC, se hicieron experimentos aumentando el tiempo de la evaluación fotocatalítica a 10 horas (Figura 35). Donde se observa que la máxima producción de HC se obtiene a la séptima hora (0.393  $\mu\text{mol}$  de etano), después de esta hora el fotocatalizador se envenena y decae la producción; a la décima hora decae la producción por debajo de lo producido en la quinta hora (0.296  $\mu\text{mol}$  de etano). Sin embargo, la producción de hidrógeno continúa subiendo, pero la curva comienza a aplanarse, llegando en la décima hora a producir 15.4  $\mu\text{mol}$ .



Producción de H<sub>2</sub>  
 Producción HC  
 Figura 35. Evaluación fotocatalítica del RE – OG 4% por 10 horas a 50° C.

Posteriormente se analizó la fatiga que podría presentar el material (RE – OG 4%) al reutilizarlo por cinco repeticiones sin reponer material, es decir, lo que se perdía en la separación del mismo (solución/sólido). Las condiciones de los experimentos fueron las mismas que las utilizadas en la producción de HC a 50° C por 6 horas. Se disolvió la misma cantidad e CO<sub>2</sub>, presión entre 10 y 13 psi, además, de usar al N<sub>2</sub> como gas a acarreador y luz UV de 254 nm. Los resultados de esta evaluación se observan en la Figura 36.



Producción de H<sub>2</sub>  
 Producción HC  
 Figura 36. Evaluación de la fatiga del fotocatalizador RE – OG 4% a 50° C.

Se observa de la Figura 36 que después de la tercera serie lo que se produce en mayor cantidad es el CO. Además, el material solo se puede usar como máximo

tres ocasiones ya que es donde hay producción de HC de valor como el etano, etileno, metano e hidrógeno. Este cambio en la producción de HC se debe a que el material se envenena con CO y C proveniente del GO, en la superficie del mismo y pierde su capacidad de producir HC.

#### 6.16 Efectos en el material usado por FTIR

En la Figura 37 se observan espectros comparativos de FTIR de los materiales con las mejores producciones de HC a 50° C. Este comparativo se realizó con la finalidad de tratar de comprender que es lo que le sucede al material después de usarlo una vez, 5 veces y por 10 horas (estos últimos dos con el RE – OG 4%). En la Figura 37a muestra el espectro FTIR comparativo de material fresco (FL – OG 2, 4% y RE – OG 4%) contra el material usado en una ocasión a 50° C, en dónde se puede observar que los materiales usados tienen un aumento considerable de OH fisisorbido y químisorbido. En las Figuras 37b y 37c se muestran los espectros FTIR del RE – OG 4% (37b Series y 37c 10 hrs.) comparado con el RE – OG 4% fresco, en ambas figuras se observa que de manera similar a los espectros FTIR de la Figura 37a aumentó la presencia de OH. En la Figura 37d se observa el espectro comparativo del RE – OG 4% fresco contra los usados, en este existe la tendencia de aumento en la presencia del modo de vibración de OH en donde el material que más se ha usado (por 10 horas y 5 veces continuas) tiene mayor presencia de OH, además se aprecian los modos de vibración del CO y CO<sub>2</sub> (U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America, 2017). También se aprecia aumento en el modo de vibración del Óxido de Grafeno reducido (rOG), debido a que por el uso del material en el proceso con Luz UV y temperatura (50° C) para producir HC, provoca la modificación del OG a rOG, sin embargo, podría modificarse el rOG a carbono amorfo, lo que desactivaría al OG. También se entiende que por la altura en Transmitancia la cual se ve decrementada (en los materiales más usados) con respecto al material fresco estos materiales son menos activos ya que energéticamente con la luz del IR lo son, lo que debería ser similar con luz UV.

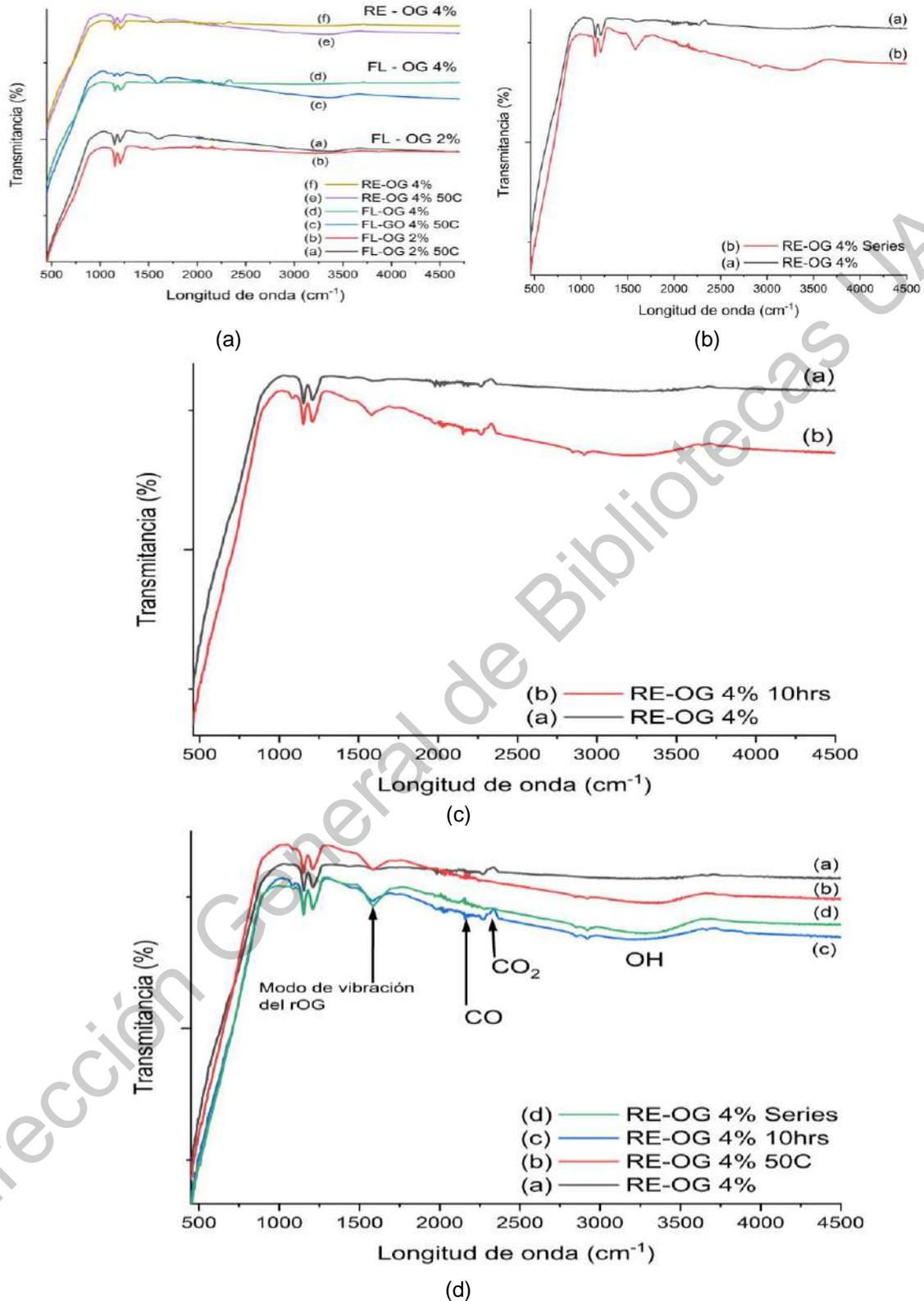


Figura 37. Espectros de FTIR comparativos con material fresco contra usados.

### 6.17 Energía usada *versus* la producida

Se cuantifico la energía usada para la síntesis del  $\text{TiO}_2$  y del OG así como para la fotoimpregnación, en todos los procesos fue necesario secar los materiales en la estufa o calcinarse en la mufla.

Para la síntesis del  $\text{TiO}_2$  prácticamente la mayor parte se puede cuantificar la energía usada y después se separó por dos métodos como ya se mencionó por filtrado y rotavapor. Para la síntesis general del  $\text{TiO}_2$  la cantidad de energía utilizada entre todo el equipo usado por gramo de  $\text{TiO}_2$  es de 1,902.352 W. En la síntesis del OG por gramo de material obtenido el gasto energético es de 2,284.9 W. Por último, para la fotoimpregnación su utilizó la cantidad de energía de 4,569.8 W por gramo de material fotoimpregnado. En cada evaluación fotocatalítica se usaron 50 mg de material es decir que el gasto de energía por esa cantidad de fotocatalizador es de 437.85 W; en la evaluación fotocatalítica los equipo usados por las 6 horas que dura la evaluación se necesitan 1,233 W. Sumado a la energía usada por los 50 mg de fotocatalizador da como resultado 1,670.85 W.

Ahora en los experimentos se produjeron máximos de  $\text{H}_2$  80,654  $\mu\text{mol}$ , metano 22.7 nmol, etano 0.427  $\mu\text{mol}$  y etileno 1.38 nmol. Estos valores en términos de energía (Joules) quedan de la siguiente manera:  $\text{H}_2$  produce 23.067 J, metano produce 0.0182 J, etano produce 0.6137 J y el etileno produce 0.00183 J. En total se produce 23.7 J de energía. En la Tabla 9 se muestra el comparativo de energía producida *versus* la consumida por las síntesis y experimento.

Tabla 9. Comparativo de energía utilizada en la síntesis y experimentos *versus* la producida por los productos obtenidos.

Síntesis y evaluación fotocatalítica		Productos de la fotocatalisis	
Proceso	Energía (J/s)	Producto	Energía (J/s)
Síntesis de $\text{TiO}_2$	0.0734	Hidrógeno	0.00128
Síntesis de OG	0.016	Metano	$1.011 \times 10^{-6}$
Fotoimpregnación	0.065	Etano	$34.09 \times 10^{-6}$
Evaluación fotocatalítica	0.057	Etileno	$0.1017 \times 10^{-6}$
<b>TOTAL</b>	0.2115	<b>TOTAL</b>	0.001315

$$\text{Diferencia } (E_{\text{producida}} - E_{\text{usada}}) = -0.21018 \text{ J/s}$$

De la Tabla 9, se necesita más energía que la producida, sin embargo, es importante comentar que se producen productos de mucho valor en la industria (Tabla 10), considerando que la materia prima es un desperdicio que envenena al planeta. También, se debe considerar que estos productos deben pasar a una etapa de separación para obtener los productos de manera individual.

Figura 10. Usos de los productos que se obtuvieron de la reducción de CO<sub>2</sub>.

GAS	USOS Y APLICACIONES
<b>Hidrógeno</b>	Refinación de petróleo, obtención de grasas sólidas, producción de amoníaco, armas, pinturas luminosas, marcador isotópico, refrigerante de generadores.  Está considerado como el combustible del futuro.
<b>Etano</b>	Precursor del etileno, fabricación de PVC, refrigerante criogénico,
<b>Metano</b>	Combustible, producción de hidrógeno, metanol, ácido acético y anhídrido acético.
<b>Etileno</b>	Materia prima para la producción de plásticos, madurar frutos, estimular el crecimiento de cosechas, fabricación de vidrios automotrices, refrigerante para las plantas de LNG y para la extracción de goma.
<b>Monóxido de Carbono</b>	Fabricación de metal, calefacción (SYNGAS), conservación de alimentos, reducción mineral, obtención de carbonilos metálicos y fabricación de medicamentos.

### 6.18 Usos del proyecto

Este trabajo se pudiese aplicar para la reducción y reutilización del CO<sub>2</sub> proveniente de combustión de motores o calderas o cualquier otro proceso químico o industrial que produzca CO<sub>2</sub>. También reducir la huella de CO<sub>2</sub> para ayudar a frenar el calentamiento global por GEI. Sin embargo, las producciones de los productos de valor que se obtienen son muy bajos y requiere mucha energía, pero con más trabajo de investigación se pudiese encontrar un material que funcione con el espectro de la luz solar lo que haría este proceso viable ambiental y energéticamente hablando.

## 7. Conclusiones

De los fotocatalizadores se pueden considerar las siguientes conclusiones, el método de síntesis usado promueve la mezcla de fases anatasa/brookita, con mayor proporción de anatasa (77 y 23% respectivamente), además, tamaños de cristal menores al comercial P25 (entre 11 y 12 nm). Además, la mezcla de fases anatasa/brookita del  $\text{TiO}_2$  mostró mejores resultados en la producción de  $\text{H}_2$  de la oxidación de agua; así como para la producción de hidrocarburos de cadena corta por reducción de  $\text{CO}_2$ ; esta mezcla de fases también promueve que la producción de HC tengan afinidad hacia productos de mucho valor en la industria como lo son el Etano, Etileno, Metano y CO.

La adición de OG promueve la modificación del  $E_g$  del  $\text{TiO}_2$  hacia la frontera de la región visible, lo que ayuda a que los compositos aprovechen esa región también para generar pares  $e^-/h^+$ . La fotoimpregnación realizada demostró que los materiales combinan sus propiedades mejorándolas con respecto al OG, en el caso del análisis termogravimétrico, y así poder concluir que las uniones entre estos materiales son fuertes.

Se observó que la temperatura (50° C vs 25° C) es un factor importante para la oxidación de agua y producción de  $\text{H}_2$ , de igual forma, para la reducción de  $\text{CO}_2$  y la producción de hidrocarburos de cadena corta. Además, los materiales sintetizados anatasa/brookita fotoimpregnados con OG tuvieron mayor producción de  $\text{H}_2$  que los que se ha reportado en la literatura para materiales similares.

De la evaluación fototacatlítica de 10 horas se concluye que la reacción tiene la máxima producción de hidrógeno e hidrocarburos entre 6ª y 7ª hora. Después de este tiempo la producción decae, lo cual se puede deber al envenenamiento de los sitios activos del material. Adicionalmente, estos fotocatalizadores se pueden reutilizar hasta en 3 ocasiones y aún producir  $\text{H}_2$  y HC, después de estos usos

aumentará la producción del CO y decae la de los productos de valor (etano, metano, etileno e H<sub>2</sub>).

Por último, es importante mencionar que las diferencias en la síntesis del TiO<sub>2</sub> (FL y RE) demostró que el tratamiento que se aplica en la separación del solvente del sólido, ya sea por filtración contra el evaporador rotatorio tiene un efecto. Tal efecto es que los materiales separados por el evaporador rotatorio tienen mejores eficiencias al producir H<sub>2</sub> y HC. La diferencia entre estos radica en que en el evaporador rotatorio el material se calienta y se somete a vacío lo que modifica la eficiencia de estos materiales.

## 8. Referencias

Acik, M., C. Mattevi, C. Gong, G. Lee, K. Cho, M. Chhowalla, and Y. J. Chabal. 2010. <The Role of Intercalated Water in Multilayered Graphene Oxide\_ACSNano2010\_Ceci\_Water Supporting Info.pdf>. 4:5861–5868.

Adsorción en Sólidos Mesoporosos.

Adsorción, T. TEMA 4. Adsorción de gases por sólidos. Isotermas de adsorción-desorción. Porosidad. 1–17.

Allen, N. S., N. Mahdjoub, V. Vishnyakov, P. J. Kelly, and R. J. Kriek. 2018. The effect of crystalline phase (anatase, brookite and rutile) and size on the photocatalytic activity of calcined polymorphic titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>). *Polym. Degrad. Stab.* 150:31–36. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.008. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.02.008>

Alvarez Borrego, S. 2007. Flujos de carbono en los Golfos de California y México. *Carbono en ecosistemas acuáticos México.* 337–353. Available from: [http://scholar.google.com.mx/scholar?hl=en&q=Carbono+en+ecosistemas+acuáticos+de+México&as\\_sdt=1%2C45&as\\_sdtp=](http://scholar.google.com.mx/scholar?hl=en&q=Carbono+en+ecosistemas+acuáticos+de+México&as_sdt=1%2C45&as_sdtp=)

Bae, J. Y., T. K. Yun, K. S. Ahn, and J. H. Kim. 2010. Visible-photoresponsive nitrogen-doped mesoporous TiO<sub>2</sub> films for photoelectrochemical cells. *Bull. Korean Chem. Soc.* 31:925–928. doi:10.5012/bkcs.2010.31.04.925.

Barbir, F. 2009. Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier. *Energy.* 34:308–312. doi:10.1016/j.energy.2008.07.007.

Barbolina, I. I., K. S. Novoselov, S. V. Morozov, S. V. Dubonos, M. Missous, A. O. Volkov, D. A. Christian, I. V. Grigorieva, and A. K. Geim. 2006. Submicron sensors of local electric field with single-electron resolution at room temperature. *Appl. Phys. Lett.* 88. doi:10.1063/1.2159564.

Bellardita, M., A. Di Paola, B. Megna, and L. Palmisano. 2017. Absolute crystallinity and photocatalytic activity of brookite TiO<sub>2</sub> samples. *Appl. Catal. B Environ.* 201:150–158. doi:10.1016/j.apcatb.2016.08.012. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.012>

Bharti, R. K., S. Srivastava, and I. S. Thakur. 2014. Production and characterization of biodiesel from carbon dioxide concentrating chemolithotrophic bacteria, *Serratia* sp. ISTD04. *Bioresour. Technol.* 153:189–197.

doi:10.1016/j.biortech.2013.11.075. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.075>

Bian, Z., T. Tachikawa, P. Zhang, M. Fujitsuka, and T. Majima. 2014. Au/TiO<sub>2</sub> superstructure-based plasmonic photocatalysts exhibiting efficient charge separation and unprecedented activity. *J. Am. Chem. Soc.* 136:458–465.

doi:10.1021/ja410994f.

Blanco, J., and S. Malato. 1996. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, Almería. (A. Editorial Instituto de Estudios Almerienses, editor.). Almeria.

Blanco, N. B., S. Malato, D. Bahnemann, D. Bockelman, D. Weichgrebe, F. Carmona, and F. Martínez. 1994. Effective industrial waste water treatment by solar photocatalysis; application to fine chemicals spanish company. In: *Proceedings of 7th Inter. Symp. on Solar Thermal Conc. Tech.* ISBN 5-201-09540-2, Moscow, Rusia. p. 540–550.

Botas, C., P. Álvarez, C. Blanco, R. Santamaría, M. Granda, P. Ares, F. Rodríguez-Reinoso, and R. Menéndez. 2012. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon N. Y.* 50:275–282.

doi:10.1016/j.carbon.2011.08.045.

Boukhvalov, D. W., and M. I. Katsnelson. 2008. Modeling of graphite oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 130:10697–10701. doi:10.1021/ja8021686.

Boulova, M., and G. Lucazeau. 2002. Crystallite Nanosize Effect on the Structural Transitions of WO<sub>3</sub> Studied by Raman Spectroscopy. *J. Solid State Chem.*

167:425–434. doi:10.1006/jssc.2002.9649.

Bourikas, K., C. Kordulis, and A. Lycourghiotis. 2014. Titanium Dioxide (Anatase and Rutile): Surface Chemistry, Liquid–Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts. *Chem. Rev.* 114:9754–9823.

doi:10.1021/cr300230q.

Brunauer, S., and P. H. Emme. 1940. Chemisorptions of Gases on Iron Synthetic Ammonia Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* 62:1732–1746. doi:10.1021/ja01864a026.

Bui, D. N., S. Z. Kang, X. Li, and J. Mu. 2011. Effect of Si doping on the photocatalytic activity and photoelectrochemical property of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Catal. Commun.* 13:14–17. doi:10.1016/j.catcom.2011.06.016. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2011.06.016>

Caballero, L., K. A. Whitehead, N. S. Allen, and J. Verran. 2009. Inactivation of *Escherichia coli* on immobilized TiO<sub>2</sub> using fluorescent light. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 202:92–98. doi:10.1016/j.jphotochem.2008.11.005.

Charoensirithavorn, P., Y. Ogomi, T. Sagawa, S. Hayase, and S. Yoshikawa. 2010. Improvement of Dye-Sensitized Solar Cell Through TiCl<sub>4</sub>-Treated TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays. *J. Electrochem. Soc.* 157:B354. doi:10.1149/1.3280229.

Chen, X., L. Liu, P. Y. Yu, and S. S. Mao. 2011. Increasing Solar Absorption for Photocatalysis with Black Hydrogenated Titanium Dioxide Nanocrystals. *Science* (80-. ). 331:746–750. doi:10.1126/science.1200448.

Cheng, P., Z. Yang, H. Wang, W. Cheng, M. Chen, W. Shangguan, and G. Ding. 2011. TiO<sub>2</sub> e graphene nanocomposites for photocatalytic hydrogen production from splitting water. *Int. J. Hydrogen Energy.* 37:2224–2230. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.11.004.

Chung, C., Y. K. Kim, D. Shin, S. R. Ryoo, B. H. Hong, and D. H. Min. 2013. Biomedical applications of graphene and graphene oxide. *Acc. Chem. Res.* 46:2211–2224. doi:10.1021/ar300159f.

Dambournet, D., I. Belharouak, and K. Amine. 2010. Tailored preparation methods of TiO<sub>2</sub> anatase, rutile, brookite: Mechanism of formation and electrochemical properties. *Chem. Mater.* 22:1173–1179. doi:10.1021/cm902613h.

Dang, H., X. Dong, Y. Dong, and J. Huang. 2013. Facile and green synthesis of titanate nanotube/graphene nanocomposites for photocatalytic H<sub>2</sub> generation from water. *Int. J. Hydrogen Energy.* 38:9178–9185. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.05.061. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.061>

Decher, G. 1997. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science* (80-. ). 277:1232–1237. doi:10.1126/science.277.5330.1232.

Deskins, N. A., S. Kerisit, K. M. Rosso, and M. Dupuis. 2007. Molecular dynamics characterization of rutile-anatase interfaces. *J. Phys. Chem. C*. 111:9290–9298. doi:10.1021/jp0713211.

Dong, F., H. Wang, and Z. Wu. 2009. One-step “Green” synthetic approach for mesoporous C-doped titanium dioxide with efficient visible light photocatalytic activity. *J. Phys. Chem. C*. 113:16717–16723. doi:10.1021/jp9049654.

Dresselhaus, M. S., A. Jorio, M. Hofmann, G. Dresselhaus, and R. Saito. 2010. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy. *Nano Lett.* 10:751–758. doi:10.1021/nl904286r.

Dubey, P. K., P. Tripathi, R. S. Tiwari, A. S. K. Sinha, and O. N. Srivastava. 2014. Synthesis of reduced graphene oxide-TiO<sub>2</sub>nanoparticle composite systems and its application in hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*. 39:16282–16292. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.03.104.

Eda, G., Y. Y. Lin, S. Miller, C. W. Chen, W. F. Su, and M. Chhowalla. 2008. Transparent and conducting electrodes for organic electronics from reduced graphene oxide. *Appl. Phys. Lett.* 92:10–13. doi:10.1063/1.2937846.

EELS Atlas. Available from: <https://eels.info/atlas>

Elbakidze, L., and B. A. McCarl. 2007. Sequestration offsets versus direct emission reductions: Consideration of environmental co-effects. *Ecol. Econ.* 60:564–571. doi:10.1016/j.ecolecon.2005.12.014.

Faraldos, M., and A. Bahamonde. 2017. Environmental applications of titania-graphene photocatalysts. *Catal. Today*. 285:13–28. doi:10.1016/j.cattod.2017.01.029. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.029>

Fayaz, H., R. Saidur, N. Razali, F. S. Anuar, A. R. Saleman, and M. R. Islam. 2012. An overview of hydrogen as a vehicle fuel. *Renew. Sustain. Energy Rev.*

16:5511–5528. doi:10.1016/j.rser.2012.06.012. Available from:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.06.012>

Figueiredo, J. ., M. F. . Pereira, M. M. . Freitas, and J. J. . Órfão. 1999. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon N. Y.* 37:1379–1389. doi:10.1016/S0008-6223(98)00333-9. Available from:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008622398003339>

Fowles, M. 2007. Black carbon sequestration as an alternative to bioenergy. *Biomass and Bioenergy.* 31:426–432. doi:10.1016/j.biombioe.2007.01.012.

Fujishima, A., and K. Honda. 1972. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nat. Publishing Gr.*

Georgakilas, V., M. Otyepka, A. B. Bourlinos, V. Chandra, N. Kim, K. C. Kemp, P. Hobza, R. Zboril, and K. S. Kim. 2012. Functionalization of graphene: Covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chem. Rev.* 112:6156–6214. doi:10.1021/cr3000412.

Gracia, F., J. P. Holgado, A. Caballero, and A. R. Gonzalez-Elipe. 2004. Structural, optical, and photoelectrochemical properties of  $M^{n+}$ -TiO<sub>2</sub> model thin film photocatalysts. *J. Phys. Chem. B.* 108:17466–17476. doi:10.1021/jp0484938.

Grätzel, M. 2001. Photoelectrochemical cells. *Nature.* 414. doi:10.1038/35104607.

Han, M. Y., B. Özyilmaz, Y. Zhang, and P. Kim. 2007. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.* 98:1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.98.206805.

He, C., Y. Xiong, D. Shu, X. Zhu, and X. Li. 2006. Preparation and photoelectrocatalytic activity of Pt(TiO<sub>2</sub>)-TiO<sub>2</sub> hybrid films. *Thin Solid Films.* 503:1–7. doi:10.1016/j.tsf.2005.04.124.

Hernández-Alonso, M. D., J. M. Coronado, B. Bachiller-Baeza, M. Fernández-García, and J. Soria. 2007. Influence of structural and surface characteristics of Ti<sub>1-x</sub>ZrxO<sub>2</sub> nanoparticles on the photocatalytic degradation of methylcyclohexane in the gas phase. *Chem. Mater.* 19:4283–4291. doi:10.1021/cm070212w.

Hernández-Majalca, B. C., M. J. Meléndez-Zaragoza, J. M. Salinas-Gutiérrez, A. López-Ortiz, and V. Collins-Martínez. 2019. Visible-light photo-assisted synthesis

of GO-TiO<sub>2</sub> composites for the photocatalytic hydrogen production. *Int. J. Hydrogen Energy*. 44:12381–12389. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.10.152.

Hernández, J. 2008. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub>-Anatasa. *Soc. Mex. Cienc. y Tecnol. Superf. y Mater.* 4:1–5. Available from: <http://www.scielo.org.mx/pdf/sv/v21n4/v21n4a1.pdf>

Herzog, A., M. Thünemann, U. Vogt, and O. Beffort. 2005. Novel application of ceramic precursors for the fabrication of composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 25:187–192. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2004.07.015.

High Resolution TEM. Available from: [https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def\\_en/kap\\_6/backbone/r6\\_3\\_4.html](https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_6/backbone/r6_3_4.html)

Hirakawa, T., and P. V. Kamat. 2005. Charge separation and catalytic activity of Ag@TiO<sub>2</sub> core-shell composite clusters under UV-irradiation. *J. Am. Chem. Soc.* 127:3928–3934. doi:10.1021/ja042925a.

Hoffmann, M. R., S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann. 1995. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Rev.* 95:69–96. doi:10.1021/cr00033a004.

Horie, Y., D. A. David, M. Taya, and S. Tone. 1996. Effects of light intensity and titanium dioxide concentration on photocatalytic sterilization rates of microbial cells. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35:3920–3926. doi:10.1021/ie960051y.

Hummers, W. S., and R. E. Offeman. 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 80:1339. doi:10.1021/ja01539a017.

Indrakanti, V. P., J. D. Kubicki, and H. H. Schobert. 2009. Photoinduced activation of CO<sub>2</sub> on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook. *Energy Environ. Sci.* 2:745–758. doi:10.1039/b822176f.

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. 2015. Inventario Nacional de Emisiones de Gases y Compuestos de Efecto Invernadero | Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático | Gobierno | gob.mx. Prim. Inf. Bien. Actual. ante la Conv. Marco las Nac. Unidas sobre el Cambio Climático. Available from: <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/inventario-nacional-de->



core versus TiO<sub>2</sub> nanoparticles on graphene sheet. *J. Phys. Chem. C.* 116:1535–1543. doi:10.1021/jp209035e.

Kitano, M., and M. Hara. 2010. Heterogeneous photocatalytic cleavage of water. *J. Mater. Chem.* 20:627–641. doi:10.1039/b910180b.

Kočí, K., L. Obalová, L. Matějová, D. Plachá, Z. Lacný, J. Jirkovský, and O. Šolcová. 2009. Effect of TiO<sub>2</sub> particle size on the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* 89:494–502. doi:10.1016/j.apcatb.2009.01.010.

Kongkanand, A., R. M. Domínguez, and P. V. Kamat. 2007. Single wall carbon nanotube scaffolds for photoelectrochemical solar cells. Capture and transport of photogenerated electrons. *Nano Lett.* 7:676–680. doi:10.1021/nl0627238.

Krishnamoorthy, K., M. Veerapandian, K. Yun, and S. J. Kim. 2013. The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon N. Y.* 53:38–49. doi:10.1016/j.carbon.2012.10.013. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>

Kubacka, A., M. L. Cerrada, C. Serrano, Marta Fernández-García, M. Ferrer, and Marcos Fernández-García. 2009. Plasmonic Nanoparticle / Polymer Nanocomposites with Highly Efficient Antimicrobial Properties. *J. Phys. Chem. C.* 113:9182–90.

Kubacka, A., M. Fernández-García, and G. Colón. 2012. Advanced nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. *Chem. Rev.* 112:1555–1614. doi:10.1021/cr100454n.

Kudo, A., and Y. Miseki. 2009. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 38:253–278. doi:10.1039/b800489g.

Kumar, A., P. K. Prajapati, M. S. Aathira, A. Bansiwala, R. Boukherroub, and S. L. Jain. 2019. Highly improved photoreduction of carbon dioxide to methanol using cobalt phthalocyanine grafted to graphitic carbon nitride as photocatalyst under visible light irradiation. *J. Colloid Interface Sci.* 543:201–213. doi:10.1016/j.jcis.2019.02.061. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.061>

De Lasa, H. I., B. Serrano, and M. Salaiques. 2005. Photocatalytic reaction engineering. Springer, New York.

Lee, C. W., R. Antoniou Kourounioti, J. C. S. Wu, E. Murchie, M. Maroto-Valer, O. E. Jensen, C. W. Huang, and A. Ruban. 2014. Photocatalytic conversion of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons by light-harvesting complex assisted Rh-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *J. CO<sub>2</sub> Util.* 5:33–40. doi:10.1016/j.jcou.2013.12.002. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcou.2013.12.002>

Li, X., Z. Lv, and H. Zhu. 2015. Carbon/Silicon Heterojunction Solar Cells: State of the Art and Prospects. *Adv. Mater.* 27:6549–6574. doi:10.1002/adma.201502999.

Liu, L., and X. Chen. 2014. Titanium dioxide nanomaterials: Self-structural modifications. *Chem. Rev.* 114:9890–9918. doi:10.1021/cr400624r.

Liu, S., and A. Chen. 2005. Coadsorption of horseradish peroxidase with thionine on TiO<sub>2</sub> nanotubes for biosensing. *Langmuir.* 21:8409–8413. doi:10.1021/la050875x.

Lu, J., J. Yang, J. Wang, A. Lim, S. Wang, and K. P. Loh. 2009. One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *ACS Nano.* 3:2367–2375. doi:10.1021/nn900546b.

Lu, L., L. Li, X. Wang, and G. Li. 2005. Understanding of the finite size effects on lattice vibrations and electronic transitions of nano  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem. B.* 109:17151–17156. doi:10.1021/jp052780+.

Luttrell, T., S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, and M. Batzill. 2015. Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO<sub>2</sub> films. *Sci. Rep.* 4:1–8. doi:10.1038/srep04043.

Machala, L., J. Tuček, and R. Zbořil. 2011. Polymorphous transformations of nanometric iron(III) oxide: A review. *Chem. Mater.* 23:3255–3272. doi:10.1021/cm200397g.

Miao, X., K. Pan, Y. Liao, W. Zhou, Q. Pan, G. Tian, and G. Wang. 2013. Controlled synthesis of mesoporous anatase TiO<sub>2</sub> microspheres as a scattering layer to enhance the photoelectrical conversion efficiency. *J. Mater. Chem. A.* 1:9853. doi:10.1039/c3ta11625e.

Microscopio electrónico de transmisión. Available from:  
<https://www.wikiwand.com/es>

Ministerio de Fomento. La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental.

Minitha, C. R., M. Lalitha, Y. L. Jeyachandran, L. Senthilkumar, and R. T. Rajendra Kumar. 2017. Adsorption behaviour of reduced graphene oxide towards cationic and anionic dyes : Co-action of electrostatic and p e p interactions. *Mater. Chem. Phys.* 194:243–252. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.03.048.

Mora-Sero, I., L. Bertoluzzi, V. Gonzalez-Pedro, S. Gimenez, F. Fabregat-Santiago, K. W. Kemp, E. H. Sargent, and J. Bisquert. 2013. Selective contacts drive charge extraction in quantum dot solids via asymmetry in carrier transfer kinetics. *Nat. Commun.* 4:1–8. doi:10.1038/ncomms3272. Available from:  
<http://dx.doi.org/10.1038/ncomms3272>

Mukherji, A., B. Seger, G. Q. Lu, and L. Wang. 2011. Nitrogen doped Sr<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub> coupled with graphene sheets as photocatalysts for increased photocatalytic hydrogen production. *ACS Nano.* 5:3483–3492. doi:10.1021/nn102469e.

Mutuma, B. K., G. N. Shao, W. D. Kim, and H. T. Kim. 2015. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties. *J. Colloid Interface Sci.* 442:1–7. doi:10.1016/j.jcis.2014.11.060.

Nanoshel. 2019. Degussa P25. Catalog. 1. Available from:  
<https://www.nanoshel.com/product/degussa-p25-titanium-dioxide/#>

Nanotecnología. 2016. Óxido de grafeno: el más desconocido de la familia del carbono. 6–8. Available from:  
<https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2016/08/24/oxido-de-grafeno-el-mas-desconocido-de-la-familia-del-carbono/>

Naseri, N., P. Sangpour, and A. Z. Moshfegh. 2011. Visible light active Au:TiO<sub>2</sub> nanocomposite photoanodes for water splitting: Sol-gel vs. sputtering. *Electrochim. Acta.* 56:1150–1158. doi:10.1016/j.electacta.2010.10.080.

Naumov, V., T. Gavrilko, L. Fedorenko, V. Kshnyakin, V. Shymanovska, L. Kernazhitsky, and J. Baran. 2013. Room temperature photoluminescence of anatase and rutile TiO<sub>2</sub> powders. *J. Lumin.* 146:199–204.

doi:10.1016/j.jlumin.2013.09.068. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.09.068>

O'Regan, B., and M. Grätzel. 1991. A low-cost, high-efficiency solar cella based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature.* 354:56–58. doi:10.1038/350055a0.

Ohko, Y., K. Hashimoto, and A. Fujishima. 1997. Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low-intensity UV illumination on titanium dioxide thin films. *J. Phys. Chem. A.* 101:8057–8062. doi:10.1021/jp972002k.

Ollis, D. F. SOLAR · ASSISTED PHOTOCATALYSIS FOR WATER PURIFICATION : ISSUES , DATA , QUESTIONS. 593–622.

Osterloh, F. E. 2013. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting. *Chem. Soc. Rev.* 42:2294–2320.

doi:10.1039/c2cs35266d.

Pan, K., Y. Dong, W. Zhou, G. Wang, Q. Pan, Y. Yuan, X. Miao, and G. Tian. 2012. TiO<sub>2</sub>-B nanobelt/anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticle heterophase nanostructure fabricated by layer-by-layer assembly for high-efficiency dye-sensitized solar cells.

*Electrochim. Acta.* 88:263–269. doi:10.1016/j.electacta.2012.10.066. Available

from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.066>

Pan, X., Y. Zhao, S. Liu, C. L. Korzeniewski, S. Wang, and Z. Fan. 2012.

Comparing graphene-TiO<sub>2</sub> nanowire and graphene-TiO<sub>2</sub> nanoparticle composite photocatalysts. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 4:3944–3950.

doi:10.1021/am300772t.

Pandikumar, A., S. Murugesan, and R. Ramaraj. 2010. Functionalized silicate sol - Gel-supported TiO<sub>2</sub> - Au core - Shell nanomaterials and their photoelectrocatalytic activity. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2:1912–1917. doi:10.1021/am100242p.

Panwar, N. L., S. C. Kaushik, and S. Kothari. 2011. Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*

15:1513–1524. doi:10.1016/j.rser.2010.11.037. Available from:

<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.037>

Di Paola, A., M. Bellardita, and L. Palmisano. 2013. Brookite, the Least Known TiO<sub>2</sub> Photocatalyst.

Paramasivam, I., H. Jha, N. Liu, and P. Schmuki. 2012. A review of photocatalysis using self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes and other ordered oxide nanostructures. *Small*. 8:3073–3103. doi:10.1002/smll.201200564.

Park, J., Y. S. Cho, S. J. Sung, M. Byeon, S. J. Yang, and C. R. Park. 2018. Characteristics tuning of graphene-oxide-based-graphene to various end-uses. *Energy Storage Mater.* 14:8–21. doi:10.1016/j.ensm.2018.02.013. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.02.013>

Peigney, A., C. Laurent, E. Flahaut, R. R. Bacsa, and A. Rousset. 2001. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes. 39:507–514.

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. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.036. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>

Pendolino, F., N. Armata, T. Masullo, and A. Cuttitta. 2015. Temperature influence on the synthesis of pristine graphene oxide and graphite oxide. *Mater. Chem. Phys.* 164:71–77. doi:10.1016/j.matchemphys.2015.08.024. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.08.024>

Peng, Y. P., Y. T. Yeh, S. I. Shah, and C. P. Huang. 2012. Concurrent photoelectrochemical reduction of CO<sub>2</sub> and oxidation of methyl orange using nitrogen-doped TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B Environ.* 123–124:414–423. doi:10.1016/j.apcatb.2012.04.037. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.04.037>

Ponsonnet, L., C. Donnet, K. Varlot, J. M. Martin, A. Grill, and V. Patel. 1998. EELS analysis of hydrogenated diamond-like carbon films. *Thin Solid Films*. 319:97–100. doi:10.1016/S0040-6090(97)01094-8.

Rajh, T., N. M. Dimitrijevic, M. Bissonnette, T. Koritarov, and V. Konda. 2014. Titanium dioxide in the service of the biomedical revolution. *Chem. Rev.* 114:10177–10216. doi:10.1021/cr500029g.

Rambabu, Y., U. Kumar, N. Singhal, M. Kaushal, M. Jaiswal, S. L. Jain, and S. C. Roy. 2019. Photocatalytic reduction of carbon dioxide using graphene oxide wrapped TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Appl. Surf. Sci.* 485:48–55. doi:10.1016/j.apsusc.2019.04.041. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.04.041>

Ramón García, M. L., and M. Ramón. 2007. Introducción al Método de Rietveld. *Cent. Investig. en Energía, Univ. Nac. Autónoma México.* 34. Available from: [http://xml.ier.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual\\_RietveldML1.pdf](http://xml.ier.unam.mx/xml/ms/Doctos/Manual_RietveldML1.pdf)

Rincón, A. G., and C. Pulgarin. 2004. Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>: Implications in solar water disinfection. *Appl. Catal. B Environ.* 51:283–302. doi:10.1016/j.apcatb.2004.03.007.

El Saeed, A. M., M. A. El-Fattah, and M. M. Dardir. 2015. Synthesis and characterization of titanium oxide nanotubes and its performance in epoxy nanocomposite coating. *Prog. Org. Coatings.* 78:83–89. doi:10.1016/j.porgcoat.2014.09.019. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.09.019>

Saleh, T. A., and V. K. Gupta. 2012. Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* 371:101–106. doi:10.1016/j.jcis.2011.12.038. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2011.12.038>

Sayama, K., K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, and H. Arakawa. 2002. A new photocatalytic water splitting system under visible light irradiation mimicking a Z-scheme mechanism in photosynthesis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 148:71–77. doi:10.1109/HICSS.2006.261.

Schedin, F., A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov. 2007. Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mater.* 6:652–655. doi:10.1038/nmat1967.

Schöche, S., N. Hong, M. Khorasaninejad, A. Ambrosio, E. Orabona, P. Maddalena, and F. Capasso. 2017. Optical properties of graphene oxide and reduced graphene oxide determined by spectroscopic ellipsometry. *Appl. Surf. Sci.* 421:778–782. doi:10.1016/j.apsusc.2017.01.035.

Schwegmann, H., J. Ruppert, and F. H. Frimmel. 2013. Influence of the pH-value on the photocatalytic disinfection of bacteria with TiO<sub>2</sub> - Explanation by DLVO and XDLVO theory. *Water Res.* 47:1503–1511. doi:10.1016/j.watres.2012.11.030. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.11.030>

Scibioh, M. A., and B. (2004). Viswanathan. 2004. Electrochemical reduction of carbon dioxide: a status report. In: *In Proc Indian Natn Sci Acad.* p. 1–56.

Shakir, M., Noor-E-Iram, M. S. Khan, S. I. Al-Resayes, A. A. Khan, and U. Baig. 2014. Electrical conductivity, isothermal stability, and ammonia-sensing performance of newly synthesized and characterized organic-inorganic polycarbazole-titanium dioxide nanocomposite. *Ind. Eng. Chem. Res.* 53:8035–8044. doi:10.1021/ie404314q.

Shen, S., J. Chen, M. Wang, X. Sheng, X. Chen, X. Feng, and S. S. Mao. 2018. Titanium dioxide nanostructures for photoelectrochemical applications. *Prog. Mater. Sci.* 98:299–385. doi:10.1016/j.pmatsci.2018.07.006. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.07.006>

Shen, Y., P. Zhou, Q. Q. Sun, L. Wan, J. Li, L. Y. Chen, D. W. Zhang, and X. B. Wang. 2011. Optical investigation of reduced graphene oxide by spectroscopic ellipsometry and the band-gap tuning. *Appl. Phys. Lett.* 99:2009–2012. doi:10.1063/1.3646908.

Sing, K. S. W., D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska. 1985. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.

Skinner, D. E., D. P. Colombo, J. J. Cavaleri, and R. M. Bowman. 1995. Femtosecond investigation of electron trapping in semiconductor nanoclusters. *J. Phys. Chem.* 99:7853–7856. doi:10.1021/j100020a003.

Skoog, D. A., J. F. Holler, and S. R. Crouch. 2008. *Principios de análisis instrumental*. (C. L. Editores, editor.). México, D.F.

Song, H., H. Jiang, X. Liu, and G. Meng. 2006. Efficient degradation of organic pollutant with WO<sub>x</sub> modified nano TiO<sub>2</sub> under visible irradiation. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 181:421–428. doi:10.1016/j.jphotochem.2006.01.001.

Stobinski, L., B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, and I. Bieloshapka. 2014. Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 195:145–154. doi:10.1016/j.elspec.2014.07.003. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.elspec.2014.07.003>

Tahir, M., and N. S. Amin. 2013. Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 25:560–579. doi:10.1016/j.rser.2013.05.027. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.027>

Tan, L. L., W. J. Ong, S. P. Chai, and A. R. Mohamed. 2017. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with H<sub>2</sub>O over graphene oxide-supported oxygen-rich TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalyst under visible light irradiation: Process and kinetic studies. *Chem. Eng. J.* 308:248–255. doi:10.1016/j.cej.2016.09.050. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.050>

Tay, Q., and Z. Chen. 2016. Effective charge separation towards enhanced photocatalytic activity via compositing reduced graphene oxide with two-phase anatase/brookite TiO<sub>2</sub>. *Int. J. Hydrogen Energy.* 41:10590–10597. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.04.022. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.022>

Testino, A., I. R. Bellobono, V. Buscaglia, C. Canevali, M. D'Arienzo, S. Polizzi, R. Scotti, and F. Morazzoni. 2007. Optimizing the Photocatalytic Properties of Hydrothermal TiO<sub>2</sub> by the Control of Phase Composition and Particle ... *J. Am.*

Chem. Soc. 129:3564–75. Available from:  
<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17341070>

Tian, Y., and T. Tatsuma. 2005. Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO<sub>2</sub> films loaded with gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 127:7632–7637. doi:10.1021/ja042192u.

Tombros, N., C. Jozsa, M. Popinciuc, H. T. Jonkman, and B. J. Van Wees. 2007. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature. *Nature*. 448:571–574. doi:10.1038/nature06037.

Toyoda, T., S. Tsugawa, and Q. Shen. 2009. Photoacoustic spectra of Au quantum dots adsorbed on nanostructured TiO<sub>2</sub> electrodes together with the photoelectrochemical current characteristics. *J. Appl. Phys.* 105. doi:10.1063/1.3074500.

Tran, H. T. T., H. Kosslick, M. F. Ibad, C. Fischer, U. Bentrup, T. H. Vuong, L. Q. Nguyen, and A. Schulz. 2016. Photocatalytic Performance of Highly Active Brookite in the Degradation of Hazardous Organic Compounds Compared to Anatase and Rutile. *Appl. Catal. B Environ.* 200:647–658. doi:10.1016/j.apcatb.2016.07.017. Available from:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.07.017>

Tran, M. H., C. S. Yang, S. Yang, I. J. Kim, and H. K. Jeong. 2014. Influence of graphite size on the synthesis and reduction of graphite oxides. *Curr. Appl. Phys.* 14:S74–S79. doi:10.1016/j.cap.2013.11.038. Available from:  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2013.11.038>

U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. 2017. Libro del Web de Química del NIST. Base Datos Ref. Estándar del NIST Número 69. 1. Available from: <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/>

Varghese, O. K., X. Yang, J. Kendig, M. Paulose, K. Zeng, C. Palmer, K. G. Ong, and C. A. Grimes. 2006. A transcutaneous hydrogen sensor: From design to application. *Sens. Lett.* 4:120–128. doi:10.1166/sl.2006.022.

Veréb, G., L. Manczinger, G. Bozsó, A. Sienkiewicz, L. Forró, K. Mogyorósi, K. Hernádi, and A. Dombi. 2013. Comparison of the photocatalytic efficiencies of bare and doped rutile and anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts under visible light for phenol

degradation and E. coli inactivation. *Appl. Catal. B Environ.* 129:566–574. doi:10.1016/j.apcatb.2012.09.045. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.045>

Vijaya Venkata Raman, S., S. Iniyar, and R. Goic. 2012. A review of climate change, mitigation and adaptation. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 16:878–897. doi:10.1016/j.rser.2011.09.009. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.09.009>

Vinogradov, A. V., V. V. Vinogradov, and A. V. Agafonov. 2013. A simple preparation of highly photoactive Fe(III)-doped titania nanocrystals by annealing-free approach. *J. Alloys Compd.* 581:675–678. doi:10.1016/j.jallcom.2013.07.192. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.192>

Wang, B., W. Chen, Y. Song, G. Li, W. Wei, J. Fang, and Y. Sun. 2018. Recent progress in the photocatalytic reduction of aqueous carbon dioxide. *Catal. Today.* 311:23–39. doi:10.1016/j.cattod.2017.10.006. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.10.006>

Wang, H., and J. P. Lewis. 2006. Second-generation photocatalytic materials: Anion-doped TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Condens. Matter.* 18:421–434. doi:10.1088/0953-8984/18/2/006.

Wang, W., S. Wang, X. Ma, and J. Gong. 2011. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.* 40:3703–3727. doi:10.1039/c1cs15008a.

Wang, Y., H. Cheng, Y. Hao, J. Ma, W. Li, and S. Cai. 1999. Preparation, characterization and photoelectrochemical behaviors of Fe(III)-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Mater. Sci.* 34:3721–3729. doi:10.1023/A:1004611724069.

Wang, Y., M. Zhong, F. Chen, and J. Yang. 2009. Visible light photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>/D-PVA for MO degradation. *Appl. Catal. B Environ.* 90:249–254. doi:10.1016/j.apcatb.2009.03.032.

Warren, B. E. 1941. X-ray diffraction in random layer lattices. *Phys. Rev.* 59:693–698. doi:10.1103/PhysRev.59.693.

Whipple, D. T., E. C. Finke, and P. J. A. Kenis. 2010. Microfluidic reactor for the electrochemical reduction of carbon dioxide: The effect of pH. *Electrochem. Solid-State Lett.* 13:109–111. doi:10.1149/1.3456590.

Xi, J., Q. Zhang, K. Park, Y. Sun, and G. Cao. 2011. Enhanced power conversion efficiency in dye-sensitized solar cells with TiO<sub>2</sub> aggregates/nanocrystallites mixed photoelectrodes. *Electrochim. Acta.* 56:1960–1966. doi:10.1016/j.electacta.2010.11.054. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.11.054>

Xiang, Q., and M. Jaroniec. 2011. Nanoscale Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> - production activity of graphene-modified titania nanosheets. 3670–3678. doi:10.1039/c1nr10610d.

Xiang, Q., J. Yu, and M. Jaroniec. 2011. Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub>-production activity of graphene-modified titania nanosheets. *Nanoscale.* 3:3670. doi:10.1039/c1nr10610d. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1nr10610d>

Xiaoding, X., H. Vonk, A. C. J. M. Van De Riet, A. Cybulski, A. Stankiewicz, and J. A. Moulijn. 1996. Monolithic catalysts for selective hydrogenation of benzaldehyde. *Catal. Today.* 30:91–97. doi:10.1016/0920-5861(95)00325-8.

Yadav, H. M., and J. S. Kim. 2016. Solvothermal synthesis of anatase TiO<sub>2</sub>-graphene oxide nanocomposites and their photocatalytic performance. *J. Alloys Compd.* 688:123–129. doi:10.1016/j.jallcom.2016.07.133.

Yan, J., and F. Zhou. 2011. TiO<sub>2</sub> nanotubes: Structure optimization for solar cells. *J. Mater. Chem.* 21:9406–9418. doi:10.1039/c1jm10274e.

Yang, L., Y. Lin, J. Jia, X. Xiao, X. Li, and X. Zhou. 2008. Light harvesting enhancement for dye-sensitized solar cells by novel anode containing cauliflower-like TiO<sub>2</sub> spheres. *J. Power Sources.* 182:370–376. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.03.013.

Ye, R., C. Xiang, J. Lin, Z. Peng, K. Huang, Z. Yan, N. P. Cook, E. L. G. Samuel, C. C. Hwang, G. Ruan, G. Ceriotti, A. R. O. Raji, A. A. Martí, and J. M. Tour. 2013. Coal as an abundant source of graphene quantum dots. *Nat. Commun.* 4:1–7. doi:10.1038/ncomms3943.

Yin, M., C. Wu, Y. Lou, C. Burda, J. T. Koberstein, Y. Zhu, and S. O. Brien. 2005. Copper Oxide Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 9506–9511.

Zachariah, A., K. V Baiju, S. Shukla, K. S. Deepa, J. James, and K. G. K. Warriar. 2008. Synergistic Effect in Photocatalysis Processed via Sol-Gel Solvent Mixing and Calcination. *J. Phys. Chem. C.* 112:11345–11356.

Zeng, K., and D. Zhang. 2010. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy Combust. Sci.* 36:307–326. doi:10.1016/j.pecs.2009.11.002. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2009.11.002>

Zhang, G., K. Pan, W. Zhou, Y. Qu, Q. Pan, B. Jiang, G. Tian, G. Wang, Y. Xie, Y. Dong, X. Miao, and C. Tian. 2012. Anatase TiO<sub>2</sub> pillar-nanoparticle composite fabricated by layer-by-layer assembly for high-efficiency dye-sensitized solar cells. *Dalt. Trans.* 41:12683–12689. doi:10.1039/c2dt31046e.

Zhang, H., G. Chen, and D. W. Bahnemann. 2009. Photoelectrocatalytic materials for environmental applications. *J. Mater. Chem.* 19:5089–5121. doi:10.1039/b821991e.

Zhang, H., and Y. Zhu. 2010. Significant visible photoactivity and antiphotocorrosion performance of CdS photocatalysts after monolayer polyaniline hybridization. *J. Phys. Chem. C.* 114:5822–5826. doi:10.1021/jp910930t.

Zhang, J., Q. Xu, Z. Feng, M. Li, and C. Li. 2008. Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>. *Angew. Chemie.* 120:1790–1793. doi:10.1002/ange.200704788.

Zhang, Q., X. Guo, X. Huang, S. Huang, D. Li, Y. Luo, Q. Shen, T. Toyoda, and Q. Meng. 2011. Highly efficient CdS/CdSe-sensitized solar cells controlled by the structural properties of compact porous TiO<sub>2</sub> photoelectrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13:4659–4667. doi:10.1039/c0cp02099k.

Zhang, Y., F. Wang, H. Zhu, D. Zhang, and J. Chen. 2017. Elongated TiO<sub>2</sub>nanotubes directly grown on graphene nanosheets as an efficient material for supercapacitors and absorbents. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 101:297–305. doi:10.1016/j.compositesa.2017.06.026.

Zhao, L., W. Dong, F. Zheng, L. Fang, and M. Shen. 2012. Interrupted growth and photoelectrochemistry of Cu<sub>2</sub>O and Cu particles on TiO<sub>2</sub>. *Electrochim. Acta*. 80:354–361. doi:10.1016/j.electacta.2012.07.034.

Zhao, Y., N. Hoivik, and K. Wang. 2016. Recent advance on engineering titanium dioxide nanotubes for photochemical and photoelectrochemical water splitting. *Nano Energy*. 30:728–744. doi:10.1016/j.nanoen.2016.09.027. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.09.027>

Dirección General de Bibliotecas UAQ