

# ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

## FACULTAD DE CIENCIAS

### ESTUDIO DE LA SEPARACIÓN DE CARGA ELÉCTRICA FOTOGENERADA EN ESTRUCTURAS DE DIÓXIDO DE TITANIO-PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO DOPADOS CON FÓSFORO

TRABAJO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICA

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

ERIKA BELEN AMANTA ANDRANGO

`erika.amanta@epn.edu.ec`

Director: CRISTIAN PATRICIO SANTACRUZ TERÁN, PH.D.

`cristian.santacruz@epn.edu.ec`

QUITO, AGOSTO 2022

## DECLARACIÓN

Yo ERIKA BELEN AMANTA ANDRANGO, declaro bajo juramento que el trabajo aquí escrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual, correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normatividad institucional vigente.

---

Erika Belen Amanta Andrango

## CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por ERIKA BELEN AMANTA AN-  
DRANGO, bajo mi supervisión.

---

Cristian Patricio Santacruz Terán, Ph.D.  
Director del Proyecto

## **AGRADECIMIENTO ESPECIAL**

A mi director de tesis PhD. Cristian Santacruz por todo su esfuerzo, apoyo e infinita paciencia y por su inestimable ayuda durante la elaboración del presente trabajo. A los integrantes del Laboratorio de Materia Condensada por todo su esfuerzo y colaboración.

Agradezco a mis padres Gonzalo Amanta, y María Luisa Andrango por toda la paciencia, a mis hermanos Grace, Romel y David, por todo el apoyo moral, a mis sobrinos Victoria y Daniel por mostrarme que las fuerzas nunca se acaban cuando se quiere algo. A Haru, que su sola presencia dispersa dudas y brinda esperanza para seguir adelante.

Agradezco también al Dr. Carlos Reinoso, de la Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay, a Isamar Sarabia y a todas las personas que aportaron para el desarrollo de este proyecto.

A mis amigos Karen, Daysi, Gary, Miguel, Orlando, Pedro, Javier y Nathaly Gualotuña, por creer en mi y no permitir que me rindiera, por su apoyo y compañía en el transcurso de la carrera.

## **DEDICATORIA**

*A mis niños Tebo, Viky y Danielito, que nos hacen ser mejores.*

*Para que la ciencia llegue a ellos.*

# Índice general

<b>1</b>	<b>Introducción</b>	<b>1</b>
1.1	Dióxido de Titanio ( $TiO_2$ ) . . . . .	2
1.2	Puntos cuánticos de Grafeno (GQD) . . . . .	3
1.2.1	Importancia del dopaje con Fósforo . . . . .	4
<b>2</b>	<b>Metodología</b>	<b>5</b>
2.1	Síntesis . . . . .	5
2.1.1	Síntesis de Puntos cuánticos de grafeno . . . . .	5
2.1.2	Síntesis de Puntos cuánticos de grafeno dopados con fósforo . . . . .	5
2.1.3	Síntesis de Dióxido de Titanio . . . . .	6
2.1.4	Dopaje del $TiO_2$ con los GQD y P-GQD . . . . .	6
2.2	Caracterización . . . . .	7
2.2.1	Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-VIS) . . . . .	7
2.2.2	Espectroscopia de Fluorescencia . . . . .	10
2.2.3	Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	10
2.2.4	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) . . . . .	12
2.2.5	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) . . . . .	14
2.2.6	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) . . . . .	16
2.2.7	Microbalanza de cuarzo (QCM) . . . . .	17
2.2.8	Voltametría Cíclica (CV) . . . . .	18
2.2.9	Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) . . . . .	21
<b>3</b>	<b>Resultados y Discusión</b>	<b>25</b>
3.1	Caracterización de los GQD y P-GQD . . . . .	25
3.1.1	Propiedades ópticas: Espectroscopia UV/VIS y de fluorescencia . . . . .	25
3.1.2	Estudio de grupos funcionales: FTIR . . . . .	28
3.2	Caracterización física de las NP de Dióxido de titanio . . . . .	30
3.2.1	Estructura cristalina y morfología: XRD y AFM . . . . .	30
3.2.2	Propiedades ópticas: Reflectancia difusa y ancho de banda prohibida . . . . .	33
3.3	Estructura química: FTIR y XPS . . . . .	37
3.4	Propiedades Electroquímicas: Voltametría y EIS . . . . .	43

<b>4 Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>56</b>
4.1 Conclusiones . . . . .	56
4.2 Recomendaciones . . . . .	58
<b>Bibliografía</b>	<b>59</b>

# Índice de figuras

1.1	Formas alotrópicas del $TiO_2$ . . . . .	3
1.2	Alineación de las bandas de conducción y de valencia con los niveles HOMO y LUMO . . . . .	4
2.1	Esfera integradora. . . . .	9
2.2	Esquema XRD . . . . .	11
2.3	Difracción de rayos X . . . . .	11
2.4	Esquema FTIR . . . . .	13
2.5	Esquema XPS . . . . .	14
2.6	Esquema AFM . . . . .	16
2.7	Celda electroquímica . . . . .	18
2.8	Corriente contra tiempo . . . . .	20
2.9	Circuito equivalente de los valores de impedancia compleja . . . . .	22
2.10	Gráfico de Mott-Schottky . . . . .	23
2.11	Vidrio FTO con recubrimiento . . . . .	24
3.1	Espectros de absorción de los GQD y P-GQD . . . . .	26
3.2	Tauc plot de los GQD y P-GQD . . . . .	26
3.3	Fluorescencia GQD . . . . .	27
3.4	Espectros de fluorescencia de los GQD y P-GQD con $\lambda_{Ex} = 403 \text{ nm}$ . . . . .	27
3.5	Espectros de fluorescencia de los GQD y P-GQD en la región UV . . . . .	28
3.6	Espectros FTIR de los GQD y P-GQD . . . . .	29
3.7	XRD $TiO_2$ . . . . .	30
3.8	AFM partículas de $TiO_2$ y su histograma . . . . .	31
3.9	patron de la XRD del $TiO_2$ y los diferentes dopajes con GQD y P – GQD . . . . .	32
3.10	Band bending del $TiO_2$ y de los GQD/P-GQD . . . . .	33
3.11	Espectros de reflectancia difusa del $TiO_2$ y $TiO_2/GQD$ . Cálculo de su band gap por el método de Kubelka Munk . . . . .	34
3.12	Espectros de reflectancia difusa del $TiO_2/P – GQD$ . Cálculo de su band gap por el método de Kubelka Munk . . . . .	35
3.13	Ilustración esquemática de bandas de valencia y conducción . . . . .	36
3.14	XPS del $TiO_2$ y del $TiO_2/GQD$ . . . . .	38
3.15	Espectros de alta resolución del O1s del $TiO_2$ y de $TiO_2/GQD$ . . . . .	38

3.16	Espectros de alta resolución del C1s del $TiO_2$ y de $TiO_2/GQD$ . . . . .	39
3.17	Espectros de alta resolución del Ti2p del $TiO_2$ y de $TiO_2/GQD$ . . . . .	40
3.18	Espectro FTIR del $TiO_2$ y sus diferentes dopajes . . . . .	41
3.19	Nivel LUMO de GQD y P-GQD . . . . .	44
3.20	Voltamtría Cíclica del $TiO_2$ con sus diferentes dopajes. Actividad electro-catalítica en ausencia de luz . . . . .	46
3.21	Voltametría Cíclica del $TiO_2$ con sus diferentes dopajes. Fotoactividad en presencia de luz uv de $403nm$ . . . . .	48
3.22	Voltametría Cíclica del $TiO_2$ con sus diferentes dopajes. Fotoactividad en presencia de luz visible. . . . .	50
3.23	Gráficas de Mott Schotky para el $TiO_2$ y sus diferentes dopajes . . . . .	53
3.24	Ilustración esquemática de bandas de valencia y conducción . . . . .	54

# Índice de tablas

3.1	Picos notables del espectro FTIR de los GQD . . . . .	29
3.2	Picos notables del espectro FTIR de los P-GQD . . . . .	29
3.3	Valores band gap calculados por el método Kubelka Munk . . . . .	37
3.4	Composición química porcentual de la superficial de nanopartículas de $TiO_2$ y $TiO_2/GQD$ mediante análisis XPS . . . . .	37
3.5	Picos notables del espectro FTIR del $TiO_2$ . . . . .	41
3.6	Picos notables del espectro FTIR al dopaje $TiO_2/GQD - M1$ . . . . .	42
3.7	Picos notables del espectro FTIR al dopaje $TiO_2/P - GQD (M1P)$ . . . . .	42
3.8	Picos notables del espectro FTIR al dopaje $TiO_2/P - GQD (M2P)$ . . . . .	43
3.9	Valores obtenidos para $D_0, k^0$ , y la densidad de transferencia de carga para el pico de oxidación . . . . .	44
3.10	Valores obtenidos para $D_0, k^0$ , y la densidad de transferencia de carga para el pico de reducción . . . . .	45
3.11	Incremento porcentual del área de los voltanogramas en ausencia de luz para el $TiO_2$ y sus diferentes dopajes . . . . .	47
3.12	Incremento porcentual del área de los voltanogramas en presencia de luz UV para el $TiO_2$ y sus diferentes dopajes . . . . .	49
3.13	Incremento porcentual del área de los voltanogramas en presencia de luz visible para el $TiO_2$ y sus diferentes dopajes . . . . .	51
3.14	Densidad de transferencia de carga para el pico de oxidación con luz UV y Visible . . . . .	51
3.15	Densidad de transferencia de carga para el pico de reducción en presencia de luz Uv y Vis . . . . .	51
3.16	Valores de los portadores de carga ( $N_p$ ) del $TiO_2$ y sus diferentes dopajes. Valores de las energías de Fermi ( $E_F$ ) correspondientes a los valores de energía de la banda de conducción y valores de energéticos de la banda de valencia, medidos respecto al vacío. . . . .	55

# Resumen

La contaminación ambiental en aguas residuales es un problema de gran importancia e impacto en la salud pública. Los fotocatalizadores de semiconductores permiten hacer frente a la contaminación del agua, ya que facilita la degradación de compuestos en aguas residuales. Al lograr mejorar la transferencia y separación de carga en los semiconductores, se incrementa su actividad catalítica y fotocatalítica, lo que permite una mejor degradación de residuos.

El presente trabajo investiga el estudio de la transferencia de carga en nanopartículas de Dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) dopadas con puntos cuánticos de grafeno (GQD) y puntos cuánticos de grafeno dopados con fósforo (PGQD). Se sintetizaron nanopartículas de  $TiO_2$  en fase anatasa a partir de  $TiO(SO_4)$  mediante el método de sol-gel, mientras que los GQD y PGQD fueron sintetizados a partir de grafeno exfoliado mecánicamente.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por espectroscopía Ultravioleta visible, infrarroja, fotoelectrones por incidencia de rayos X y difracción de rayos X. Mientras que la caracterización electroquímica se realizó por voltametría cíclica y por espectroscopía de impedancia electroquímica.

El método de síntesis permitió la adsorción superficial de GQD en la superficie de las nanopartículas de  $TiO_2$ . Las medidas de voltametría cíclica mostraron un incremento en el área de los voltanogramas por sobre el 60 % tanto en ausencia de luz, con luz UV y visible, mientras que las medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica permitieron calcular un aumento del 30 % en el número de portadores de carga para nanopartículas de  $TiO_2$  dopadas con GQD. La caracterización electroquímica reveló que al dopar nanopartículas de  $TiO_2$  con GQD, se mejora la transferencia de carga, ya que el número de portadores de carga aumenta.

**Palabras clave:** Voltametría cíclica, portadores de carga, GQD,  $TiO_2$ , anatasa, Mott Schottky

# Astract

Environmental pollution in wastewater is a problem of great importance and impact on public health. Semiconductor photocatalysts make it possible to deal with water pollution, as they facilitate the degradation of compounds in wastewater. By improving the transfer and separation of charge in semiconductors, their catalytic and photocatalytic activity is increased, which allows a better degradation of residues.

The present work investigates the study of charge transfer in titanium dioxide nanoparticles ( $TiO_2$ ) doped with graphene quantum dots (GQD) and graphene quantum dots doped with phosphorus (PGQD).  $TiO_2$  nanoparticles were synthesized in anatase phase from  $TiO(SO_4)$  by solgel method, while GQD and PGQD were synthesized from mechanically exfoliated graphene.

The synthesized materials were characterized by ultraviolet visible spectroscopy, infrared, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction. While the electron transfer was evaluated out by cyclic voltammetry and by electrochemical impedance spectroscopy.

The synthesis method allowed the surface adsorption of GQD on the surface of the  $TiO_2$  nanoparticles. The cyclic voltammetry measurements showed an increase in the area of the voltanograms of over 60 % both in the absence of light, with UV and visible light, while the electrochemical impedance spectroscopy measurements allowed calculating an increase of 30 % in the number of charge carriers for GQD-doped  $TiO_2$  nanoparticles. Electrochemical characterization revealed that by doping  $TiO_2$  nanoparticles with GQD, charge transfer is improved as the number of charge carriers increases.

**Keywords:** Cyclic voltammetry, charge carriers, GQD,  $TiO_2$ , anatase, Mott Schottky.

# Capítulo 1

## Introducción

La contaminación ambiental en ríos y mares por residuos orgánicos, antibióticos y pigmentos, entre otros, es un problema emergente de gran importancia y trascendencia con impacto en la salud pública. Debido a la presión social y medioambiental, las industrias tuvieron que reducir la cantidad de aguas residuales que producían, así como tratarlas antes de ser eliminadas [1]. Entre las diversas opciones de tratamiento, la fotocatalisis permite la degradación de los contaminantes del agua de una manera simple, conveniente, eficiente, económicamente viable y respetuosa con el medio ambiente.

En los últimos años el interés científico por sintetizar, caracterizar, manipular y aplicar nanopartículas en procesos fotocatalíticos, se ha incrementado debido a que estas presentan mejores propiedades respecto a las partículas de tamaño macro; esto se debe a su tamaño, ya que un gran porcentaje de los átomos que conforman la nanopartícula esta en su superficie. Propiedades como la elasticidad, dureza, conductividad magnética, eléctrica y térmica mejoran a escala nanométrica [2]. Cuando se incrementa la cantidad de átomos de la superficie de las nanopartículas respecto de los de su volumen se puede observar una modificación en las propiedades de la partícula en sí, así como una modificación en su interacción con el medio que las rodea. Esto hace que adquieran propiedades magnéticas, ópticas, eléctricas y catalíticas que las hacen eficientes para ser utilizadas en varios campos como sensores, catalizadores etc [3].

El grafeno consiste en una o pocas láminas de átomos de carbono dispuestos en una red cristalina bidimensional (2D) con enlaces  $sp^2$ . La matriz hexagonal de átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes  $sp^2$ , es capaz de apilarse para formar una red 3D de pocas capas [4]. El grafeno tiene extraordinarias propiedades mecánicas, térmicas, electrónicas y químicas [5], por lo que tiene diversas aplicaciones en muchos campos, como en la electrónica, conversión y almacenamiento de energía, sensores, biomedicina y catálisis. En cuanto a la fotocatalisis, el grafeno se ha empleado ampliamente para sustituir a los metales nobles como aceptor de electrones, promoviendo así la separación de carga fotogenerada en fotocatalizadores de semiconductores. Sin embargo, el grafeno monocapa no puede absorber

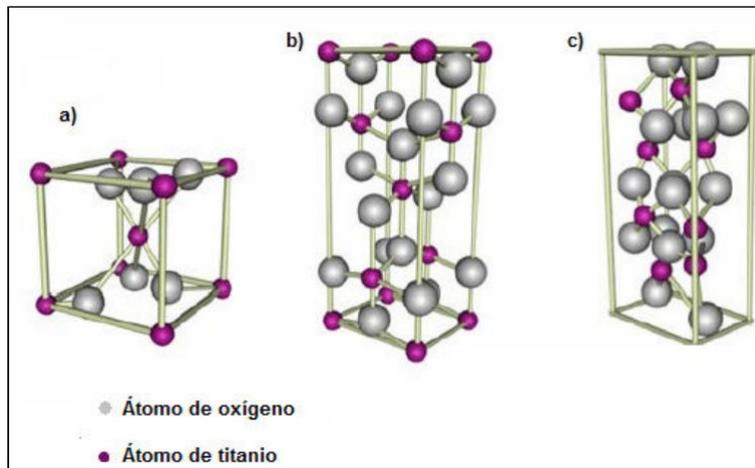
fotones para producir pares electrón-hueco debido a la falta de banda prohibida intrínseca, lo que limita significativamente su aplicación práctica en fotocatalisis [6]. Cuando el tamaño del grafeno se vuelve comparable al radio del excitón de Bhor, los efectos de confinamiento cuántico se vuelven significativos [7]. Se ha demostrado los niveles energéticos del grafeno pueden variar controlando el tamaño de los llamados puntos cuánticos de grafeno (GQDs) [6]. Debido a su confinamiento cuántico y efectos de borde, los GQD tienen propiedades únicas, como una luminiscencia de azul ultravioleta a verde, una excelente fotoestabilidad, biocompatibilidad, inercia química [5].

Los GQD son materiales de dimensión 0 (0D) que han exhibido aplicaciones prometedoras en numerosos campos debido a sus propiedades electrónicas. Los GQDs pueden ser utilizados en biosensores, biomedicinas, dispositivos solares fotovoltaicos y catálisis, etc. En particular al mezclarlo con otros materiales, como el Dióxido de titanio  $TiO_2$ , se ha logrado mejorar su actividad fotocatalítica. En este trabajo, se modifica las características semiconductoras de los GQDs, mediante el dopaje con fósforo y la adición de grupos P=O. De este modo se puede adaptar las propiedades electrónicas de los GQDs y se transforma su comportamiento de semiconductor tipo n a tipo p. Además, los GQDs son utilizados para mejorar los procesos de separación de carga eléctrica fotogeneradas en nanopartículas de dióxido de titanio, e incrementar sus propiedades fotocatalíticas [6].

## 1.1. Dióxido de Titanio ( $TiO_2$ )

El  $TiO_2$  es uno de los fotocatalizadores más utilizados, por su alta estabilidad química y bajo costo[8]. En su forma nanocrystalina su diámetro promedio se encuentra ente los 200 nm y 300 nm, lo que lo hace atractivo para numerosas aplicaciones en diferentes campos [9]. Al disminuir el tamaño de los cristales a escala nanométrica, se desciende la reflectancia de la luz visible haciendo que el material se vuelve más transparente, por esto las partículas de  $TiO_2$  que tienen un tamaño nanométrico pueden tener una alta transparencia a la luz visible mezclada con la absorción de luz UV, he incluso mostrar iridiscencia [3].

El  $TiO_2$  tiene una estructura cristalina, que puede encontrarse en diferentes formas alotrópicas que son Rutilo, Anatasa, y Brookita. El bloque básico mostrado en sus estructuras consta de un átomo de titanio rodeado por 6 átomos de oxígeno en configuración octaédrica distorsionada, en especial en la fase anatasa donde la distorsión es ligeramente más notable que en la fase rutilo. En la Figura 1.1 se muestran las tres formas de cristalización del dióxido de titanio, el apilamiento del octaedro resulta en una tripleta con átomos de oxígeno coordinados en los cuales las estructuras se visualizan como cadenas de octaedros que comparten dos lados para rutilo y cuatro para anatasa generando alto índice de refracción y bajo coeficiente de absorción. La anatasa y el rutilo, los dos principales polimorfos del  $TiO_2$ , están asociados con un ancho de banda de energía de 3,2 y 3,1 eV, respectivamente [9].



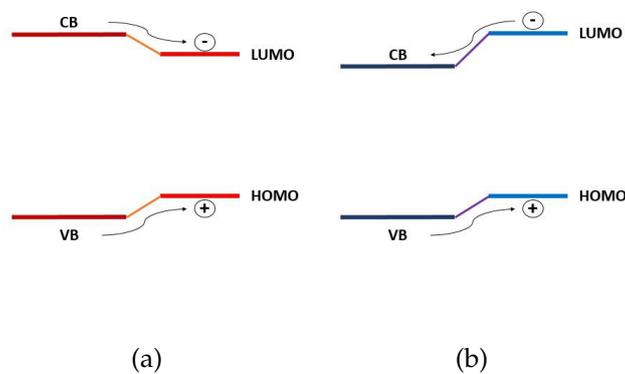
**Figura 1.1:** Estructura cristalina del  $TiO_2$  con sus diferentes formas alotrópicas. a) Rutilo, b) Anatasa, c) Brookita [9].

El  $TiO_2$  en fase Anatasa y Rutilo es un material semiconductor; la interacción de estos semiconductores con fotones que poseen una energía igual o superior a la banda prohibida puede causar la generación de pares electrón-hueco. Para el  $TiO_2$ , esta energía puede ser suministrada por fotones con energía en el rango del ultravioleta cercano. Cuando  $TiO_2$  se ilumina con luz  $\lambda < 390nm$ , un electrón se excita fuera de su nivel de energía y, en consecuencia, deja un hueco en la banda de valencia. A medida que los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción, generan pares electrón-hueco. De este modo el potencial de la banda de valencia es lo suficientemente positivo como para generar radicales hidroxilo ( $\cdot OH$ ) y el potencial de la banda de conducción es lo suficientemente negativo como para reducir el oxígeno molecular en la superficie del  $TiO_2$ . Es así como el  $TiO_2$  es un buen fotocatalizador, ya que el radical hidroxilo es un poderoso agente oxidante que puede atacar la materia orgánica (MO) presente en o cerca de la superficie del  $TiO_2$ , siendo capaz de degradar compuestos tóxicos y biorresistentes en especies inofensivas (por ejemplo,  $CO_2$ ,  $H_2O$ , etc.) [9].

## 1.2. Puntos cuánticos de Grafeno (GQD)

Los puntos cuánticos de carbono pueden clasificarse como nanodiamantes, puntos cuánticos de carbono amorfo o puntos cuánticos de grafeno según su composición de hibridación  $sp^2$  y  $sp^3$ . La literatura muestra que estos nanomateriales son candidatos potenciales para fotocatalizadores, electrocatalizadores o dispositivos fotovoltaicos para la conversión de energía, ya que se ha encontrado que los GQD (láminas de grafeno con tamaños de aproximadamente 100 nm o menos), poseen niveles de energía aislados [10]. Los GQD poseen una o pocas capas de grafeno y grupos químicos conectados en el borde. Son anisotrópicos con dimensión lateral mayor que la altura [11].

El grafeno conductor se ha empleado ampliamente para sustituir los metales nobles como aceptor de electrones, promoviendo así la separación de carga fotogenerada en fotocatalizadores semiconductores. Sin embargo, el grafeno no puede absorber fotones para producir pares electrón-hueco debido a la falta de band gap, que limita significativamente su aplicación práctica en fotocatalisis. La literatura muestra que la banda prohibida del grafeno se puede abrir controlando el tamaño desde su morfología 2D nativa hasta GQD 0D. Desafortunadamente, la alta tasa de recombinación de las cargas fotoexcitadas da como resultado una mala actividad fotocatalítica de los GQD. Esa es la razón por la que los GQD se utilizan principalmente en campos relacionados con la luminiscencia, como la bioimagen y la detección óptica. Cuando los GQD se utilizan como fotosensibilizadores en fotocatalizadores si la órbita molecular desocupada más baja (LUMO) de los GQD no es lo suficientemente alta, los electrones excitados no pueden transferirse a fotocatalizadores semiconductores con un alto potencial de borde de banda de conducción (CB), como se muestra en la Fig. 1.2 (a). Es así como, los GQD actuarían como un centro de recombinación para disminuir los pares de electrón hueco. Sin embargo, alineando adecuadamente el nivel LUMO de los GQD y la CB de los semiconductores se puede fomentar la transferencia de carga electrónica y la separación de carga de los pares electrón-hueco, como se muestra en la Fig. 1.2 (b) [6].



**Figura 1.2:** Posiciones de los estados de energía HOMO - LUMO y de las bandas de valencia y conducción

### 1.2.1. Importancia del dopaje con Fósforo

Dong et al [6], demostraron por primera vez que un nuevo tipo de puntos cuánticos dopados con heteroátomos, a saber, los GQD dopados con fósforo (P-GQD), es un semiconductor de tipo *p*. Por lo tanto, se espera que la decoración de P-GQD en  $TiO_2$  de tipo *n* forme una estructura de unión *p-n*, a través de la transferencia efectiva de portadores fotogenerados para reducir la probabilidad de su recombinación directa, dejando que las partículas cargadas participen en el proceso de degradación [12].

# Capítulo 2

## Metodología

### 2.1. Síntesis

#### 2.1.1. Síntesis de Puntos cuánticos de grafeno

Hay dos formas de sintetizar GQD. Una es la ruta bottom-up (ascendente) que puede ser mediante la pirólisis de hidrocarburos aromáticos policíclicos y el posterior autoensamblaje; o la ciclodeshidrogenación de precursores de polifenileno. También existen métodos bottom-up, hidrotermales que usan ácido cítrico, café molido u otras fuentes de carbono. La otra es la ruta top-down (descendente) a partir de grafeno mediante corte químico, adaptación electroquímica o procesos solvo-térmicos producen GQDs [10].

La síntesis de los GQDs se realizó por la ruta top-down (descendente) por medio de un proceso solvo-termal utilizando 100 mg de grafeno exfoliado mecánicamente, con 20 mL de agua desionizada. La mezcla se sonicó por 20 minutos, se añadió 5 mL de amonio ( $NH_4^+$ ), se agitó vigorosamente y se trasladó a un autoclave de teflón a 180°C por 7 horas. Se sacó la solución en un vaso de precipitados y se dejó reposar al ambiente por 12 horas. Posteriormente se colocó la solución en una plancha con agitación a 60°C y 150 rpm por 4 horas para eliminar el amonio no reaccionado. Se añadió etanol al 70 % en la misma cantidad de volumen, se centrifugó a 8500rpm por 25 minutos y se recolectó el sobrenadante, en donde se encuentran los GQDs.

#### 2.1.2. Síntesis de Puntos cuánticos de grafeno dopados con fósforo

Para realizar la síntesis de los P-GQD, seguimos un procedimiento similar al realizado en la obtención de los GQD, añadiendo una fuente de fósforo, como el  $Na_2HPO_4$ .

Se mezcló 100 mg de grafeno exfoliado mecánicamente, con 20 mL de agua desionizada

y 375 mg de  $Na_2HPO_4$ , se sonicó por 20 minutos, se añadió 5 mL de amonio ( $NH_4^+$ ), se agitó vigorosamente y se trasladó la solución a un autoclave de teflón a  $180^\circ C$  por 7 horas. Se certió la solución en un vaso de precipitados y se dejó reposar al ambiente por 12 horas. Se colocó la solución en una plancha con agitación a  $60^\circ C$  y 150 rpm por 4 horas para eliminar el amonio no reaccionado. Se añadió etanol al 70 % en la misma cantidad de volumen, se centrifugó a 8500 rpm por 25 minutos y se recolectó el sobrenadante, en donde se encuentran los P-GQD.

### 2.1.3. Síntesis de Dióxido de Titanio

Para obtener nanopartículas de  $TiO_2$  mediante el método de sol gel se disolvió aproximadamente 17 g de oxisulfato de titanio ( $TiOSO_4$ ) en 80 mL de agua desionizada a temperatura ambiente con agitación constante de 900 rpm por una hora, a la mezcla obtenida se añadió 50 mL de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 30 % y se dejó en agitación por 1 hora. Se sacó la muestra de la agitación, se mantuvo en refrigeración a  $8^\circ C$  por 24 horas.

Si se formó un precipitado de color blanco y un sobrenadante amarillo-naranja, se recolectó el precipitado. Si no se formó el precipitado, se colocó la muestra en una plancha de calentamiento a  $300^\circ C$  con agitación a 600 rpm. Se esperó aproximadamente por 3 horas hasta que la coloración sea naranja. Se retiró de la plancha y se esperó a que enfríe para centrifugar a 8500 rpm por 15 minutos.

El precipitado se calcinó en una mufla a  $150^\circ C$  por una hora, luego se aumentó la temperatura a  $500^\circ C$  por una hora para obtener la fase anatasa del  $TiO_2$ . Cuando la muestra se enfrió, se pulverizó en un mortero antes de ser guardada. Bajo estas condiciones y medidas, se obtuvieron 5,25 g de  $TiO_2$ .

### 2.1.4. Dopaje del $TiO_2$ con los GQD y P-GQD

Para realizar el dopaje al  $TiO_2$ , se colocó las nanopartículas de  $TiO_2$  en un determinado volumen de la solución con los GQD ó P-GQD; se puso en agitación a 600 rpm por 12 horas a temperatura ambiente. Se retiró de la agitación y se centrifugó a 8500 rpm por 25 minutos, se recolectó el precipitado y se lavó con etanol al 70 %. Se repitió este procedimiento de lavado por 2 veces para purificar el material. Finalmente se recolectó el precipitado en un crisol con tapa para secarlo en un horno al vacío a  $60^\circ C$  por 3 horas. Una vez obtenida la muestra se pulverizó en un mortero.

Siguiendo este procedimiento se realizó el dopaje al  $TiO_2$  con los GQD y P-GQD en dos concentraciones diferentes para cada uno:

M1 es el dopaje del  $TiO_2/GQD$  a una concentración al 10 % en relación peso volumen del  $TiO_2$  y GQD.

M2 es el dopaje del  $TiO_2/GQD$  a una concentración del 5 % relación peso volumen del  $TiO_2$  y GQD.

M1P es el dopaje del  $TiO_2/P - GQD$  a una concentración de 10 % relación peso volumen del  $TiO_2$  y P-GQD.

M2P es el dopaje del  $TiO_2/P - GQD$  a una concentración de 5 % relación peso volumen del  $TiO_2$  y P-GQD.

## 2.2. Caracterización

La morfología, estructura y propiedades ópticas se determinaron respectivamente mediante microscopía de fuerza atómica (NaioAFM, Nanosurf), difracción de rayos X (D2 Phaser con detector LYNXEYE XE-T, Bruker), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (Versa-probe III Phi 5000 De Physical Electronics), espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR-4700, JASCO), espectroscopía UV-vis (UV/Vis Lambda 365, Perkin Elmer), espectroscopía de fluorescencia (USB4000, Ocean Optics y Fluoromax Horiba) y la microbalanza de cuarzo (QCM200, Stanford Research Systems). Mientras que las propiedades electroquímicas de voltametría cíclica (CV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), se realizaron en un equipo Autolab PGSTAT302N, Metrohm.

### 2.2.1. Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-VIS)

#### Absorbancia de luz

La espectroscopía UV-Vis se utiliza para medir las propiedades ópticas de soluciones translúcidas. Consiste en una fuente de luz para el rango espectral UV, visible e infrarrojo, teniendo un monocromador para la selección de una sola frecuencia (longitud de onda) de todas las proporcionadas por la fuente. Además, se utiliza un portamuestras y un detector para medir la intensidad de cada haz monocromático después de atravesar la muestra. Siguiendo la ley de Lambert Beer se puede estimar la absorbancia de la muestra [13]:

$$I = I_0 e^{-\alpha \cdot l}$$

donde  $I$  es la intensidad del haz transmitido,  $I_0$  es la intensidad del haz de luz incidente,

$\alpha$  es el coeficiente de absorción en  $cm^{-1}$  y  $l$  es la longitud de la celda en  $cm$ .

De aquí se define la absorbancia  $A$  como:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2.1)$$

donde  $I_0/I$  es la relación entre la intensidad del haz de luz incidente y la intensidad del haz transmitido,  $\varepsilon$  es la absorptividad molar en  $M^{-1}cm^{-1}$ ,  $c$  es la concentración molar en  $M$  y  $l$  es la longitud de la celda en  $cm$  [14].

### **Cálculo del band gap basados en espectros UV-Vis**

La energía del band gap de un semiconductor describe la energía necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Una determinación precisa de la energía band gap es crucial para predecir las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de los semiconductores, a menudo se hace referencia a este parámetro cuando se analizan las propiedades fotocatalíticas de los semiconductores. En 1966, Tauc propuso un método para estimar la energía del band gap de los semiconductores utilizando espectros de absorción óptica [15]. Su propuesta fue desarrollada por Davis y Mott [16]. El método TAUC se basa en el supuesto de que el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) dependiente de energía, puede expresarse mediante la siguiente ecuación [15]

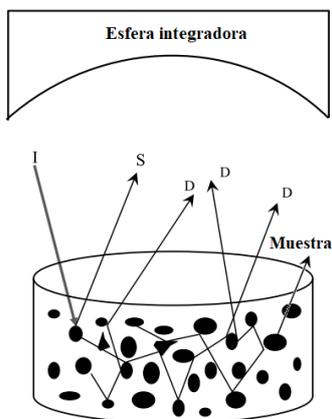
$$(\alpha \cdot hv)^{1/\gamma} = B(hv - E_g) \quad (2.2)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $E_g$  es la energía del band gap y  $B$  es una constante aproximadamente igual a 1. El factor  $\gamma$  depende de la naturaleza de la transición electrónica y es igual a 1/2 o 2 para band gaps de transiciones directa e indirecta, respectivamente [15]. Se traza el gráfico  $(\alpha hv)^{1/2}$  vs.  $hv$ , el punto de corte con el eje horizontal de la interpolación lineal de esta función define el band gap de energía [13].

### **Reflectancia Difusa**

Para los materiales sólidos en polvo, la reflectancia difusa es un método excelente para analizar las propiedades ópticas de la muestra. Cuando la radiación electromagnética se dirige a la superficie de un sólido, se pueden producir dos tipos de reflexión: reflexión especular y reflexión difusa (DR). La reflexión especular es la radiación directa de la superficie de la muestra y de acuerdo con la ley de reflexión de Snell; el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. La reflexión difusa (DR) es la radiación que penetra en la muestra de polvo y sufre dispersión (sigue muchas reflexiones, refracciones y difracción en todas las direcciones debido a la masa nanoestructurada) y absorción dependiente de la longitud de onda dentro del nanomaterial. Una parte de esta radiación finalmente abandona la muestra

en direcciones aleatorias. La espectroscopía de reflectancia difusa está diseñada para recolectar el reflejo difuso y lo dirige a un fotodetector. Comúnmente, el accesorio tiene una superficie recubierta con una película delgada reflectante, usualmente de Sulfato de Bario.



**Figura 2.1:** Configuración utilizada para registrar los espectros DR para muestras de polvo, donde *I*: rayo incidente, *S*: reflectancia especular y *D*: Reflectancia difusa. Adaptado de las referencias [13]

La medición de la reflexión difusa con un espectrofotómetro UV-Vis se la realiza formando una capa de 1 a 3 mm de espesor de las nanopartículas para que la luz sea absorbida o dispersada antes de llegar a la superficie posterior de la muestra.

### Método de Kubelka-Munk para la medición del Band gap

En el caso de los nanomateriales en polvo semiconductores, las propiedades ópticas son potencialmente el coeficiente de absorción ( $K$ ) y la energía de band gap ( $E_g$ ).

El band gap óptico es un factor importante para los materiales semiconductores, el cual nos indica la diferencia de energía entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción. Para que un electrón salte de la banda de valencia a la banda de conducción, requiere una cantidad mínima específica de energía para la transición [13].

La ecuación de Kubelka-Munk permite estimar el coeficiente de absorción a partir del espectro de reflectancia difusa en cualquier longitud de onda, se puede escribir como

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty) \quad (2.3)$$

donde  $S$  y  $K$  son los coeficientes de dispersión y absorción respectivamente,  $R_\infty$  es la reflectancia difusa y  $F(R_\infty)$  se llama función de Kubelka-Munk. Cuando la radiación incidente se dispersa de manera perfectamente difusa, de acuerdo al método Tauc se puede estimar el

band gap:

$$[F(R_\infty)h\nu]^{1/2} = B(h\nu - E_g) \quad (2.4)$$

Del gráfico  $[F(R_\infty)h\nu]^{1/2}$  vs.  $h\nu$ , y el punto de corte con el eje horizontal de la interpolación lineal de esta función se extrae el band gap de energía [13].

### 2.2.2. Espectroscopia de Fluorescencia

La fluorescencia es el proceso en el que un material absorbe luz de longitud de onda corta y emite luz a una longitud de onda de energía más baja, generalmente visible [17].

Todos los materiales nanométricos, que se componen principalmente de carbono, pueden denominarse puntos de carbono CD. Los CD siempre poseen al menos una dimensión menor a 10 nm y fluorescencia como propiedades intrínsecas. La estructura de los CD consta de enlaces  $sp^2/sp^3$  de carbono, oxígeno y nitrógeno [11]. Los GQD, nanopuntos de carbono (CND) y puntos de polímero (PD), (estos tres puntos de carbono (CD)) poseen una fotoluminiscencia (PL) similar, mientras que se distinguen por la estructura interna intrínseca y los grupos químicos de la superficie.

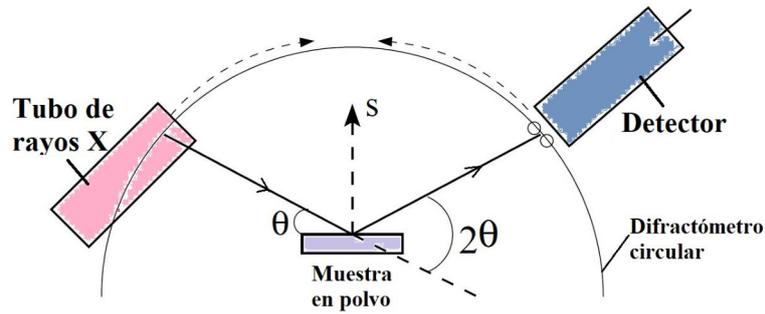
En este estudio los GQD están diluidos en etanol y son irradiadas con luz de longitud de onda. La luz de fluorescencia es recogida perpendicularmente a la fuente luego es llevada a un monocromador y posteriormente a un detector.

### 2.2.3. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica utilizada para analizar la estructura atómica o molecular de los materiales e identificar especies y sus estructuras cristalinas. Consiste en la incidencia de un haz de rayos X sobre un material, obteniéndose así un difractograma propio para cada sustancia [3]. Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que incluye longitudes de onda medibles en nanómetros.

Cuando se desaceleran partículas cargadas eléctricamente con suficiente energía, se produce emisión de radiación electromagnética en forma de rayos X. Para esto se utiliza una fuente de electrones, usualmente un filamento caliente, los cuales son acelerados por medio de una alta diferencia de potencial. Posteriormente los electrones interactúan con un material sólido de núcleo masivo, como por ejemplo el cobre, generando aceleración por dispersión o impacto electrónico. Este último proceso genera radiación electromagnética de una determinada energía, la cual se colima y se dirigen a una muestra, que es un polvo finamente pulverizado. Los rayos X interactúan con los núcleos atómicos ordenados periódicamente y producen la difracción de la radiación incidente. La señal difractada se envía

a un detector móvil como se muestra en la Fig. 2.2. Se obtiene un escaneo de rayos X o espectrógrafo variando el ángulo entre la fuente, la muestra y el detector [18].

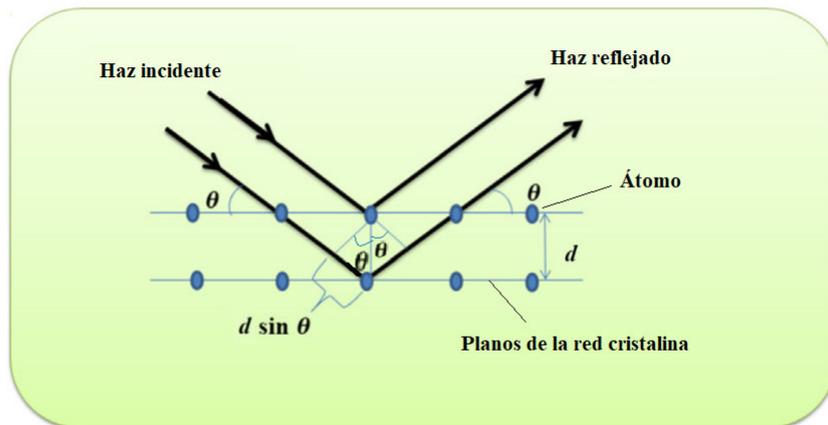


**Figura 2.2:** Esquema de un difractómetro de polvo de rayos X de Bragg-Bretano, en el que la muestra está estacionaria y el tubo de rayos X y el detector se mueven uno hacia el otro a una velocidad de  $^{\circ}\theta/min$ . Adaptado de la referencia [19].

Cada material cristalino tiene una estructura atómica distintiva y, por lo tanto, difracta los rayos X en un patrón único. La ecuación de Bragg, se utiliza para medir el ángulo de difracción que viene dado por [18]

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (2.5)$$

donde  $d$  es la distancia interplanar,  $\theta$  es el ángulo de incidencia como se muestra en la Fig. 2.3,  $n$  es un número entero que indica el orden de reflexión y  $\lambda$  es la longitud de onda del haz.



**Figura 2.3:** Esquema de la difracción de rayos X. Adaptado de la referencia [18].

La identificación de la muestra se la realiza comparando el patrón obtenido con patrones estándar.

### Tamaño del cristalito

El tamaño del cristalito se puede calcular a partir de los patrones XRD utilizando la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_B} \quad (2.6)$$

donde  $D$  es el espesor del cristalito en la dirección individualizada por los índices de Miller,  $K$  es la constante que depende de la forma del cristalito,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\beta$  es el FWHM (ancho completo a la mitad del máximo) en radianes y  $\theta_B$  es el ángulo de Bragg [20] [2].

Los patrones de XRD se recogieron en el rango de  $10^\circ - 80^\circ$  en  $2\theta$ , a temperatura ambiente mediante el uso de un espectrómetro Bulker D2 Phaser. Las muestras de  $TiO_2$ ,  $TiO_2/GQD$  y  $TiO_2/P - GQD$  se encuentran en polvo.

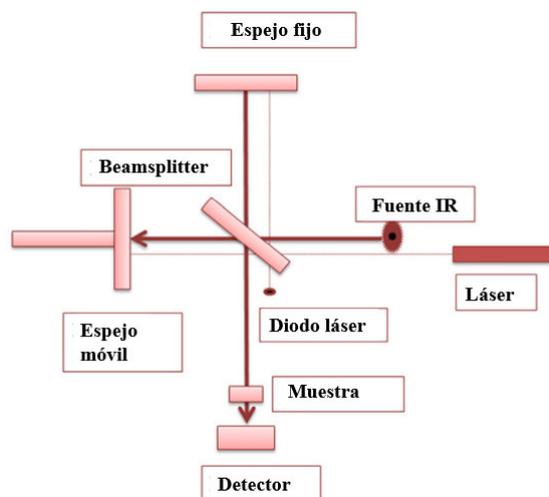
### 2.2.4. Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La energía interna total de una molécula en una primera aproximación se puede descomponer en la suma de los niveles de energía rotacional, vibracional y electrónica. La espectroscopia infrarroja es el estudio de las interacciones entre la materia y los campos electromagnéticos en la región IR. En esta región espectral, las ondas electromagnéticas se acoplan principalmente con las vibraciones moleculares. En otras palabras, una molécula puede ser excitada a un estado de vibración superior al absorber radiación IR. La probabilidad de que una determinada frecuencia IR sea absorbida depende de su interacción con la molécula. En general, una frecuencia será fuertemente absorbida si su energía fotónica coincide con los niveles de energía vibracional de la molécula [21]. La absorción infrarroja solo ocurre cuando la radiación infrarroja interactúa con una molécula que experimenta un cambio permanente en el dipolo, y cuando el fotón infrarrojo entrante tiene suficiente energía para la transición al siguiente estado de energía de vibración permitido [21].

El análisis FTIR se utiliza para la identificación de materiales orgánicos, inorgánicos y poliméricos utilizando luz infrarroja para escanear las muestras [18]. Es un método analítico utilizado para caracterizar la estructura molecular basado en la interacción de la radiación IR con la materia, midiendo las frecuencias de absorción correspondientes a las vibraciones moleculares. La espectroscopia IR es una técnica rápida de identificación y caracterización de estructuras químicas desde materiales biológicos hasta materiales compuestos [22]. Las alteraciones en el patrón característico de las bandas de absorción indican claramente un cambio en la estructura del material [18].

En la Fig. 2.4 se muestra un diagrama esquemático de un espectrómetro FTIR, típicamente incluye una fuente de luz, una celda de muestra, un detector, un amplificador, un

convertidor A/D y una computadora. La radiación de la fuente llega al detector después de pasar por el interferómetro. La señal es amplificada y convertida en una señal digital por el convertidor y amplificador A/D, después de lo cual la señal es transferida a la computadora donde se lleva a cabo la transformada de Fourier [18].



**Figura 2.4:** Diagrama esquemático de un FTIR. Adaptado de la referencia [18].

La radiación infrarroja en el rango de  $10\,000$  a  $100\text{ cm}^{-1}$  se envía a través de la muestra, la radiación que es absorbida es convertida por la muestra en energía vibracional o rotacional. La señal resultante obtenida en el detector está en un rango espectral generalmente de  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , que representa la "huella molecular" de las muestras [18]. En este instrumento, todo el espectro infrarrojo se muestrea cientos de veces, típicamente un espectro cada medio segundo, y los espectros resultantes se combinan para producir un espectro que tiene una relación señal/ruido mejorada [17].

Los espectros FTIR se recogieron en el rango de  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ , con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente mediante el uso de un espectrómetro JASCO FTIR-4700. Se utilizó KCl como medio aglomerante para la fabricación de pellets. Para las muestras líquidas como los GQD y P-GQD, se colocó  $5\mu\text{L}$  de la muestra en  $100\text{mg}$  de KCl en polvo. Para las muestras en polvo como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{GQD}$  y  $\text{TiO}_2/\text{P} - \text{GQD}$  se toma una relación 1:100 de la muestra en KCl. Se pulverizó y se puso a secar por aproximadamente 4 horas a  $60^\circ\text{C}$  para eliminar la humedad de la muestra.

## 2.2.5. Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS), también conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA), se utiliza para determinar la composición atómica cuantitativa. Es una técnica de análisis de superficie con un volumen de muestreo que se extiende desde la superficie hasta una profundidad de aproximadamente 50–70 Å. Alternativamente, XPS se puede utilizar para el perfilado de profundidad de pulverización catódica para caracterizar películas delgadas cuantificando elementos a nivel de matriz en función de la profundidad. XPS es una técnica de análisis elemental que es única al proporcionar información sobre el estado químico de los elementos detectados. El proceso funciona irradiando una muestra con rayos X monocromáticos, lo que resulta en la emisión de fotoelectrones cuyas energías son características de los elementos dentro del volumen de muestreo [17].

En ultra alto vacío, se analiza un material irradiado con rayos X (que conduce a la emisión de electrones desde los orbitales centrales de los elementos en la superficie). Las medidas de energía cinética y el número de electrones que han escapado de la superficie del material proporcionan los espectros XPS. Los números de electrones reflejan la proporción del elemento. La energía de enlace se puede calcular, ya que la energía de los rayos X utilizados para excitar el electrón desde un orbital central es una cantidad conocida, utilizando la ecuación: [18]

$$E_{binding} = E_{photon} - E_{kinetic} - \Phi \quad (2.7)$$

donde  $E_{binding}$  es la energía del electrón emitido,  $E_{photon}$  es la energía de los fotones de rayos X utilizada,  $E_{kinetic}$  es la energía cinética del electrón emitido y  $\Phi$  es la función de trabajo.

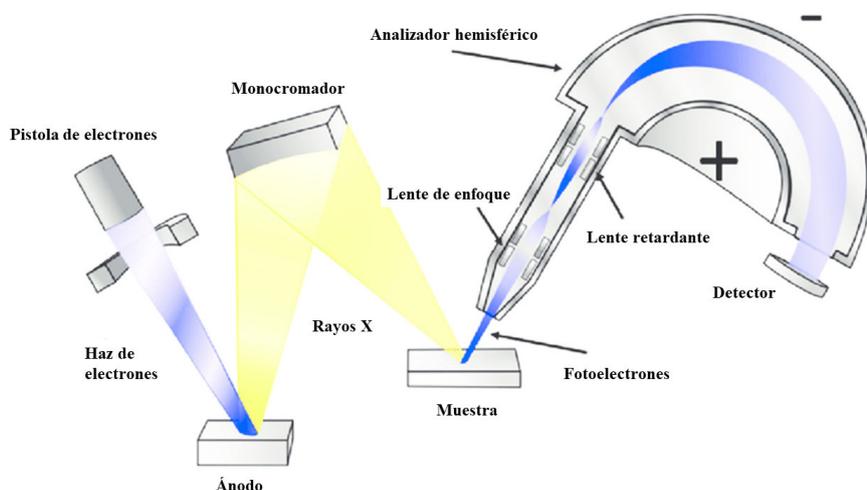


Figura 2.5: Representación esquemática de un sistema XPS. Adaptado de la referencia [23].

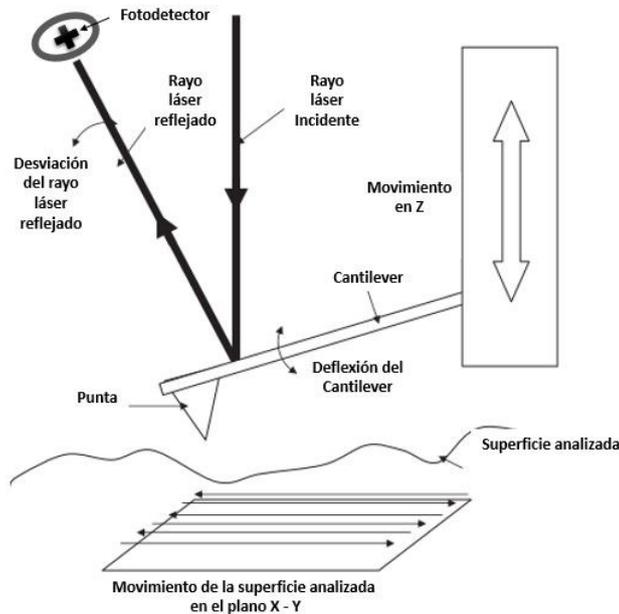
El equipo de XPS funciona con una fuente de rayos X, una cámara de ultra alto vacío, una lente donde se recolectan los electrones, un sistema detector de electrones, el analizador de energía, un soporte para la muestra y un procesador de señal. El tubo de rayos X que normalmente se utiliza para hacer estas mediciones se compone de un ánodo de magnesio con una energía de 1253,6 eV ( $k_{\alpha}$ ) o un ánodo de aluminio con una energía de 1486,6 eV, aunque estos son los mas utilizados, también se pueden utilizar ánodos de otros materiales. Si se utiliza una fuente de rayos X con valores mayores a 1000 eV se tendrá una muestra más impactada, logrando así captar algunos valores de superficie cercanos, así como la zona bulk del material [23].

Para XPS la muestra debe ser ubicada en una cámara de ultra alto vacío, aproximadamente a  $10^{-9}$  a  $10^{-10}$  Torr, esta cámara de ultra alto vacío se utiliza para eliminar los gases que estén presentes en el equipo y asegurar que el electrón tenga un camino libre hasta el analizador. El analizador de energía de electrones comúnmente es semiesférico ya que mantiene una mayor resolución. Este analizador de energía semiesférico consiste en dos hemisferios concéntricos, con una diferencia de potencial entre ellos, lo cual va a generar un campo electrostático que va a hacer que solo los electrones con cierta energía específica puedan llegar al detector, es decir que si se varía la energía de selección del analizador se podrá contar el número de electrones que han sido emitidos versus su energía. Cuando los electrones llegan a la ranura de salida de este analizador, se encuentran con el detector, el cual tiene un multiplicador de electrones, que permite conocer la cantidad de electrones que fueron eyectados con cierta energía cinética. La gráfica que se obtienen es una energía cinética o una energía de enlace contra el número de electrones o de intensidad, con esto se puede conocer la configuración electrónica de cada material, y por ende conocer su composición [23].

Las muestras en polvo se analizaron en un equipo Versaprobe III Phi 5000, Physical Electronics, el cual consta de un tubo de rayos X con un ánodo de aluminio que genera fotones a una energía de 1486,6 eV en una presión de  $2 \times 10^{-9}$  Pa. Los espectros obtenidos y las respectivas deconvoluciones para conocer la composición de las muestras, se realizaron con ayuda del software origin8.

## 2.2.6. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Mediante la microscopía de fuerza atómica se puede caracterizar la morfología de distintos materiales a escala nanométrica. Para obtener la morfología de los materiales el microscopio de fuerza atómica consta de un cantilever, una punta de trabajo, un láser y un fotodetector, como se muestra en la Figura 2.6 [24].



**Figura 2.6:** Representación esquemática del microscopio de Fuerza Atómica. Adaptado de la referencia [17].

El AFM se basa en la deformación del cantilever, el cual es capaz de deformarse por la interacción de las fuerzas atómicas. El cantilever tiene adherida una punta (generalmente hecha de Silicio); la fuerza entre los átomos de la punta y los átomos de la muestra, generan la deflexión del cantilever. Un rayo láser se refleja en un fotodetector mediante un revestimiento de metal que se encuentra en la parte superior del cantilever, el movimiento del cantilever provoca un cambio en la cantidad de luz registrada por el fotodetector, creando una señal eléctrica.

Dado que el proceso de formación de imágenes depende de las fuerzas superficiales, la separación entre la punta y la muestra son importantes. A medida que el piezoeléctrico se expande, la superficie de la muestra y la punta se acercan, generando que las fuerzas entre la punta y la muestra se vuelvan apreciables [25]. La interacción principal es debido a fuerzas atractivas o repulsivas, sin embargo, la fuerza resultante puede incluir fuerzas de Van der Waals, fuerzas magnéticas, fuerzas capilares, interacciones químicas, etc. [24] [26]

La técnica de AFM se puede utilizar mediante el "modo de contacto", también conocido como "modo estático", y los modos "tapping" y de "no contacto" que corresponden a los modos dinámicos. En modo tapping, el cantilever oscila cerca de su frecuencia de resonan-

cia manteniendo constante la amplitud de oscilación minimizando el tiempo de contacto entre la punta y la muestra. Las fuerzas de interacción (fuerzas de Van der Waals, interacciones dipolo-dipolo, fuerzas electrostáticas, etc.) que aparecen cuando la punta se acerca a la superficie de la muestra generan que la amplitud de la oscilación del cantilever cambie, mostrando una disminución a medida que la punta se acerca a la muestra. Este cambio en amplitud es el parámetro que el sistema electrónico utiliza para controlar la altura entre la punta y la muestra. Para mantener una amplitud de oscilación constante, mientras se realiza el escaneo por la muestra, el sistema ajusta automáticamente la altura entre la punta y la muestra, lo que permite generar la imagen [24] [26].

Para caracterizar las nanopartículas de  $TiO_2$ , la muestra en polvo se dispersó en etanol puro en baja concentración y se colocó sobre el porta muestras, la cual fue analizada en un microscopio NaioAFM, Nanosurf, en modo tapping.

### 2.2.7. Microbalanza de cuarzo (QCM)

La microbalanza de cuarzo es un equipo que permite realizar medidas de masa, usando la propiedad principal de los piezoeléctricos, que consiste en la deformación del material al aplicar una diferencia de voltaje en sus extremos.

Utilizamos como piezoeléctrico un delgado disco de cuarzo conectado a una señal eléctrica de 5MHZ (cuarzo AT-cut), con dos electrodos de oro circulares en ambos. A través del cambio en la frecuencia se puede medir variaciones de masa desde el rango de los nanogramos hasta  $100 \mu g \cdot cm^{-2}$ .

Para calcular los cambios de masa en la superficie de los electrodos de cuarzo, podemos utilizar la ecuación

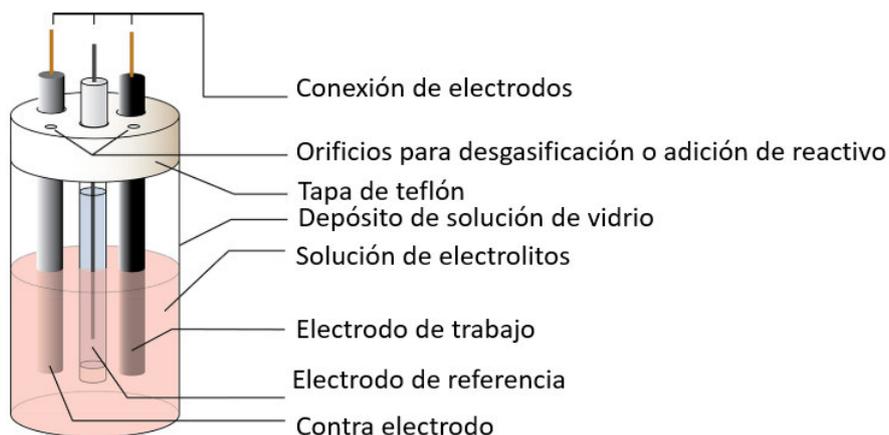
$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m \quad (2.8)$$

donde,  $\Delta f$  es el cambio de frecuencia en  $Hz$ ,  $\Delta m$  es el cambio de masa por unidad de área en  $g \cdot cm^{-2}$ ,  $C_f$  es el factor de sensibilidad del cristal ( $56,6Hz \cdot \mu g^{-1} \cdot cm^2$ , para el cristal del equipo disponible en el laboratorio, a temperatura ambiente).

Para tomar la primera medida, limpiamos el disco de cuarzo con etanol, secamos con nitrógeno y tomamos la medida de la frecuencia inicial  $f_0$ . Después se coloca un volumen conocido dentro del área más pequeña de los electrodos de oro, esperamos a que la muestra seque y medimos la frecuencia  $f_1$ , de tal forma que se pueda calcular la variación de frecuencia ( $\Delta f = f_0 - f_1$ ). Finalmente usando la 2.8, podemos conocer la masa depositada.

## 2.2.8. Voltametría Cíclica (CV)

Uno de los métodos experimentales más importantes para investigar sistemas REDOX es la voltamperometría cíclica (CV), que se obtiene midiendo la corriente entre dos electrodos, uno llamado de trabajo y un contraelectrodo. Los electrodos se sumerge en una solución electrolítica sin agitar como se muestra en la Fig. 2.7



**Figura 2.7:** Representación esquemática de una celda electroquímica para experimentos de CV. Adaptado de la referencia [27].

Un potencial triangular barre el potencial del electrodo de trabajo entre el potencial inicial y el potencial de conmutación. La velocidad de exploración  $v$  (en  $\text{mV/s}$ ) es un parámetro importante. La corriente fluye dentro (o fuera) del electrodo de trabajo hacia (o desde) un contraelectrodo. El potencial del electrodo de trabajo se controla frente al electrodo de referencia, que para nuestro caso se utilizó un electrodo de plata/cloruro de plata, además que por el electrodo de referencia no pasa corriente. La tasa de transferencia de un electrón entre el electrodo y la solución depende del potencial [28]. Debido a que el evento electroquímico de interés ocurre en la superficie del electrodo de trabajo, es imperativo que la superficie del electrodo esté extremadamente limpia y su área superficial bien definida [27].

### Importancia de la velocidad de escaneo (scan rate)

En la voltametría cíclica, la velocidad de exploración controla el proceso electroquímico, el proceso de transferencia de electrones y el transporte de masa. Al variar la velocidad de exploración, variamos el espesor de la capa de difusión; a velocidades de exploración lentas, la capa de difusión es gruesa, mientras que a velocidades de escaneo más rápidas, la capa de difusión es más delgada [28]. Al tener un scan rate más rápido se genera una disminución en el tamaño de la capa de difusión, lo que da como resultado picos de corrientes más altos.

Electroquímicamente se puede tener transferencia de electrones reversible, cuasi-reversible e irreversible. Para el proceso de transferencia de electrones electroquímicamente reversi-

bles, que involucra a las especies redox que se difunden libremente, la **ecuación de Randles-Sevcik (ec. 2.9)** describe el incremento lineal del pico máximo de la corriente, respecto a la raíz cuadrada del scan rate ( $v^{1/2}$ ) [27]. En el proceso electroquímico cuasi-reversible, se puede ver que los picos de corriente redox se separan con el aumento de la velocidad de exploración hasta cientos de milivoltios, mientras que en la irreversibilidad electroquímica la transferencia de electrones, que provoca una reacción química, es lenta de modo que no se mantiene el equilibrio termodinámico.

En procesos reversibles, al tener el incremento lineal entre el pico máximo de la corriente y la raíz cuadrada del scan rate, se puede calcular el coeficiente de difusión entre el electrodo de trabajo y el electrolito, mediante la ecuación de Randles-Sevcik.

$$i_p = 0,4463nFAC^0 \left( \frac{nFvD_0}{RT} \right)^{1/2} \quad (2.9)$$

Donde  $i_p$  es el máximo de corriente en  $A$ ,  $n$  es el número de electrones transferidos en el proceso redox,  $F$  es la constante de Faraday en  $C \text{ mol}^{-1}$ ,  $A$  es el área del electrodo en  $cm^2$ ,  $C^0$  es la concentración en  $mol/cm^3$ ,  $v$  en la velocidad de escaneo en  $V/s$ ,  $D_0$  es el coeficiente de difusión en  $cm^2/s$ ,  $R$  es la constante ideal de los gases en  $VCK^{-1}mol^{-1}$  y  $T$  es la temperatura absoluta en  $K$  [27][28].

Una de las cualidades que determinan la voltametría cíclica es el parámetro cinético  $k^0$ , que es la constante de tasa de transferencia de electrones estándar, y se mide en  $cm/s$  al potencial estándar  $E_0$ , que es el potencial al cual la relación de concentraciones en ecuación de Nernst es 1 [28]. El parámetro cinético  $k^0$ , también llamado constante de tasa estándar, es una medida de la facilidad cinética de un par redox. Un sistema con  $k^0$  grande (de 1 a  $10cm/s$ ) alcanzará el equilibrio en una escala de tiempo corta, estos procesos involucran solo transferencia de electrones, no hay alteraciones significativas en las formas moleculares. Mientras que un sistema con  $k^0$  pequeño (en el orden de  $10^{-9}cm/s$ ) será lento, lo que indica reacciones mas complicadas, que implica un reordenamiento molecular significativo tras la transferencia de electrones, como la reducción de oxígeno molecular a peróxido de hidrógeno o agua, o la reducción de protones a hidrógeno molecular, teniendo que, muchos de estos sistemas involucran mecanismos de múltiples pasos [25].

Uno de los métodos usados para poder medir  $k^0$ , es el parámetro de Nicholson  $\Lambda$ , que es la razón entre  $k^0$  y el transporte de masa  $m_{trans}$ , lo que permite tener un valor estimado para reacciones reversibles [28]. Sin embargo Lavagnini et all, han desarrollado un método computacional, que permite calcular los valores de  $k^0$  para sistemas cuasi-reversibles, introduciendo una ecuación empírica (ec. 2.10) entre el parámetro adimensional  $\Psi$  y  $\Delta E_p$

$$\Psi = \frac{-0,6288 + 0,0021X}{1 - 0,017X} \quad (2.10)$$

donde  $X$  indica  $\Delta E_p \cdot n$  expresada en  $mV$  [29]. El valor de  $\Delta E_p$  es la diferencia entre los potenciales de pico anódico y catódico, denominada separación pico a pico [28].

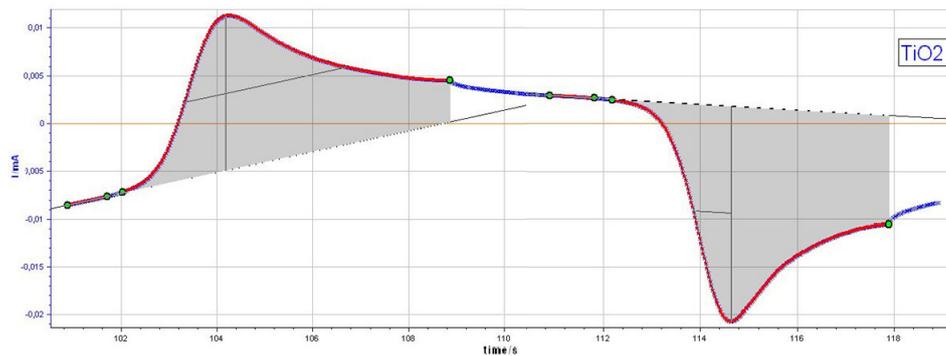
$$\Delta E_p = \frac{E_p(\text{anódico}) - E_p(\text{catódico})}{n} \quad (2.11)$$

Al poder calcular el parámetro adimensional  $\Psi$  por la ecuación 2.10, se puede realizar la gráfica  $\Psi$  vs  $v^{-1/2}$ , lo que permite evaluar el parámetro cinético  $k^0$ , ya que  $\Psi$  se relaciona directamente con  $k^0$  y el inverso de la raíz cuadrada del scan rate ( $v^{-1/2}$ ), mediante la ecuación 2.12 [29].

$$\Psi = k^0 \left[ \frac{\pi D_0 n v F}{RT} \right]^{-1/2} \quad (2.12)$$

### Transferencia de carga

Al realizar las medidas de voltametría cíclica, se puede extraer información de la corriente del electrodo de trabajo respecto al tiempo.



**Figura 2.8:** Gráfico de la corriente contra el tiempo del  $TiO_2$  sin luz, a un scan rate de  $100 mV/s$ ,

Al calcular el área bajo la curva, se tendrá la carga, que está asociada con la transferencia de electrones en la reacción redox.

$$Q = \int I dt \quad (2.13)$$

Y si se considera el área de trabajo del electrodo, se calcula la densidad de transferencia de carga en los procesos de oxidación y reducción del electrolito empleado.

Para realizar las medidas de CV se utilizó como electrolito una solución de KCl 0,1M, y como analito Redox  $K_3Fe(CN_6)$  1mM. Se escaneó respecto al potencial de trabajo de  $-0,1V$  a  $0,8V$  utilizando una velocidad de exploración de  $100$  a  $200mV/s$ , en incrementos de  $25mV/s$ .

## Determinación de los estados energéticos HOMO y LUMO

Se utilizó mediciones de voltamperometría cíclica para determinar directamente el nivel de energía LUMO de los GQD y P-GQD, y con ayuda del Band-gap óptico determinado por el método de Tauc, se calculó el nivel de energía HOMO. La aplicación de potenciales por encima del LUMO para formar una capa de acumulación, o por debajo del HOMO para formar capas de inversión, puede provocar la aparición abrupta de corrientes catódicas y anódicas, respectivamente [5].

Para el análisis electroquímico se utilizó un electrodo de carbón vítreo (3mm de diámetro). Los potenciales de oxidación y reducción se utilizaron para determinar los niveles energéticos HOMO y LUMO utilizando las siguientes ecuaciones [5]

$$E_{LUMO} = -e(E_{Red,vs.NHE} + 4,75)[eV] \quad (2.14)$$

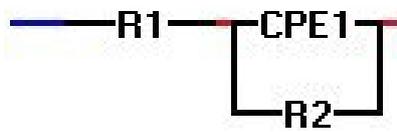
$$E_{NHE} = E_{Ag/AgCl} + 0,197 \quad (2.15)$$

Para el análisis electroquímico se preparó una solución de 0,5M de KCl, en un ambiente inerte de gas nitrógeno, a la cual se le añadió un volumen controlado de los GQD y los P-GQD, lo que permitió observar el pico de reducción.

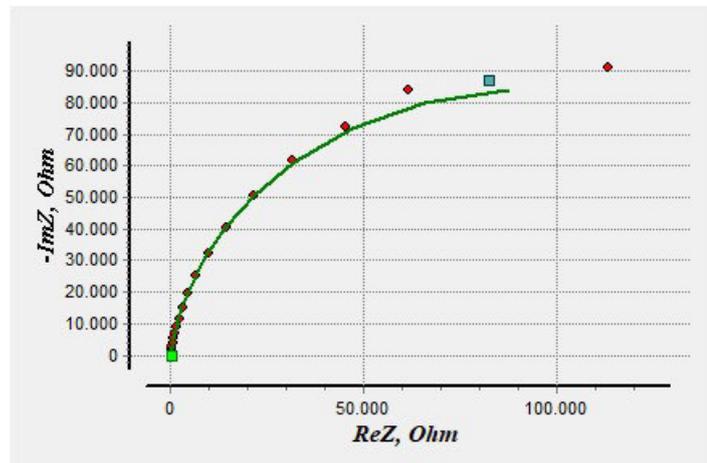
### 2.2.9. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La EIS utiliza un arreglo experimental idéntico al de la CV, pero en lugar de un potencial triangular envía una pequeña señal alterna superpuesta a un potencial DC de una determinada frecuencia y mide la respuesta eléctrica.

Al tomar medidas de impedancia en una celda electroquímica, se puede relacionar el sistema con un circuito equivalente. En la Figura 2.9(a), los valores de  $R1$  representan la resistencia del electrolito,  $R2$  resistencia de transferencia de carga y  $CPE1$  elemento de fase constante, que representa los efectos capacitivos distribuidos reales. En la Fig. 2.9(b) podemos observar el comportamiento de la impedancia compleja contra la impedancia real del  $TiO_2$  a un voltaje aplicado de  $-0,2V$ , lo que nos permite aproximar el modelo como el mostrado en el circuito equivalente, al estar sumergido en una solución con un electrolito que permite la reacción redox.



(a) Circuito equivalente

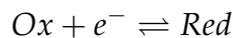


(b)  $TiO_2$  a  $-0,2V$

**Figura 2.9:** EIS (a) Circuito equivalente (b) Valores de impedancia compleja del  $TiO_2$  a  $-0,2[V]$

### Potencial de banda plana

Los niveles de energía para las especies con actividad redox en solución surgen en virtud de los donantes (Red) y los aceptores (Ox) en la solución; es decir,



Cuando un semiconductor de tipo  $n$  con energía de Fermi  $E_F$  y un par redox entran en contacto, si  $E_F$  es mayor que la  $E_{F(redox)}$ , se puede lograr el equilibrio mediante la transferencia de electrones desde el semiconductor a Ox, de modo que los niveles de Fermi para ambas fases sean igual. Esto tiene el efecto de cargar el semiconductor positivamente y, dado que las densidades de los portadores de los semiconductores son mucho más bajas que las de la solución, la carga difusa en el semiconductor (región de carga espacial) se compensa esencialmente con una lámina de carga en el electrolito. Cambiar el voltaje del semiconductor artificialmente mediante el uso de un potencióstato hace que los niveles de Fermi del par semiconductor y redox se separen y, por lo tanto, el nivel de flexión de la banda debido al agotamiento de los electrones en el semiconductor cambiará dependiendo del voltaje aplicado. Cuando el voltaje aplicado es tal que no hay flexión de la banda o agotamiento de la carga, entonces el semiconductor está en su potencial de banda plana,  $V_{fb}$ .

### Ecuación de Mott-Schotthy

Cuando  $E_F > E_{F(redox)}$ , la ecuación de Mott-Schotthy se puede utilizar para determinar el potencial de banda plana del semiconductor.

El punto de partida para la derivación es la ecuación de Poisson en una dimensión que

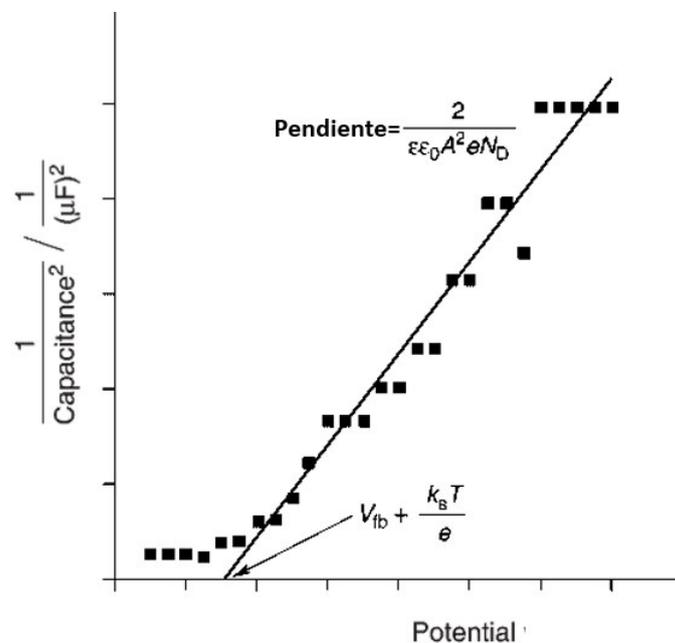
describe la relación entre la densidad de carga y la diferencia de potencial,  $\phi$ , en una fase:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon\epsilon_0} \quad (2.16)$$

donde  $\rho$  corresponde a la densidad de carga en una posición  $x$  alejada de la superficie del semiconductor,  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del semiconductor y  $\epsilon_0$  es la permitividad del espacio libre. Usando la distribución de Boltzmann para describir la distribución de electrones en la región de carga espacial y la ley de Gauss que relaciona el campo eléctrico a través de la interfaz con la carga contenida dentro de esa región, la ecuación de Poisson se puede resolver para dar la ecuación de Mott-Schottky:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 A^2 e N_D} \left( V - V_{fb} - \frac{k_B T}{e} \right) \quad (2.17)$$

donde  $C$  es la capacitancia y  $A$  es el área de interfaz,  $N_D$  el número de donantes,  $V$  el voltaje aplicado,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura absoluta y  $e$  es la carga electrónica. Por lo tanto, una gráfica de  $1/C^2$  contra  $V$  debería producir una línea recta a partir de la cual  $V_{fb}$  pueda determinarse utilizando la intersección en el eje  $V$ . El valor de  $N_D$  también se puede encontrar convenientemente a partir de la pendiente conociendo  $\epsilon$  y  $A$  [30].



**Figura 2.10:** Gráfico de Mott-Schottky. Nos permite calcular el número de donadores ( $N_d$ ) y el voltaje  $V_{fb}$ . Adaptado de la referencia [30].

Experimentalmente se utilizó una solución 1M de KCl y 1mM de  $K_3Fe(CN_6)$  como electrolito, para la interacción redox con nuestro material.

## Elaboración de los electrodos

Se preparó una pasta homogénea de las muestras en polvo de  $TiO_2$  y de sus diferentes dopajes, con terpineol en una concentración al 40 % en relación peso:peso respecto al  $TiO_2$ , luego se depositó la pasta homogénea en una placa de vidrio FTO mediante doctor blade.



**Figura 2.11:** Electrodo de trabajo. Placa de vidrio FTO con deposición de  $TiO_2$  en un área aproximada de  $22mm^2$

Para controlar el área de trabajo, primero se cubre el vidrio FTO con cinta adhesiva, dejando la parte conductora del vidrio descubierta, esto nos permite controlar el área de trabajo y el espesor de la deposición. En esta área se colocó la pasta preparada anteriormente mediante doctor blade. Se dejó reposar al ambiente por 15 min, se retira la cinta adhesiva de las placas de vidrio FTO, y se coloca en una mufla a  $65^{\circ}C$  por un mínimo de 5 horas, mientras mas tiempo se deje las placas a secar en la mufla, tendrán una mayor adición al vidrio FTO. Se retira las placas de vidrio FTO de la mufla, y se crea un recubrimiento con cera rosada para mantener el área de trabajo. El área de los electrodos es de aproximadamente  $22 mm^2$ .

# Capítulo 3

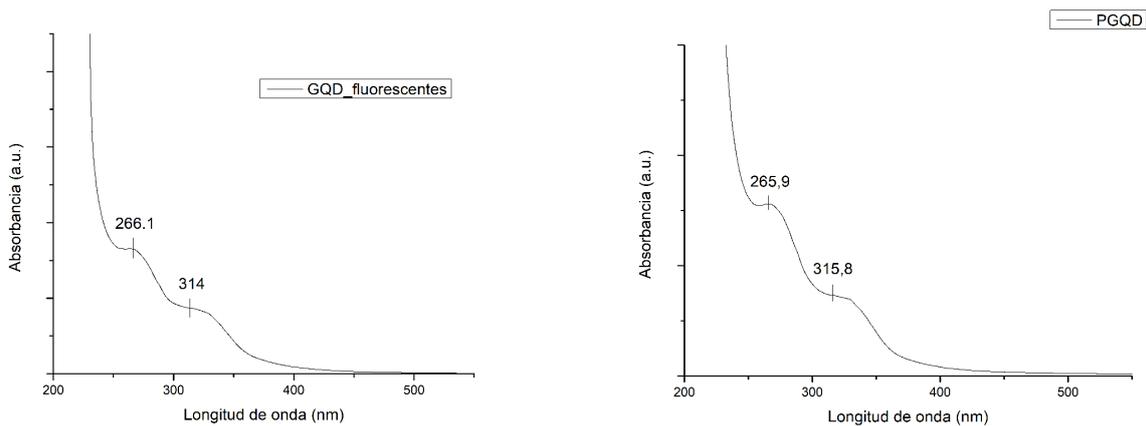
## Resultados y Discusión

### 3.1. Caracterización de los GQD y P-GQD

Con el procedimiento indicado en la sección de metodología, sintetizamos los GQD y P-GQD. Utilizando los datos obtenidos mediante QCM y con ayuda de la ec. 2.8, donde el área del electrodo es de  $0,4\text{cm}^2$ , se tuvieron concentraciones de  $3,62 [\mu\text{g}/\mu\text{L}]$  y  $22,5 [\mu\text{g}/\mu\text{L}]$  respectivamente.

#### 3.1.1. Propiedades ópticas: Espectroscopia UV/VIS y de fluorescencia

Los GQD y P-GQD presentan en solución un color amarillo transparente y muestran una fuerte absorción óptica en la región UV (200-320 nm), con una cola que se extiende hacia el rango visible como se muestra en la Fig. 3.1. El pico máximo en  $266\text{nm}$  se atribuye a la transición  $\pi - \pi^*$  de los enlaces aromáticos  $C = C$  que es la unidad elemental de la estructura del grafeno, mientras que un hombro a  $315\text{nm}$  se atribuye a la transición  $n - \pi^*$  de los enlaces  $C = O$  u otros grupos conectados. Además, los grupos químicos conectados pueden contribuir a la absorción en las regiones visibles y UV [11]. El desplazamiento en los picos de absorbancia de  $230\text{nm}$  a  $266\text{nm}$  y de  $300\text{nm}$  a  $315\text{nm}$  debe a la funcionalización del grafeno.

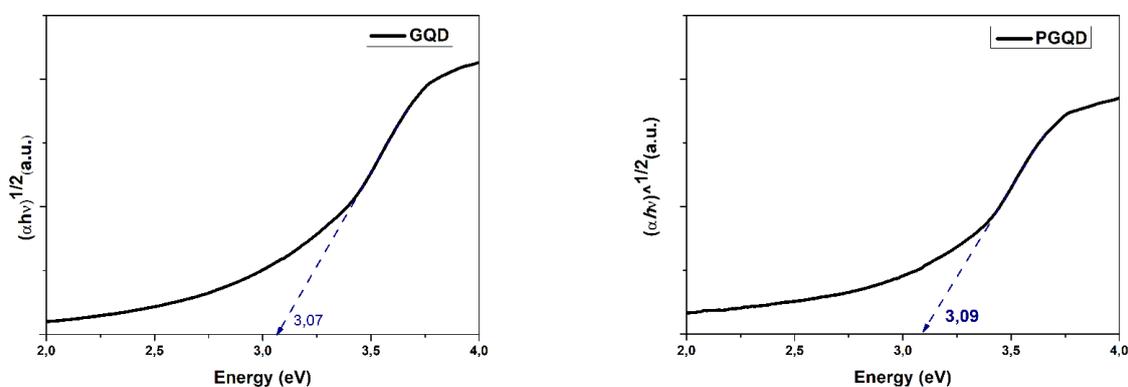


(a) GQD

(b) P – GQD

**Figura 3.1:** Espectro de absorción de los GQD y P-GQD, diluidos 1 : 10 en etanol al 70 %, el pico alrededor de  $266\text{nm}$  se atribuye a la transición  $\pi - \pi^*$  de los enlaces aromáticos  $C - C$ , mientras que un hombro alrededor de  $315\text{nm}$  se atribuye a la transición  $n - \pi^*$  de los enlaces  $C = O$  u otros grupos conectados.

Se calculó el band-gap óptico de los GQD y P-GQD por medio de los gráficos de TAUC, a partir del espectro de absorción obtenido en la Fig. 3.1. Como se muestra en la Fig. 3.2, los valores obtenidos fueron de  $3,07$  y  $3,09$  eV para los GQD y P-GQD respectivamente.



(a) GQD

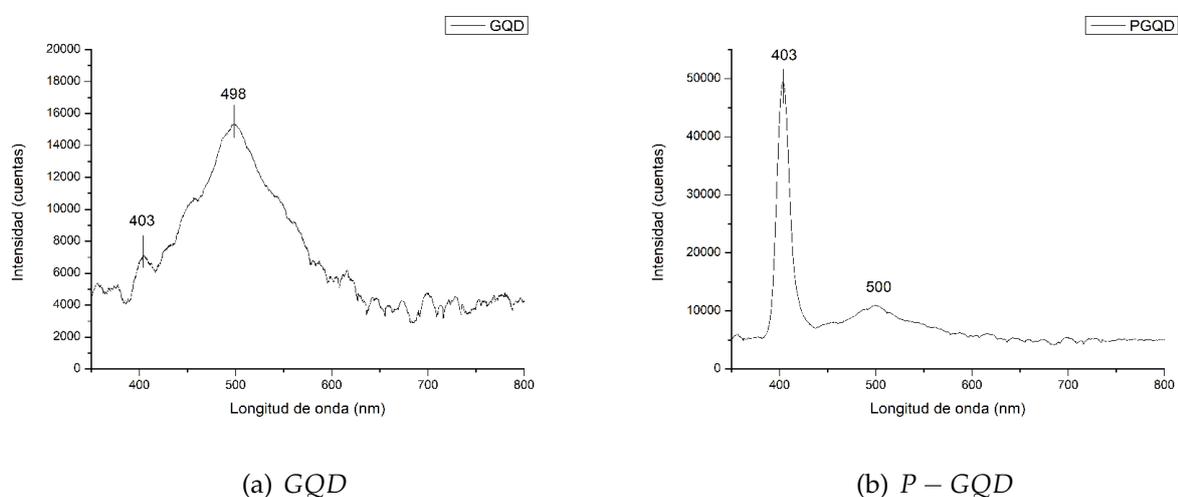
(b) P – GQD

**Figura 3.2:** Método de determinación de la energía del band-gap ( $E_g$ ) para los GQD y P-GQD a partir del gráfico Tauc.



**Figura 3.3:** Fluorescencia de los GQD, excitados con luz UV de  $403\text{nm}$

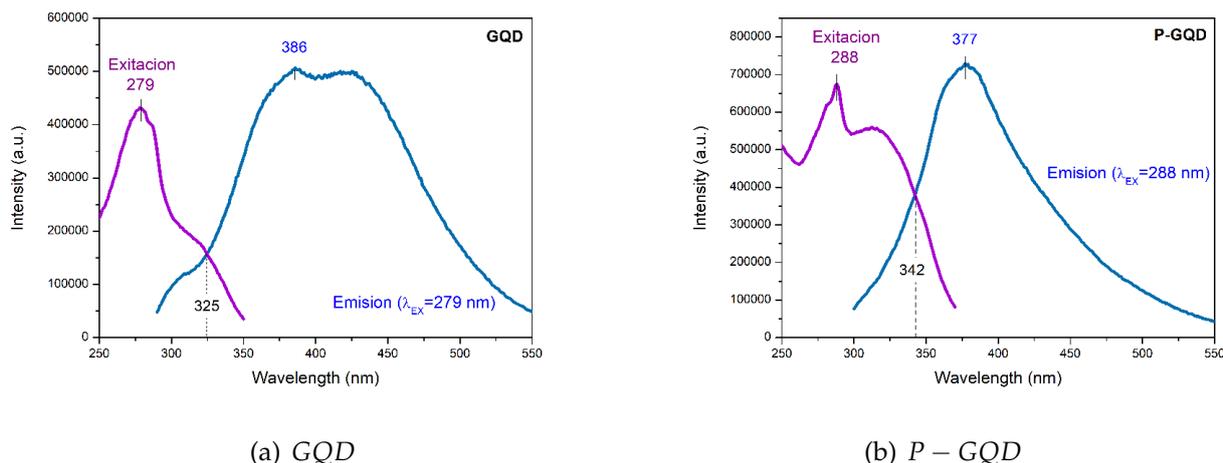
Como se muestra en las Fig. 3.3 los GQD obtenidos emiten luz fluorescente de color azul-verdoso cuando son irradiados con luz de  $403\text{ nm}$ .



**Figura 3.4:** (a) y (b) muestran el espectro de fluorescencia de los GQD y P-GQD excitados con una  $\lambda$  de  $403\text{ nm}$ , mientras que el pico alrededor de  $500\text{nm}$  es la fluorescencia que mostraron los GQD y P-GQD en el espectro visible.

Se detectó una débil fluorescencia para el material producido al tratar grafeno solamente con peróxido de hidrógeno, lo que sugiere que la interacción sinérgica del amoníaco y el peróxido de hidrógeno en el grafeno mecánico es crítica para los GQD y P-GQD fluorescentes [10].

Los GQD y P-GQD, poseen una buena fotoestabilidad. No se observaron parpadeos ni una reducción significativa en la intensidad de fotoluminiscencia en los GQD y P-GQD después de la exposición continua a la fuente de excitación.



(a) GQD

(b) P-GQD

**Figura 3.5:** Espectros de fluorescencia de los GQD y P-GQD en la región UV. Las curvas en color morado indican el espectro de emisión para diferentes  $\lambda$  de excitación. Las curvas azules indican el espectro de emisión para el valor máximo de  $\lambda_{Ex}$

En las Fig. 3.5 (a) y (b), las curva en color morado representa el espectro de emisión para diferentes longitudes de onda de excitación, y las curvas en color azul indican la fluorescencia al ser excitadas con la longitud de onda máxima del espectro de excitación.

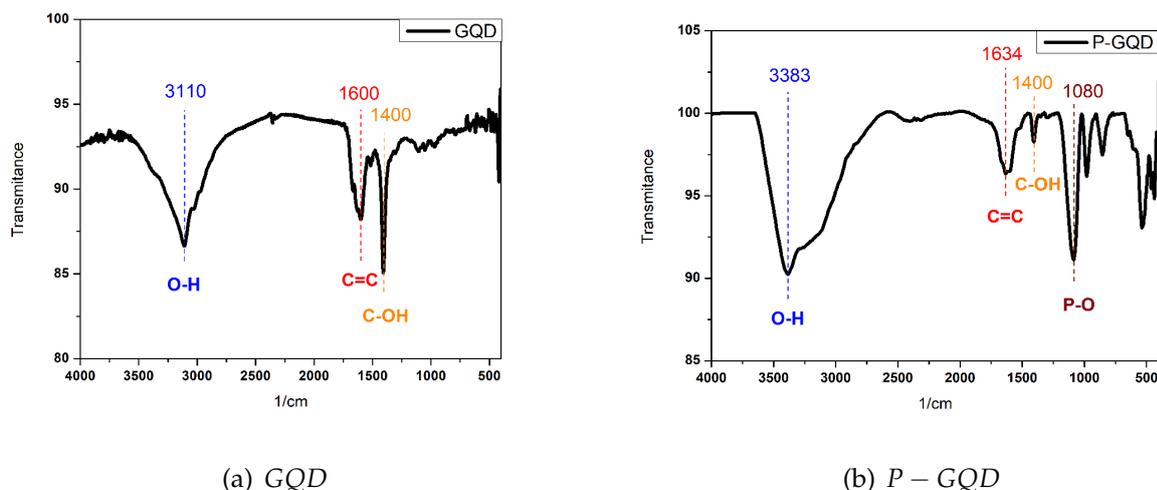
En la Fig. 3.5 (a) se puede observar que la máxima emisión de fluorescencia para los GQDs ocurre con luz de excitación de  $279 \text{ nm}$ , y su máximo de emisión esta en  $386 \text{ nm}$ . Un pico asimétrico indica la existencia de puntos cuánticos de diferente tamaño o con diferentes características. En la Fig. 3.5 (b) se muestra que la máxima emisión de fluorescencia para los P-GQD ocurre con luz de excitación de  $288 \text{ nm}$ , y su máximo de emisión está en  $377 \text{ nm}$ . Los P-GQD tienen un solo tipo de estructura debido a que tienen un pico simétrico.

La propiedad fluorescente está determinada por los estados  $\pi$  de los sitios  $sp^2$ . Los niveles electrónicos  $\pi$  y  $\pi^*$  de los clústeres  $sp^2$ , que están influenciados por la banda prohibida de los estados  $\sigma$  y  $\sigma^*$  de la matriz  $sp^3$ , están fuertemente confinados. La recombinación radiativa de pares hueco-electrón ( $e-h$ ) en tales grupos de  $sp^2$  puede generar la fluorescencia. Debido a la existencia de una amplia distribución de tamaño, las bandas prohibidas cubren un amplio rango, lo que lleva al amplio espectro de emisión de fotolumiscencia desde el UVA hasta el infrarrojo cercano.

### 3.1.2. Estudio de grupos funcionales: FTIR

La Fig. 3.6 se muestra los espectros FT-IR de los GQD y P-GQD obtenidos. Los picos de absorción en  $3110$  y  $3383 \text{ cm}^{-1}$  resultan de la vibración de estiramiento de las bandas de  $O-H$  del agua. Los picos cercanos a  $1400 \text{ cm}^{-1}$  en las Fig. 3.6 (a) y (b) se atribuyen a las vibración de estiramiento de  $O-H$  ó  $C-OH$ . El pico en  $1600 \text{ cm}^{-1}$  de la Fig. 3.6 (a) y  $1634 \text{ cm}^{-1}$  de la Fig. 3.6 (b) corresponden al enlace  $C=C$  en la red esquelética del carbono

[22][14].



**Figura 3.6:** Espectro de transmitancia de los  $GQD$  y  $P - GQD$ , en los picos cercanos a  $1630$  y  $1600\text{cm}^{-1}$  son característicos de los enlaces  $C = C$ .

Número de onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Grupo funcional	Modo de vibración característico para:
3110	Banda $OH$	-
1600	$C = C, O - H, C = O$	$GQD (C = C)$
1400	$O - H, C - OH$	-

**Tabla 3.1:** Picos notables de los  $GQD$ . Los picos alrededor de  $1630$  y  $1600$  corresponde a los enlaces  $C = C$ , que son característicos de los  $GQD$  [22].

Número de onda [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Grupo funcional	Modo de vibración característico para:
3383	Banda $OH$	-
1634	$C = C, O - H$	$GQD (C = C)$
1400	$O - H, C - OH$	-
1080	$P - O$	Fosfatos

**Tabla 3.2:** Picos notables de los  $P - GQD$ , El pico alrededor de  $1634\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace  $C = C$  relacionado con el anillo esquelético del carbono, que es característicos de los  $GQD$ , mientras que las bandas entre  $1080$  a  $500\text{cm}^{-1}$  muestra la presencia de fósforo [22][31].

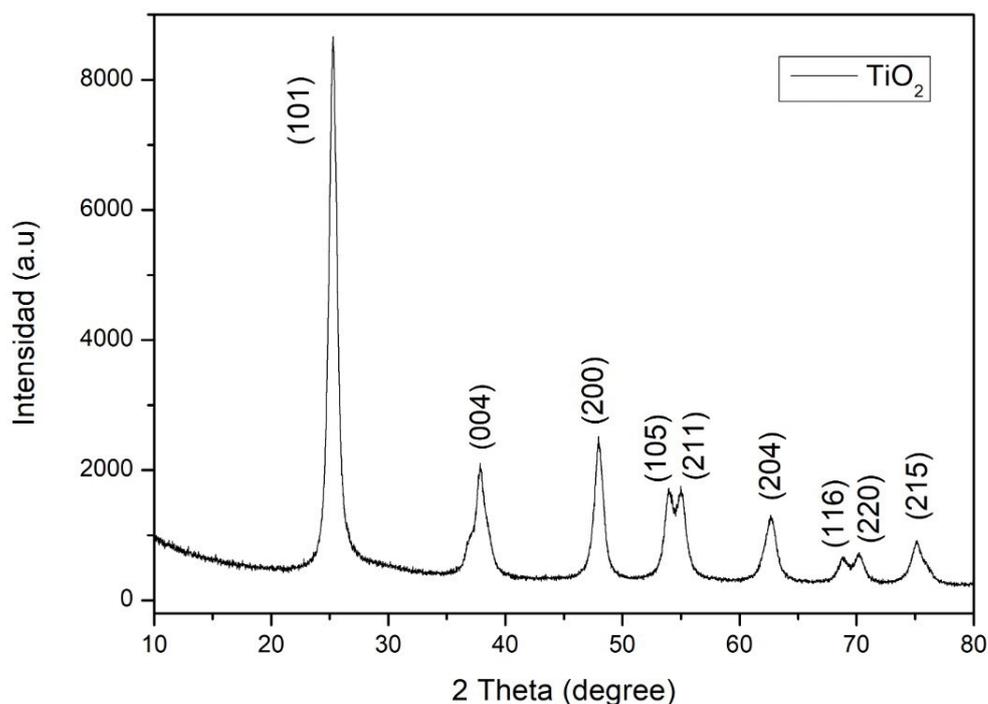
Para la Fig. 3.6 (b), las bandas presentes entre  $1080$  a  $500\text{cm}^{-1}$  muestran la presencia del fósforo, ya que en la región de  $950 - 1160\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a los modos de estiramiento clásicos de  $P - O$  [12][31].

## 3.2. Caracterización física de las NP de Dióxido de titanio

Se caracterizaron las nanopartículas de  $TiO_2$  mediante *XRD*, lo que nos permitió corroborar que obtenemos la fase anatasa, mientras que el *AFM* nos permitió conocer la morfología de las partículas obtenidas.

### 3.2.1. Estructura cristalina y morfología: XRD y AFM

En la Fig. 3.8 se muestra el patrón de *XRD* para el  $TiO_2$ , se compararon estos datos con los valores de los ángulos  $2\theta$  de picos característicos para el  $TiO_2$  en sus diferentes fases cristalinas. La comparación muestra una coincidencia entre la muestra en fase anatasa encontrados en la bibliografía [32].

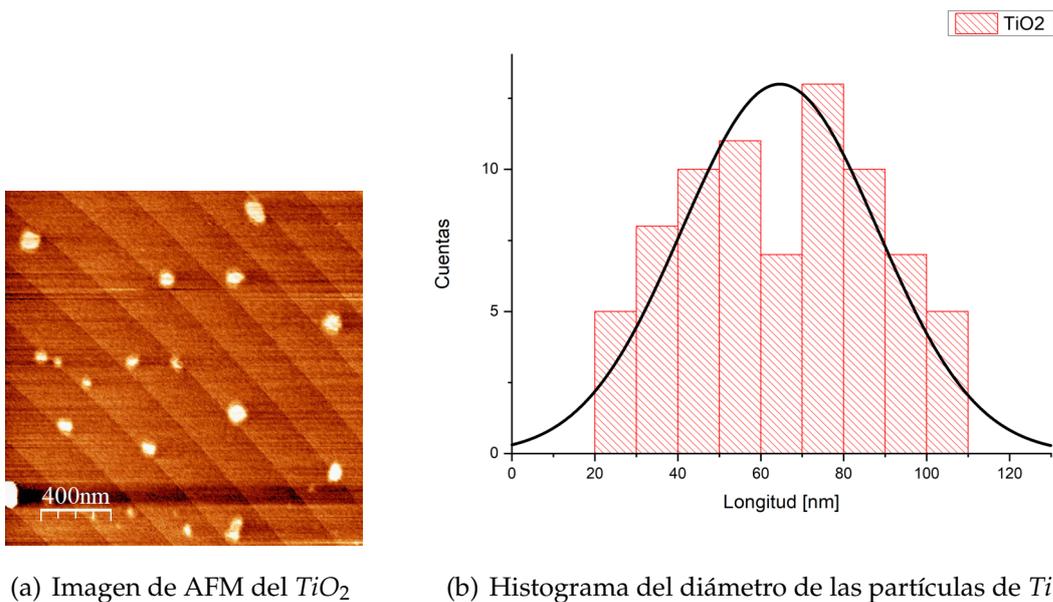


**Figura 3.7:** Patrón de *XRD* del las nanopartículas de  $TiO_2$  sintetizadas, su fase es anatasa.

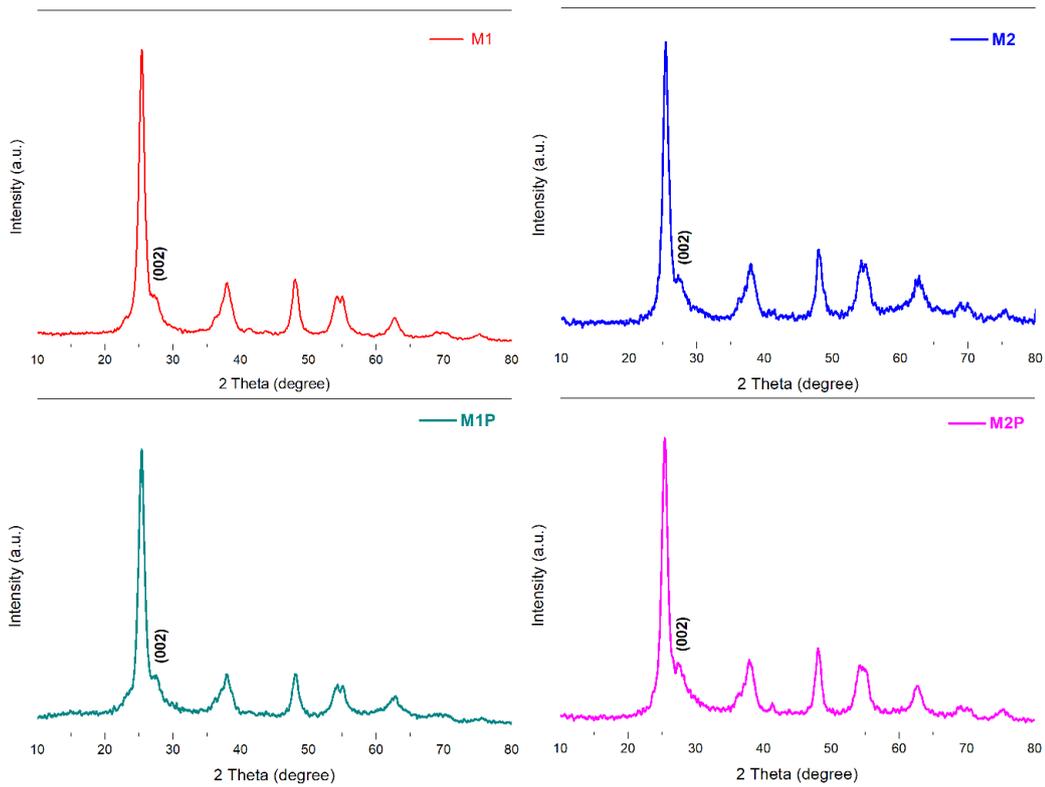
Para calcular el tamaño del cristalito del  $TiO_2$  se utilizó la ecuación de Scherrer (ec. 2.6), tomando el pico de mayor intensidad, asociado a la reflexión (101) ubicada en  $2\theta = 25,2845^\circ$  (intensidad relativa al 100%). Tenemos  $\lambda = 0,15406nm$ ,  $\beta = 0,8646^\circ$ ,  $K = 0,89$ , lo que nos da un tamaño de cristalito  $D = 9,4167nm$ . Utilizando el software *Match!2* se obtuvieron los parámetros de celda  $a = 3,7850[\text{Å}]$  y  $c = 9,5140[\text{Å}]$ , estos valores coinciden con los reportados en la literatura para la fase anatasa.

La Fig. 3.8 (a) muestra una imagen AFM de las partículas de  $TiO_2$  obtenidas por el método de sol-gel, donde se pudo observar una distribución de las partículas entre 20 y 100 nm con morfología esférica. La Fig. 3.8 (b) muestra el histograma del diámetro promedio de los agregados de las nanopartículas de  $TiO_2$ , donde se obtuvieron aglomeraciones de nanopartículas con un diámetro entre 20nm y 110nm.

Al comparar el tamaño del cristalito obtenido con la medida de XRD de la Fig. 3.7 y el valor de diámetro promedio obtenido en el histograma de la Fig. 3.8 (b), podemos decir que las partículas de  $TiO_2$  observadas en la Fig. 3.8(a) son agregados de nanopartículas de  $TiO_2$  que se acomodan en forma esférica.



**Figura 3.8:** (a) Imagen del AFM con tamaño de  $2\mu m \times 2\mu m$  correspondiente al las nanopartículas de  $TiO_2$  (b) Histograma del diámetro promedio partículas de  $TiO_2$ . Para la elaboración del histograma se tomaron 77 datos de nanopartículas



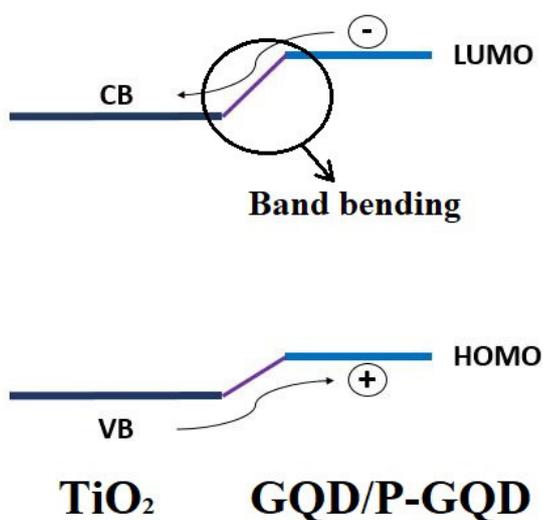
**Figura 3.9:** patrón de la XRD del  $TiO_2$  y los diferentes dopajes con GQD y P – GQD

En la Fig. 3.9 vemos el patrón de XRD de las muestras de  $TiO_2$  dopadas con GQD y P-GQD, se observa la presencia de un pico pequeño en  $2\theta = 27,42^\circ$  que es opacado por el pico (101) correspondiente al  $TiO_2$ . Este pico muestra la estructura típica del grafito y la capa múltiple de grafeno [33].

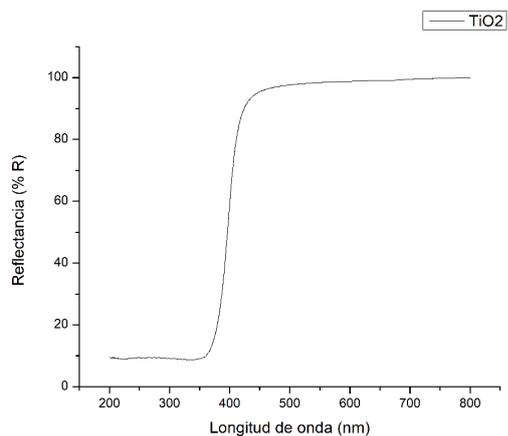
No se ve ninguna modificación en los patrones de difracción que indiquen la presencia de fósforo, esto puede ser debido a que la cantidad de fósforo es mínima y su efecto en la estructura cristalina es despreciable.

### 3.2.2. Propiedades ópticas: Reflectancia difusa y ancho de banda prohibida

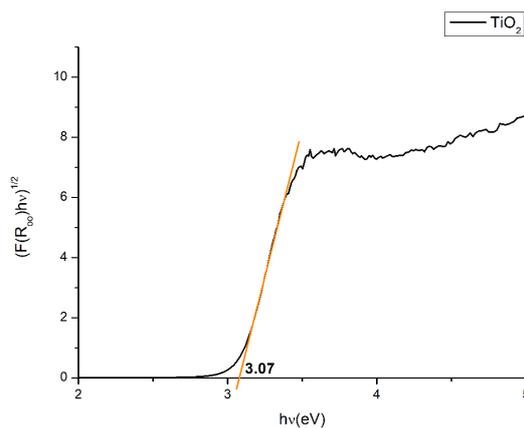
En las Fig. 3.11 y 3.12 se midió el valor del band gap óptico del  $TiO_2$  y de sus diferentes dopajes, utilizando el método de Kubelka-Munk, considerando una radiación perfectamente difusa. Se determinó un valor de  $3,07eV$  para el  $TiO_2$  y un valor promedio de  $3,16eV$  para los dopajes del  $TiO_2/GQD$  y  $TiO_2/P - GQD$ . Los valores evaluados del band gap son mayores que los de la muestra sin dopar, lo que sugiere que el dopaje con GQD y P-GQD aumenta el band gap superficial del  $TiO_2$ , probablemente mediante el "band bending"



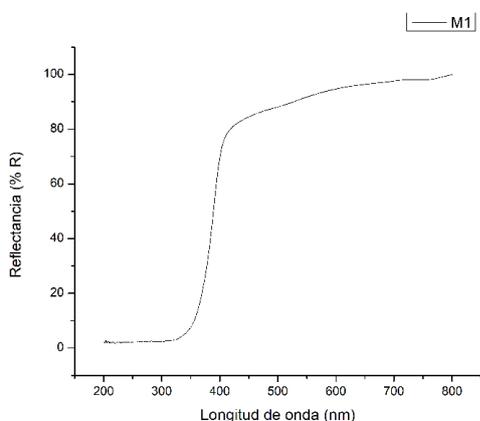
**Figura 3.10:** Esquema del band-gap del  $TiO_2$  y del "Band bending" generado por los GQD/P-GQD



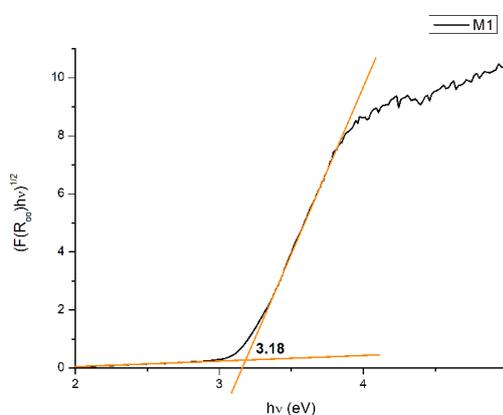
(a)  $TiO_2$



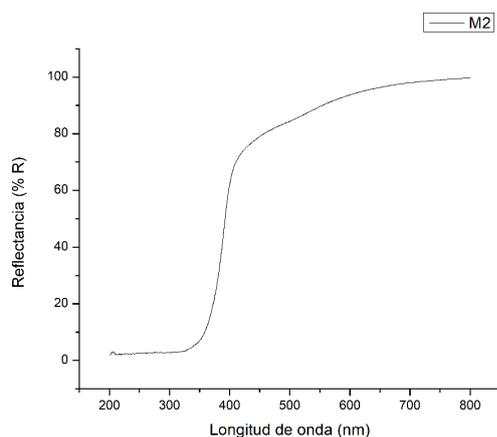
(b) Band Gap  $TiO_2$



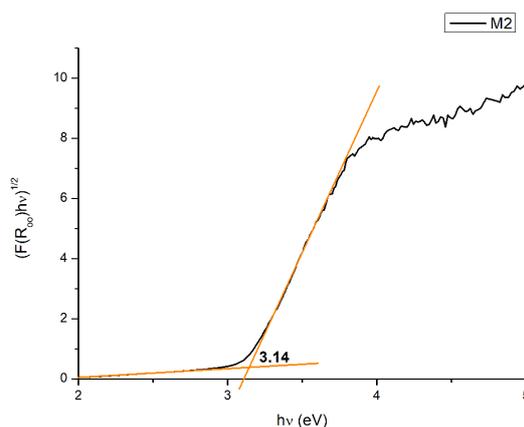
(c)  $TiO_2/GQD - M1$



(d) Band Gap  $TiO_2/GQD - M1$



(e)  $TiO_2/GQD - M2$

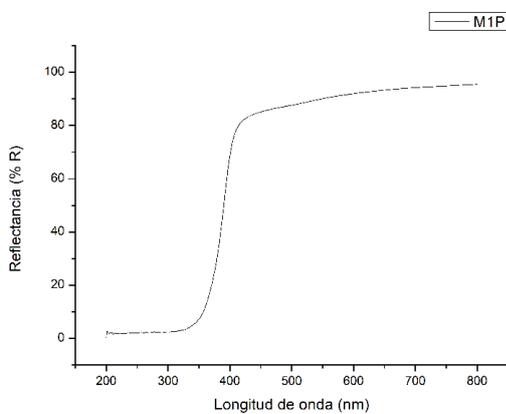


(f) Band Gap  $TiO_2/GQD - M2$

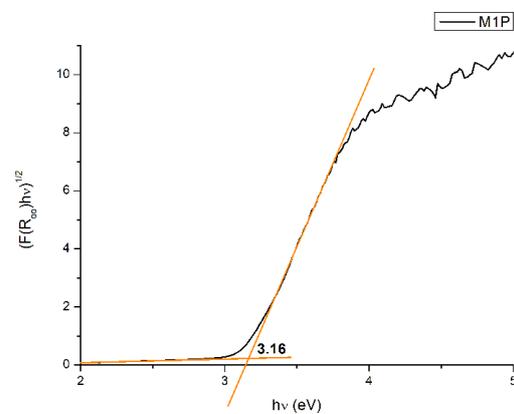
**Figura 3.11:** En las figuras de la izquierda tenemos el espectro de reflectancia del  $TiO_2$ , los diferentes dopajes con  $GQD$ . En la derecha el band gap, calculado por medio de la teoría de Kubelka Munk.

Según la literatura los  $GQD$  tienen el potencial de ajustar la banda prohibida y amplificar la fotoabsorción en nanoestructuras de  $TiO_2$ . Los  $GQD$  pueden desempeñar dos funciones

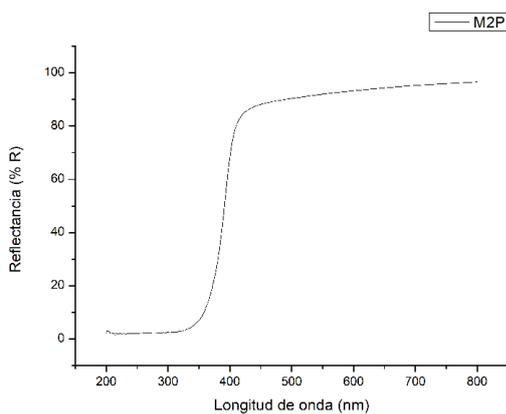
importantes en los sistemas compuestos, como fotosensibilizador para una buena utilización de la luz y como cocatalizador para una separación de carga eficiente. Si se depositan con nanoestructuras 1-D, las GQD pueden actuar como fotosensibilizadores, mientras que, en las interacciones 0D-0D, pueden actuar como cocatalizador para un transporte de carga eficiente. El papel de los GQD no se limita a ser un depósito de electrones eficiente y un agente de transferencia de electrones en estado sólido, sino también como un fotosensibilizador para sensibilizar el  $TiO_2$ , lo que da como resultado la transferencia de electrones fotoinducidos de los GQD excitados al  $TiO_2$ . El efecto sinérgico de la función dual que desempeñan las GQD como fotosensibilizador al aumentar el rango de absorción de luz y como aceptor de electrones, similar a otros materiales basados en grafeno, conduce a una actividad fotocatalítica mejorada [7].



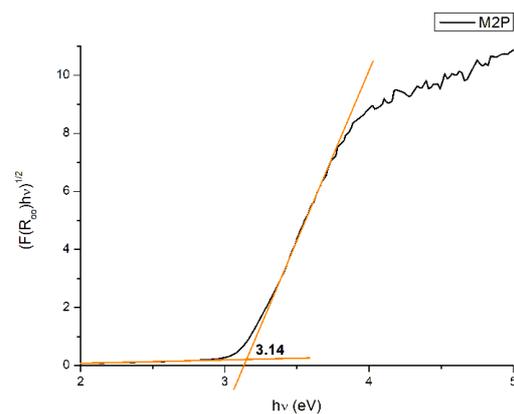
(a)  $TiO_2/P - GQD - M1P$



(b) Band Gap  $TiO_2/P - GQD (M1P)$



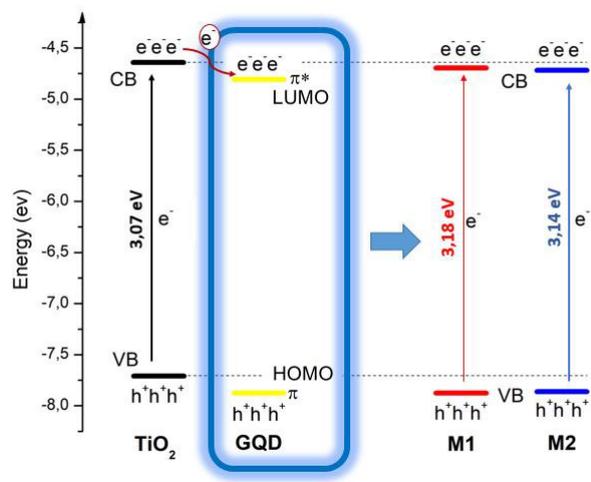
(c)  $TiO_2/P - GQD M2P$



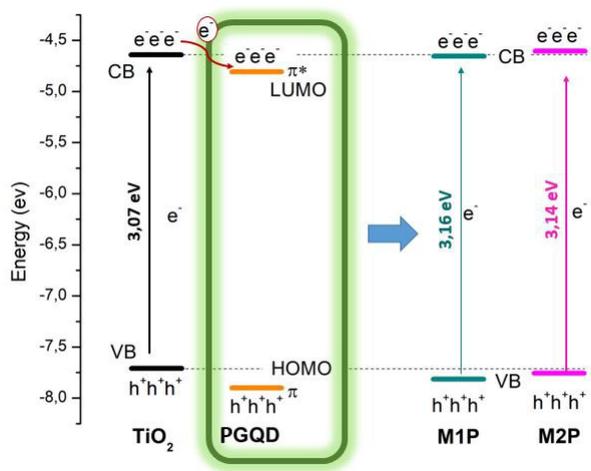
(d) Band Gap  $TiO_2/P - GQD M2P$

**Figura 3.12:** En las figuras de la izquierda, espectro de reflectancia de los diferentes dopajes con  $P - GQD$ , y en la derecha el band gap, calculado por medio de la teoría de Kubelka Munk.

En comparación con el  $TiO_2/GQD$ , el compuesto  $TiO_2/P - GQD$  tiene un cambio similar en el valor de su band gap, lo que sugiere que probablemente la banda de conducción del  $TiO_2$  se curva aumentando el band gap, como se muestra en la Fig. 3.24,



(a) Niveles de energía con GQD



(b) Niveles de energía con P-GQD

**Figura 3.13:** Ilustración esquemática para la alineación de bandas de estilo transversal del  $TiO_2$  con sus diferentes dopajes respecto al vacío.

También podemos ver que la relación de contenido de P-GQD y  $TiO_2$  tiene un efecto notable sobre la separación de portadores de carga, este resultado se comprobó mas adelante con las medias de la densidad de carga al tomar los valores de impedancia.

Tipo	$E_{gap}$ [eV]
$TiO_2$	3,07
$TiO_2/GQD$ (M1)	3,18
$TiO_2/GQD$ (M2)	3,14
$TiO_2/P - GQD$ (M1P)	3,16
$TiO_2/P - GQD$ (M2P)	3,14

**Tabla 3.3:** Valores de band gap para el  $TiO_2$  y sus diferentes dopajes

### 3.3. Estructura química: FTIR y XPS

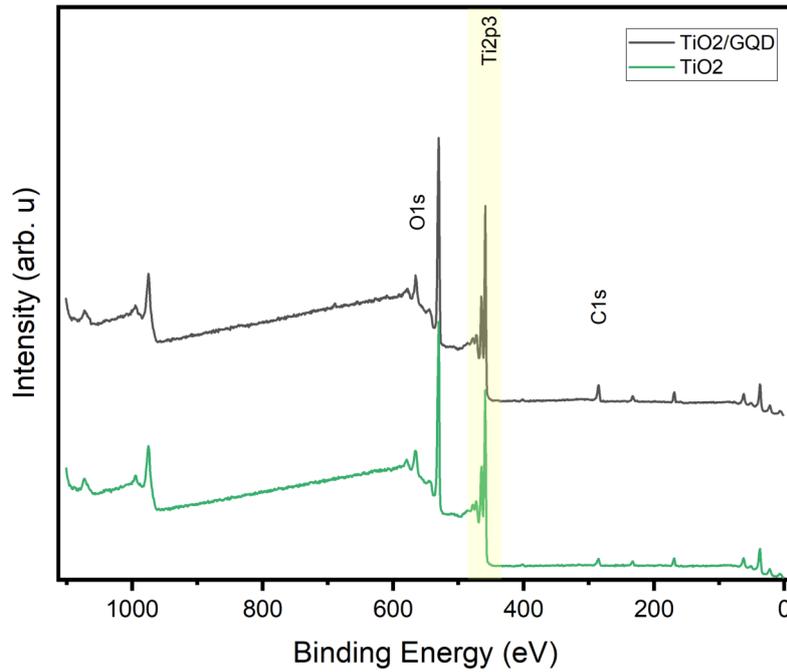
La composición química de la superficie de las nanopartículas de  $TiO_2$  y  $TiO_2/GQD$  se exploraron mediante análisis XPS. La Fig. 3.14 muestra los espectros de XPS de ambas muestras, donde se puede observar señales intensas de picos correspondientes a  $C1s$ ,  $O1s$  y  $Ti2p$ . El  $TiO_2$  y el  $TiO_2/GQD$  tienen una composición inicial superficial descrita en la Tabla 3.4

Átomo	$TiO_2$ (%)	$TiO_2/GQD$ (%)
$O1s$	65.7	62.1
$Ti2p$	25.6	19.6
$C1s$	6.3	12.7
$S2p$	2.4	3,7
$N1s$	-	2.0

**Tabla 3.4:** Composición química porcentual de la superficie de las nanopartículas  $TiO_2$  y  $TiO_2/GQD$ , existen átomos de  $Ti$  no enlazados con dos oxígenos.

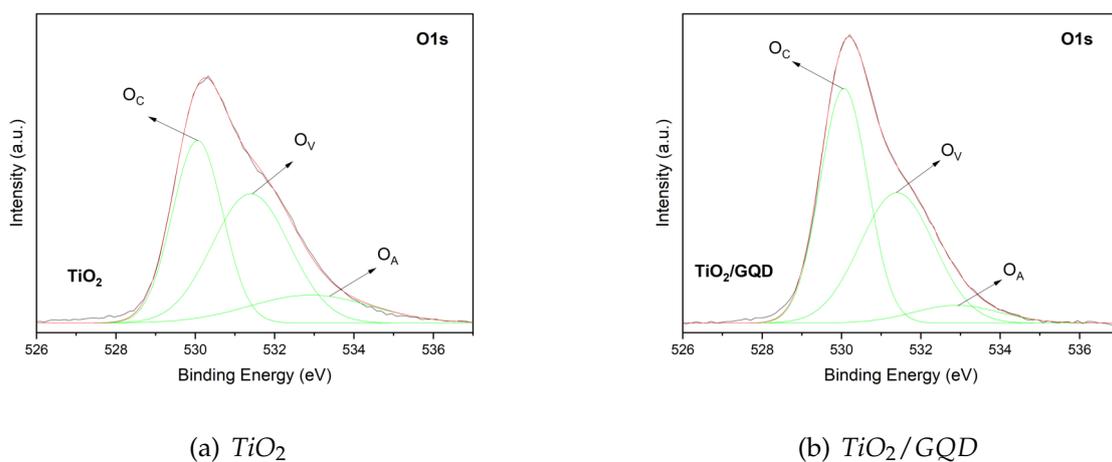
Al realizar la división de los valores porcentuales de la composición superficial entre el  $O1s$  y el  $Ti2p$  de las nanopartículas mostrados en la Tabl3.4a , tenemos una relación de 2,6 para el  $TiO_2$  y de 3,2 para el  $TiO_2/GQD$ ; esto indica que existen átomos de  $Ti$  no enlazados con dos oxígenos, ya que idealmente esta relación debería ser dos (2 oxígenos ( $O$ ) por cada titanio ( $Ti$ )).

La presencia de los grupos  $S2p$  y  $N1s$  en las muestras se debe ha que no se a podido eliminar por completo el azufre en la síntesis del  $TiO_2$  y el nitrógeno en la síntesis del los GQD, como sus valores porcentuales no superan el 4%, no se consideró en el análisis de los espectros de alta resolución. El porcentaje de la composición inicial de  $C1s$  aumenta del 6.3 % al 12.7 %, esto se debe a la adición de los GQD en la superficie del  $TiO_2$ .



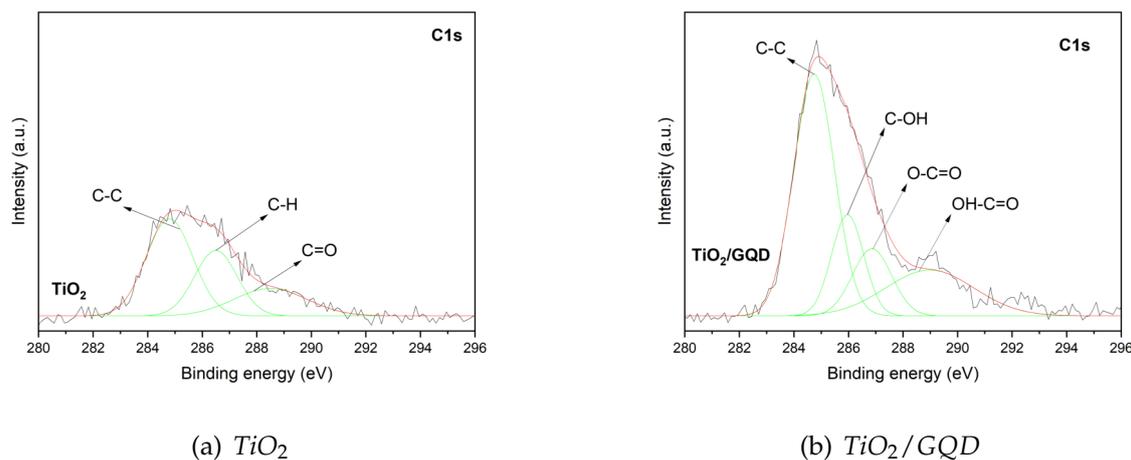
**Figura 3.14:** Espectro XPS del  $TiO_2$  y del dopaje con GQD ( $TiO_2/GQD$ ).

En las Fig. 3.15 (a) y (b) el espectro de alta resolución de O1s se resuelve principalmente en tres picos centrados a 530, 531.4 y 532.9 eV, que se pueden atribuir al oxígeno de la red cristalina ( $O_C$ ), oxígeno deficiente ( $O_V$ ) y oxígeno adsorbido ( $O_A$ ) o grupos OH, respectivamente [34].



**Figura 3.15:** Espectros de alta resolución del O1s del  $TiO_2$  y de  $TiO_2/GQD$

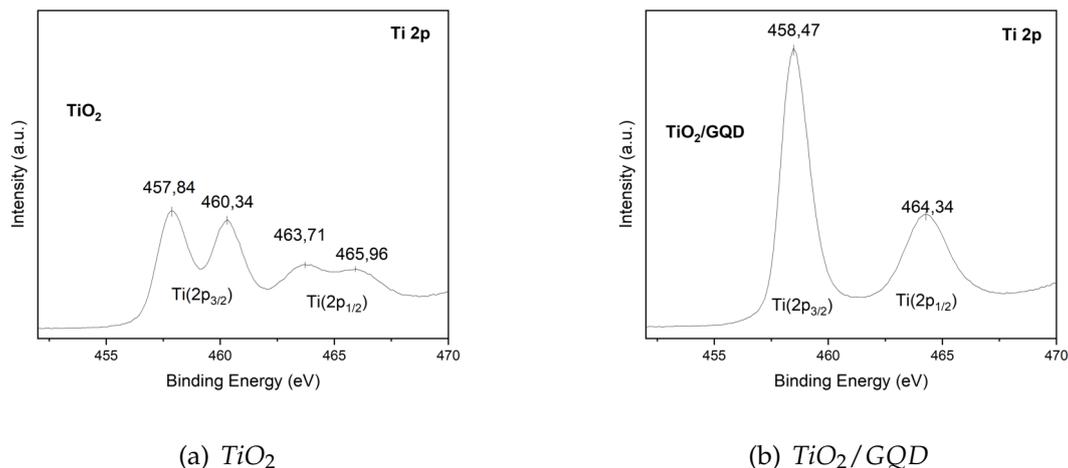
La Fig. 3.16 muestra los espectros XPS de alta resolución del C1s. En la Fig. 3.16 (a) se muestra la deconvolución de los espectros de C1s del  $TiO_2$ , que dio como resultado tres picos correspondientes a C-C ( $284,8\text{eV}$ ), C-O ( $286,5\text{eV}$ ) y C=O ( $288,5\text{eV}$ ), que especifica la presencia de carbono elemental (picos por contaminación de carbono) en  $TiO_2$ , lo que concuerda con los valores mostrados en la bibliografía [34].



**Figura 3.16:** Espectros de alta resolución del C1s del  $TiO_2$  y de  $TiO_2/GQD$

La Fig. 3.16 (b) muestra el espectro de alta resolución del C1s de la muestra de  $TiO_2/GQD$ . El espectro de C1s se puede deconvolucionar en picos equivalentes a C—C/C=C, C—OH, O—C=O y OH—C=O con energías de enlace correspondientes a  $284,74$ ;  $285,97$ ;  $286,86$  y  $288,98\text{eV}$  respectivamente, lo que concuerda con los picos obtenidos para óxido de grafeno reducido [4].

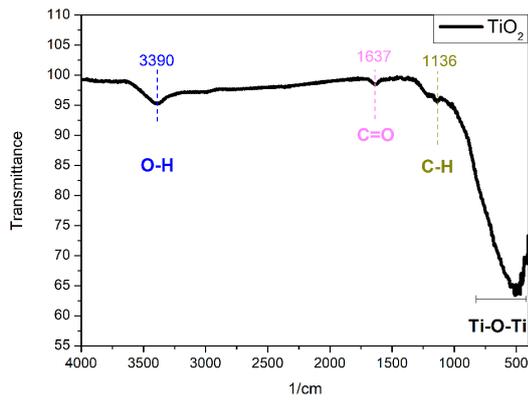
En la Fig. 3.17 (a) se muestra el espectro de alta resolución del Ti2p, donde la banda  $Ti2p_{3/2}$  consta de dos picos a  $457,84$  y  $460,3\text{eV}$  y la banda  $Ti2p_{1/2}$  consta de los picos en  $463,7$  y  $465,9\text{eV}$ . Lo que implica existen dos ambientes para el Ti, uno en una coordinación octaédrica con oxígeno y el otro en un ambiente tetraédrico. La coordinación tetraédrica de los iones Ti con el oxígeno proviene de los complejos de peroxo-titanio debido a la colaboración entre los grupos peroxo y las especies de sulfato [35].



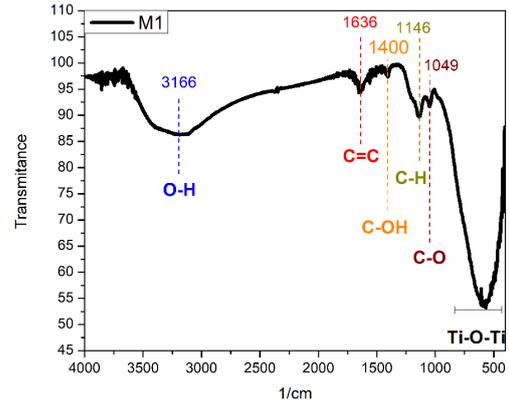
**Figura 3.17:** Espectros de alta resolución del Ti2p del  $TiO_2$  y de  $TiO_2/GQD$

En la Fig. 3.17(b) muestra el espectro de alta resolución del Ti2p para el  $TiO_2/GQD$ , el cual consta de dos picos de  $Ti2p_{3/2}$  y  $Ti2p_{1/2}$  ubicados en 458,4 y 464,3 eV respectivamente, lo que indica que los iones de  $Ti$  se encuentran en un entorno octaédrico. Esto puede explicarse por el aumento de la carga positiva efectiva alrededor de las especies de superficie de  $Ti$  [35]. Lo que significa un aumento de la unión de  $Ti-O$  a través de la adición de los GQD [34].

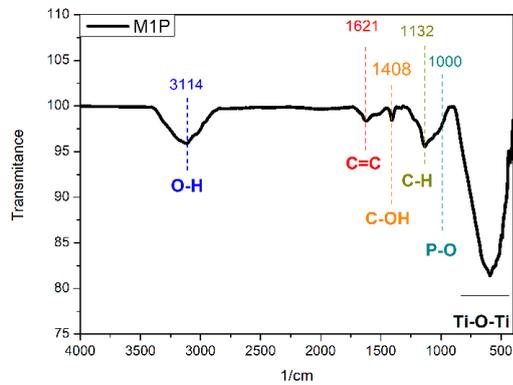
La Fig. 3.18 muestra el espectro de FTIR del  $TiO_2$ ,  $TiO_2/GQD$  y  $TiO_2/P - GQD$  en diferentes concentraciones. Para las muestras  $M1$  y  $M2$  que corresponden a las concentraciones de 10 % y 5 % en relación peso/volumen del dopaje del  $TiO_2/GQD$ , se muestra únicamente el espectro FTIR correspondiente a la muestra  $M1$ , ya que no había diferencia entre los grupos funcionales observados con la muestra  $M2$ . Para todos los gráficos tenemos el espectro del  $TiO_2$ , donde la banda ancha centrada en  $500 - 600\text{ cm}^{-1}$  se asigna a las uniones por vibración de flexión ( $Ti - O - Ti$ ), la región de  $440 - 800\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a los modos de estiramiento clásicos de  $Ti - O - Ti$  y  $Ti - O - C$ , en la red del  $TiO_2$ . La banda ancha centrada entre  $3600 - 3400\text{ cm}^{-1}$  es asignada a la interacción intermolecular del grupo hidroxilo de la molécula de agua con la superficie de  $TiO_2$  [12].



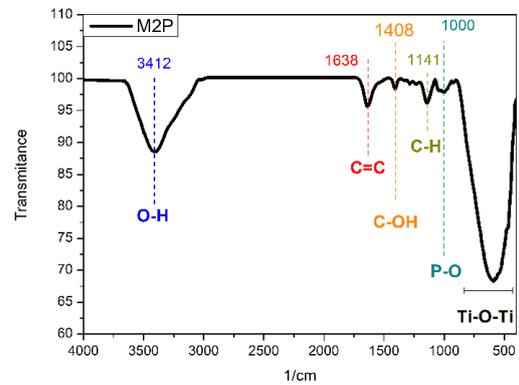
(a)  $TiO_2$



(b)  $TiO_2/GQD$  (M1)



(c)  $TiO_2/P - GQD$  (M1P)



(d)  $TiO_2/P - GQD$  (M2P)

**Figura 3.18:** Espectro de transmitancia del  $TiO_2$  y los diferentes dopajes con GQD y P – GQD

Número de onda [ $cm^{-1}$ ]	Grupo funcional	Modo de vibración característico para:
3390	Banda OH	-
1637	$C = O$	-
1136	$C - H$ ó $C - O$	-
500	$Ti - O$	$TiO_2$

**Tabla 3.5:** FTIR  $TiO_2$ . Picos notables del  $TiO_2$ , el la banda de 500 [ $cm^{-1}$ ] observamos la transmitancia característica en la fase anatasa.

Número de onda [ $cm^{-1}$ ]	Grupo funcional	Modo de vibración característico para:
3166	Banda <i>OH</i>	-
1636	$C = C, C = O, O - H$	GQD ( $C = C$ )
1400	$C - OH, -CH_2 - N^+$	Amina ( $-CH_2 - N^+$ )
1146	$C - H$	-
1049	$C - O$	-
500	$Ti - O$	$TiO_2$

**Tabla 3.6:** FTIR  $TiO_2/GQD - M1$ . El pico alrededor de  $1630\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces  $C = C$ , que son característicos de los GQD, las bandas que aparecen alrededor de  $1180\text{ cm}^{-1}$  representa aminas o azidas, estas bandas aparecen por la contaminación por amonio en la síntesis de los GQD

Al comparar el  $TiO_2$  mostrado en la Fig. 3.18(a), con los picos de absorción del  $TiO_2/GQD$  mostrados en la Fig. 3.18(b), tenemos que el pico en  $1636\text{ cm}^{-1}$  en la muestra M1 corresponde al enlace  $C = C$  en la red esquelética del carbono para los GQD, mientras que los picos obtenidos en la región de  $1190 - 1410\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron a los modos de estiramiento clásicos de las aminas o azidas, lo que nos indica presencia de remanentes de nitrógeno en las muestras de  $TiO_2/GQD$ , esto se debe a la forma en la que están sintetizados los GQD y nos indica que no se ha podido eliminar el amonio por completo, a pesar de que se secaron las muestras en el horno al vacío a  $60^\circ C$  [36].

Número de onda [ $cm^{-1}$ ]	Grupo funcional	Modo de vibración característico
3114	Banda <i>OH</i>	-
1621	$C = C$	GQD ( $C = C$ )
1408	$O - H, C - OH, C - H, CH_2 - N$	GO, OH, Amina
1132	$C - H$	Grupo aromático $C - H$
500	$Ti - O$	$TiO_2$

**Tabla 3.7:** FTIR  $TiO_2/P - GQD (M1P)$ . El pico alrededor de  $1621\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces  $C = C$ , característicos para los  $P - GQD$  mostrando el dopaje, mientras que las bandas que aparecen para la amina se debe al dopaje por los GQD, y a la contaminación por amonio. El dopaje con el fósforo se ve opacado por el grupo de  $C - H$ , pero aparece como un hombro a la derecha del pico en  $100\text{ cm}^{-1}$

Número de onda [ $cm^{-1}$ ]	Grupo funcional	Modo de vibración característico
3412	Banda OH	-
1638	C = C, C = O, O - H	GQD (C = C)
1408	O - H, C - OH, C - H, CH <sub>2</sub> - N	GO, OH, Amina
1141	C - H, H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , -N-	Fosfato, Amina
1000	-P-	Fosfato
500	Ti - O	TiO <sub>2</sub>

**Tabla 3.8:** FTIR  $TiO_2/P - GQD$  (M2P). El picos alrededor de  $1638\text{ cm}^{-1}$  corresponde a los enlaces C = C, que es característicos de los P - GQD lo q muestra el dopaje al  $TiO_2$ , mientras que las bandas que aparecen para las aminas se debe al dopaje por los P-GQD y la forma en la que están sintetizados (corresponde a la contaminación por amonio)

Al comparar el  $TiO_2$  mostrado en la Fig. 3.18 (a), con los picos de absorción del  $TiO_2/P - GQD$  mostrados en las Fig. 3.18 (c) y (d), tenemos que los picos en  $1621$  y  $1638\text{ cm}^{-1}$  corresponden al enlace C = C en la red esquelética del carbono para los GQD, mientras que los picos obtenidos en la región de  $950 - 1160\text{ cm}^{-1}$  se atribuyeron a los modos de estiramiento clásicos de P - O. En la Fig. 3.18 (d) vemos que los picos en la región el pico en  $950 - 1160\text{ cm}^{-1}$  son mas definidos y no están superpuestos como en la Fig. 3.18(c). Este resultado demostró que los P-GQD se acoplaron con éxito al  $TiO_2$  en la muestra M2P [12].

### 3.4. Propiedades Electroquímicas: Voltametría y EIS

La fuerte actividad catalítica y fotocatalítica se relaciona generalmente con la alta eficiencia de separación de los portadores fotogenerados [12].

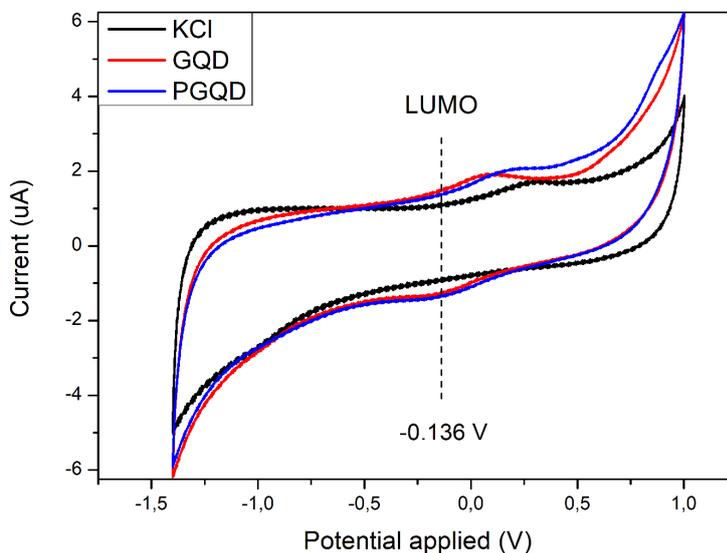
Para las medidas de voltametría cíclica y EIS se utilizó como especie redox el ferricianuro, ya que tiene un proceso electroquímico Redox reversible.

#### Voltametría cíclica

Se utilizó voltamperometría cíclica para determinar directamente el nivel de energía LUMO de los GQD y P-GQD, y por medio del band-gap óptico calculado en la Fig. 3.2, se calculó la energía del nivel HOMO.

En la Fig. 3.19 se muestra el comportamiento del electrodo de carbono vítreo en ausencia y presencia de los GQDy P-GQD al ser incorporados a la solución de  $KCl$ . Se observa que el valor del potencial de reducción medido respecto a un electrodo de referencia de  $Ag/AgCl$  es  $-0,136\text{ V}$ . Utilizando las ecuaciones 2.14 y 2.15, se puede calcular la energía de  $E_{LUMO} = -4,81\text{ eV}$  frente al vacío. El band-gap energético fue de  $3,07$  y  $3,09\text{ eV}$  para los GQD y P-GQD

respectivamente, lo que nos da un valor de  $E_{HOMO}(GQD) = -7,88$  y  $E_{HOMO}(PGQD) = -7,90$  eV. Por otro lado la presencia de picos en 0-0,3 V significa que existe al menos una reacción asociada a la oxidación de las funciones -OH para el electrodo sin la presencia de los GQD/P-GQD, y de las funciones -OH ó -COOH para los GQD y P-GQD [37].



**Figura 3.19:** Medida del nivel LUMO de los GQD y P-GQD por medio de voltametría cíclica con un scan rate de 100 mV/s, respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un electrodo de trabajo de carbón vítreo.

Se calculó el coeficiente de difusión  $D_0$  mediante la ec. 2.9, y el parámetro cinético  $k^0$  con la ec. 2.12, para los picos de oxidación y reducción del  $TiO_2$  y sus diferentes dopajes haciendo variar el scan rate en un rango de 100 a 200 mV/s, con un intervalo de 25 mV/s. También se calculó la densidad de transferencia de carga mediante la ec. 2.13, para un scan rate de 100 mV/s. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 3.9 y 3.10 para los picos de oxidación y reducción respectivamente. Estos valores fueron calculados para todas las muestras en ausencia de luz.

Tipo	Densidad transferencia de carga [ $10^{-3} c/cm^2$ ]	$D_0$ [ $10^{-6} cm^2/s$ ]	$k^0$ [ $10^{-3} cm/s$ ]
$TiO_2$	0,23	0,53	0,76
M1	0,31	2,79	1,57
M2	0,34	4,82	3,40
M1P	0,36	1,06	1,30
M2P	0,35	1,03	1,31

**Tabla 3.9:** Valores obtenidos para  $D_0$ ,  $k^0$ , y la densidad de transferencia de carga para el pico de oxidación del  $TiO_2$  y los diferentes dopajes, en ausencia de luz

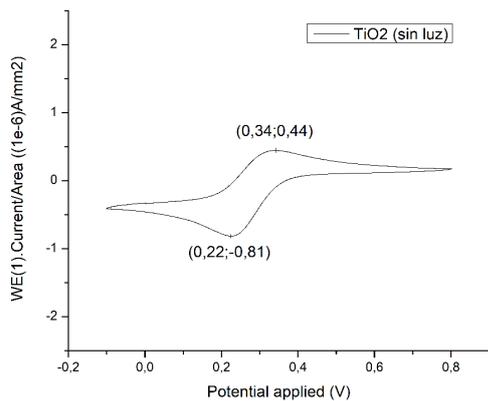
Tipo	Densidad transferencia de carga [ $10^{-3} c/cm^2$ ]	$D_0$ [ $10^{-6} cm^2/s$ ]	$k^0$ [ $10^{-3} cm/s$ ]
$TiO_2$	0,27	1,29	1,18
M1	0,48	0,73	0,81
M2	0,44	3,05	2,70
M1P	0,38	1,33	1,46
M2P	0,39	1,09	1,34

**Tabla 3.10:** Valores obtenidos para  $D_0$ ,  $k^0$ , y la densidad de transferencia de carga para el pico de reducción del  $TiO_2$  y los diferentes dopajes, en ausencia de luz

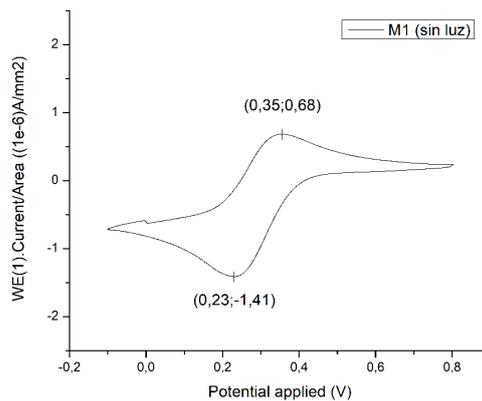
El coeficiente de difusión  $D_0$  describe la rapidez con la que el reactivo puede moverse a través del medio líquido, esta migración está controlada principalmente por electrolitos, y no por las sustancias electroactivas [28]. En las Tablas 3.9 y 3.10 vemos que la difusión es lenta, ya que  $D_0$  se encuentra en el rango de  $10^{-6} cm^2/s$ , lo que indica que la corriente disminuye después de que las partículas han reaccionado en la superficie del electrodo [28]. Para el pico de oxidación las muestras M1 y M2 muestran un aumento de más del doble respecto del  $TiO_2$ , mientras que para la reducción el incremento es notable para la muestra M2. Lo que indica un incremento en la difusividad para las muestras que fueron dopadas con GQD.

Los valores del parámetro cinético  $k^0$ , nos permite calcular una medida de la facilidad de transferencia electrónica de un par redox, en las Tablas 3.9 y 3.10 se tienen que el orden de magnitud de  $k^0$  es de  $10^{-3} cm/s$ , lo que indica que las muestras alcanzarán el equilibrio en una escala de tiempo corta, esto involucra procesos solo transferencia de electrones y que no hay alteraciones significativas en las formas moleculares [25]. Para el proceso de oxidación, todas las muestras dopadas mostraron un incremento en el valor de  $k^0$ , mientras que para el proceso de reducción, solo la muestra M2 muestra un incremento, y la muestra M1 presenta una disminución respecto al  $TiO_2$  puro.

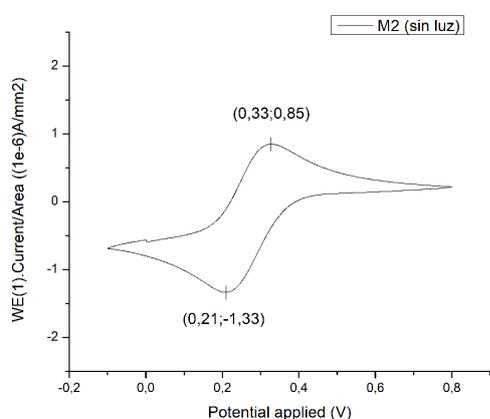
Al comparar la actividad electro-catalítica del  $TiO_2$  puro en ausencia de luz (Fig. 3.20(a)) con los diferentes dopajes ( Fig. 3.20(b), (c), (d), (e)), observamos que se tienen incrementos de área en los voltanogramas superiores al 60% en todos los casos.



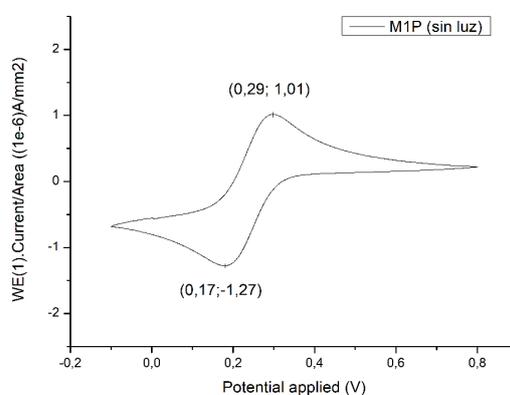
(a)  $TiO_2$



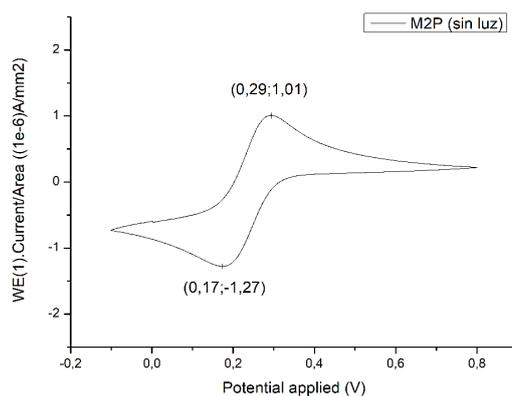
(b)  $TiO_2/GQD (M1)$



(c)  $TiO_2/GQD (M2)$



(d)  $TiO_2/P - GQD (M1P)$



(e)  $TiO_2/P - GQD (M2P)$

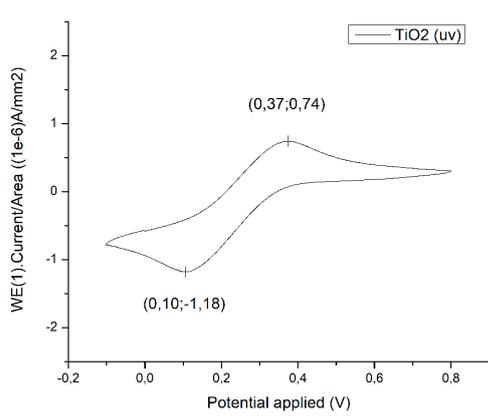
**Figura 3.20:** Voltamtría Cíclica del  $TiO_2$  con sus diferentes dopajes. Actividad electrocatalítica en ausencia de luz

Tipo	Área [ $10^{-6} AV/mm^2$ ]	% de incremento
$TiO_2$	0,25	-
$TiO_2/GQD (M1)$	0,45	80,00 %
$TiO_2/GQD (M2)$	0,46	84,00 %
$TiO_2/P - GQD (M1P)$	0,43	72,00 %
$TiO_2/P - GQD (M2P)$	0,42	68,00 %

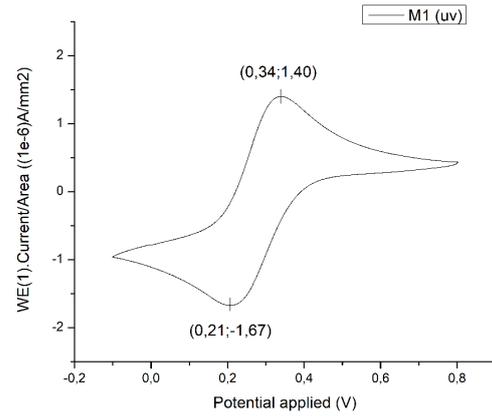
**Tabla 3.11:** Incremento porcentual de la actividad electro-catalítica de las diferentes muestras, medido respecto al área de los voltanogramas obtenidos en ausencia de luz

Las Fig. 3.21 (b) y (c) muestran los voltanogramas de  $TiO_2$  con GQD con iluminación de 403 nm. Se puede ver que los GQD actúan como fotosensibilizadores en el  $TiO_2$ , es decir, los GQD incrementan la eficiencia de generación e intercambio de carga eléctrica del  $TiO_2$  al ser irradiado con luz UV, como se muestra en la Fig. 3.21 al comparar las gráficas (b) y (c) con (a). Por lo tanto, los GQD mejoraron la actividad electro-fotocatalítica a través de una transferencia de carga de electrones eficiente y la sensibilización del  $TiO_2$  para hacer que los portadores de carga estén disponibles para reacciones fotocatalíticas [7].

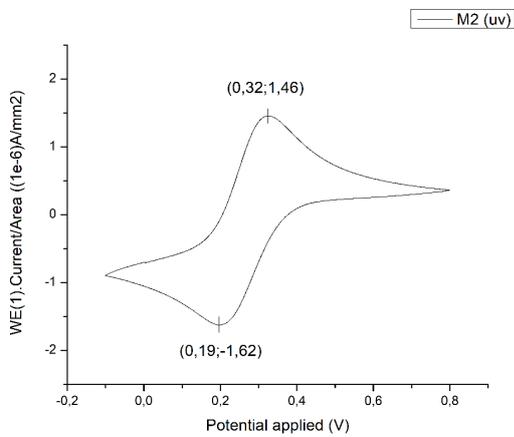
No se observó un incremento considerable en el área de los voltanogramas al comparar las Fig. 3.21(d) y (e) con (a), que correspondían a las muestras dopadas con P-GQD, lo que nos indica que el dopaje con fósforo no colabora para mejorar la actividad electro-fotocatalítica.



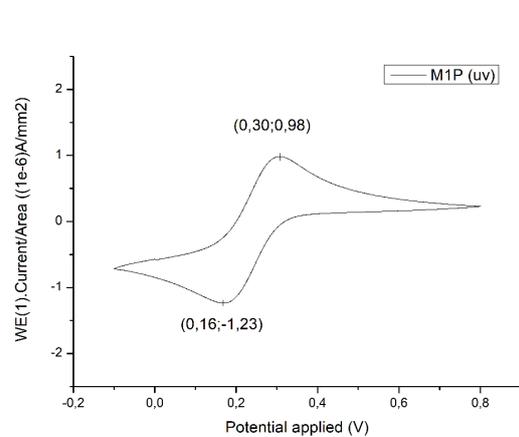
(a)  $\text{TiO}_2$



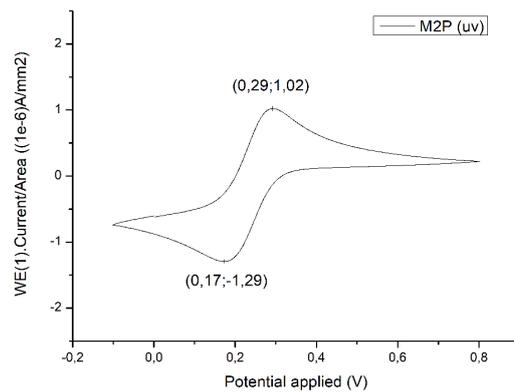
(b)  $\text{TiO}_2/\text{GQD}$  (M1)



(c)  $\text{TiO}_2/\text{GQD}$  (M2)



(d)  $\text{TiO}_2/\text{P} - \text{GQD}$  (M1P)



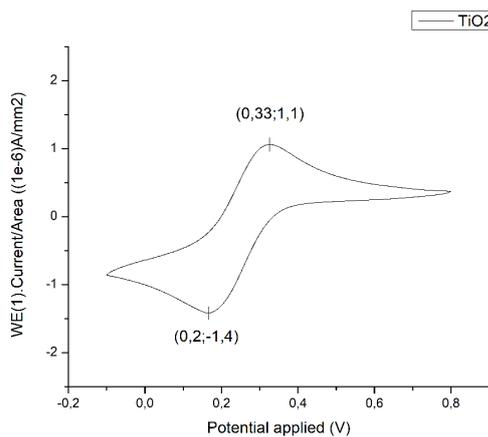
(e)  $\text{TiO}_2/\text{P} - \text{GQD}$  (M2P)

**Figura 3.21:** Voltametría Cíclica del  $\text{TiO}_2$  con sus diferentes dopajes. Fotoactividad en presencia de luz uv de  $403\text{nm}$

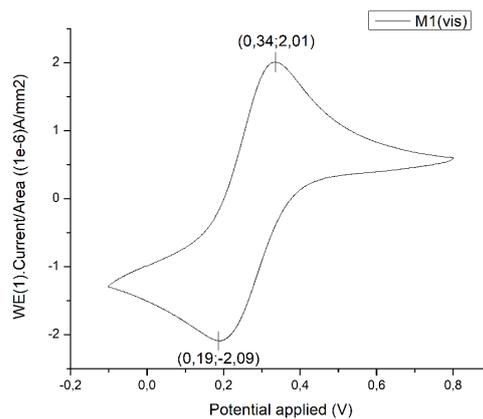
Tipo	Área [ $10^{-6} AV/mm^2$ ]	% de incremento
$TiO_2$	0,39	-
$TiO_2/GQD (M1)$	0,69	76,92 %
$TiO_2/GQD (M2)$	0,67	71,79 %
$TiO_2/P - GQD (M1P)$	0,43	10,26 %
$TiO_2/P - GQD (M2P)$	0,43	10,26 %

**Tabla 3.12:** Incremento porcentual de la actividad catalítica de las diferentes muestras, medido respecto al área de los voltanogramas obtenidos en presencia de luz uv de 403 nm

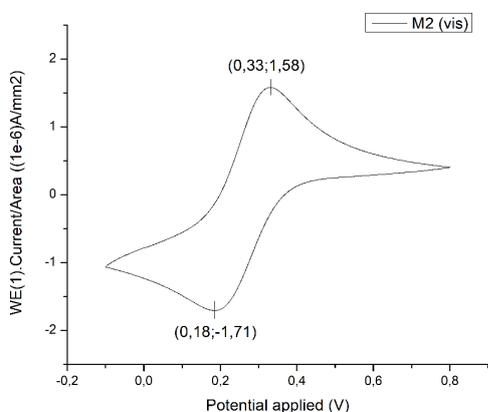
La Fig. 3.22 (b) y (c) muestran los voltanogramas de  $TiO_2$  con GQD en presencia de luz visible. Se puede ver un incremento considerable en el área de los voltanogramas respecto al  $TiO_2$  puro y al  $TiO_2/GQD$ . Al comparar las gráficas de la Fig. 3.22 (d) y (e) con (a) se observa que la actividad fotocatalítica en las muestras dopadas con P-GQD no es favorable, incluso se registra un decremento en el área de los voltanogramas obtenidos, como se muestra en la tabla 3.13.



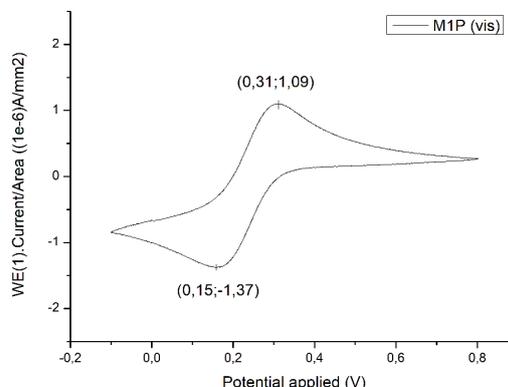
(a)  $TiO_2$



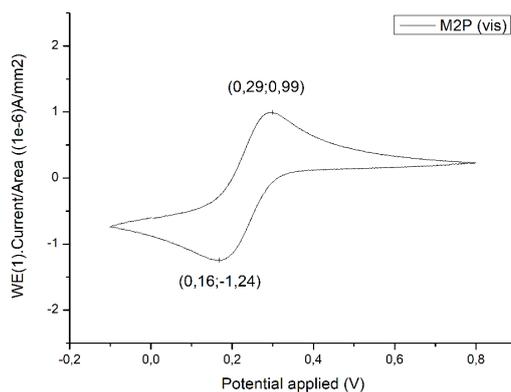
(b)  $TiO_2/GQD (M1)$



(c)  $TiO_2/GQD (M2)$



(d)  $TiO_2/P - GQD (M1P)$



(e)  $TiO_2/P - GQD (M2P)$

**Figura 3.22:** Voltametría Cíclica del  $TiO_2$  con sus diferentes dopajes. Fotoactividad en presencia de luz visible.

Tipo	Área [ $10^{-6} AV/mm^2$ ]	% de incremento
<i>TiO<sub>2</sub></i>	0,52	-
<i>TiO<sub>2</sub>/GQD (M1)</i>	0,94	80,77 %
<i>TiO<sub>2</sub>/GQD (M2)</i>	0,73	40,38 %
<i>TiO<sub>2</sub>/P – GQD (M1P)</i>	0,48	-7,69 %
<i>TiO<sub>2</sub>/P – GQD (M2P)</i>	0,41	-21,15 %

**Tabla 3.13:** Incremento porcentual de la actividad catalítica de las diferentes muestras, medido respecto al área de los voltogramas obtenidos en presencia de luz visible

Por lo tanto, los GQD mejoraron la actividad electro-catalítica y electro-fotocatalítica del *TiO<sub>2</sub>* tanto en ausencia de luz, como en la región UV y visible, pues las Fig. 3.20, 3.21 y . 3.22 muestran un incremento de área en los voltanogramas correspondientes al dopaje con GQD, lo que nos indica que se tiene una transferencia de carga de electrones eficiente.

Los valores de transferencia de carga, para las diferentes muestras excitadas con luz UV y visible, se muestran en las Tablas 3.14 y 3.15 para los picos de oxidación y reducción respectivamente.

Tipo	Densidad transferencia de carga [ $10^{-3} c/cm^2$ ] UV	Densidad transferencia de carga [ $10^{-3} c/cm^2$ ] Vis
<i>TiO<sub>2</sub></i>	0,19	0,27
M1	0,50	0,52
M2	0,44	0,36
M1P	0,30	0,28
M2P	0,35	0,32

**Tabla 3.14:** Valores obtenidos para la densidad de transferencia de carga para el pico de oxidación del *TiO<sub>2</sub>* y los diferentes dopajes, en presencia de luz UV de 403nm, y luz visible

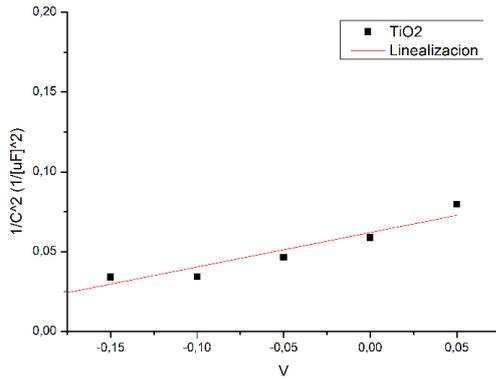
Tipo	Densidad transferencia de carga [ $10^{-3} c/cm^2$ ] UV	Densidad transferencia de carga [ $10^{-3} c/cm^2$ ] Vis
<i>TiO<sub>2</sub></i>	0,38	0,49
M1	0,62	0,78
M2	0,56	0,61
M1P	0,38	0,38
M2P	0,41	0,39

**Tabla 3.15:** Valores obtenidos para la densidad de transferencia de carga para el pico de reducción del *TiO<sub>2</sub>* y los diferentes dopajes, en presencia de luz Uv de 403nm y luz visible

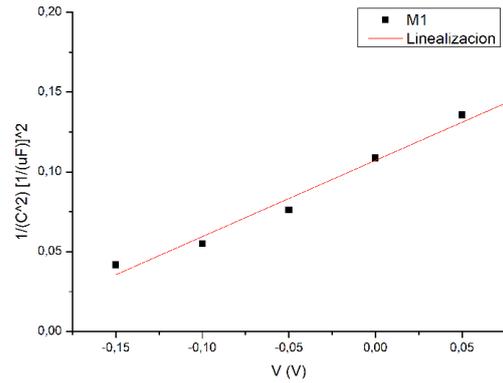
En las Tablas 3.14 y 3.15, se puede ver que la densidad de transferencia de carga aumenta considerablemente para las muestras  $M1$  y  $M2$ , las cuales representan al  $TiO_2$  dopado con  $GQD$ , mientras que para las muestras dopadas con fósforo ( $M1P$  y  $M2P$ ) se nota un decremento en la transferencia de carga.

### **Espectroscopía de Impedancia Electroquímica**

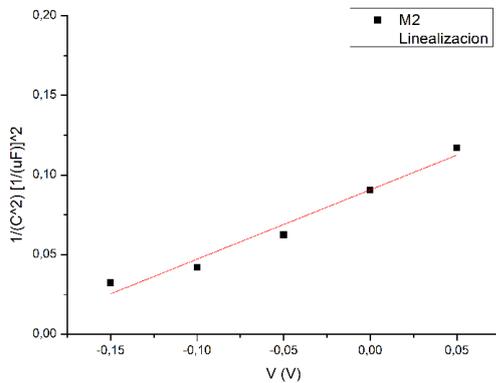
La forma más sencilla de probar el tipo de semiconductor es la curva de Mott-Schottky. La curva de los semiconductores tipo  $n$  tiene una pendiente positiva, mientras que el tipo  $p$  tiene una pendiente negativa. El examen de la curva de Mott-Schottky es eficaz para determinar el potencial de banda plana ( $E_{fb}$ ) de un semiconductor. El  $E_{fb}$  se puede estimar mediante la intersección de la línea recta extrapolada en la abscisa y se considera como nivel de Fermi [12].



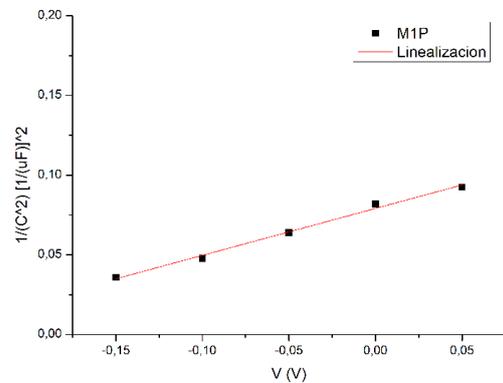
(a) Mott Schotky  $TiO_2$



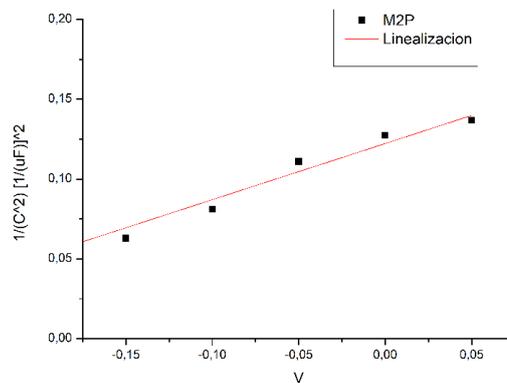
(b) Mott Schotky  $TiO_2/GQD (M1)$



(c) Mott Schotky  $TiO_2/GQD (M2)$



(d) Mott Schotky  $TiO_2/P - GQD (M1P)$



(e) Mott Schotky  $TiO_2/P - GQD (M2P)$

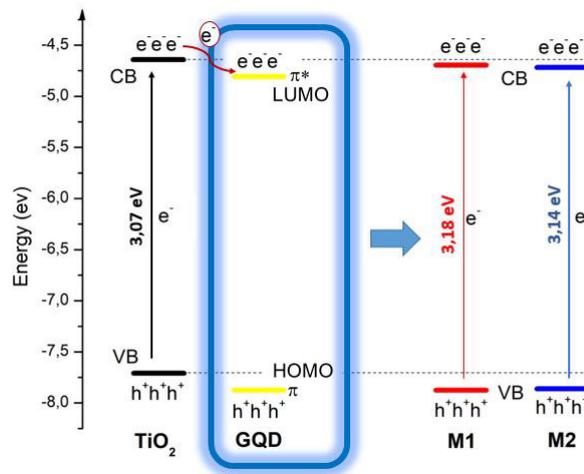
**Figura 3.23:** Gráfica de Mott Schotky para el  $TiO_2$  y sus diferentes dopajes medidos respecto del electro de referencia  $Ag/AgCl$ , las curvas presentan una pendiente positiva, lo que indica que se trata de semiconductores tipo  $n$ .

La curva del  $TiO_2$ ,  $TiO_2/GQD$  y  $TiO_2/P - GQD$  presenta una pendiente positiva lo que significa que son un semiconductor de tipo  $n$ .

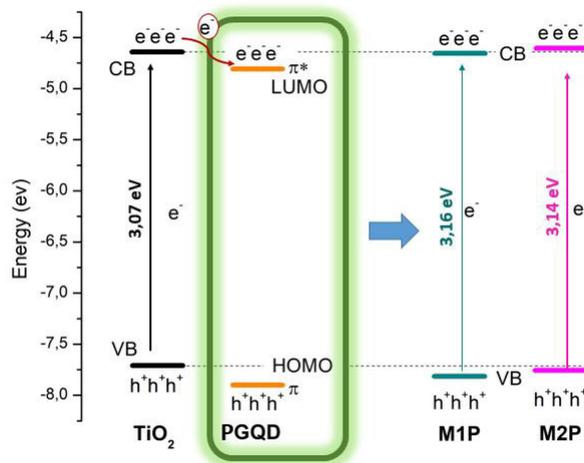
Siguiendo el método de Mott Schottky, mostrado en la ec. 2.17 con  $\epsilon = 70 \cdot \epsilon_0$  [38] [39],

para los diferentes dopajes al  $TiO_2$ , las intersecciones en el eje horizontal son  $-0,31eV$ ,  $-0,25eV$ ,  $-0,23eV$ ,  $-0,29eV$  y  $-0,35eV$  para  $TiO_2$ , M1, M2, M1P y M2P respectivamente. Las medidas fueron tomadas respecto al electrodo de referencia  $Ag/AgCl$  en la celda electroquímica. Usando las ec. 2.15 y 2.14 tenemos la medida de estos potenciales respecto al vacío, lo que nos da como resultado los valores de  $E_{fb}$  mostrados en la tabla 3.16.

Suponiendo que el nivel de Fermi está muy cerca del borde de la banda de conducción, tomamos el  $E_{fb}$  obtenido como borde de la CB [12], y con los valores de band-gap obtenidos en la tabla 3.3, se tiene la representación esquemática de los valores de CB y VB, para cada muestra, como se ve en la Fig. 3.24.



(a) Niveles de energía con GQD



(b) Niveles de energía con P-GQD

**Figura 3.24:** Ilustración esquemática para la alineación de bandas de estilo transversal del  $TiO_2$  con sus diferentes dopajes respecto al vacío.

Al comparar el incremento de las áreas en los voltanogramas, vimos que una de las mues-

tras mas significativas en incremento porcentual era la muestra  $TiO_2/GQD - M1$ , esto fue corroborado por su cercanía de CB de M1 con el  $TiO_2$ , lo que indica un doblamiento de bandas.

Utilizando el modelo de Mott-Schottky también se pudo calcular los valores de los portadores de carga  $N_p$  para el  $TiO_2$  y sus diferentes dopajes, estos resultados se muestran en la tabla 3.16

Tipo	$N_p [(1e20)cm^{-3}]$	$E_F [eV] (CB)$	$E [eV] (VB)$
$TiO_2$	2,26	-4.64	-7,71
$TiO_2/GQD (M1)$	2,96	-4.70	-7,88
$TiO_2/GQD (M2)$	1,42	-4.72	-7,86
$TiO_2/P - GQD (M1P)$	1,68	-4.66	-7,82
$TiO_2/P - GQD (M2P)$	1,70	-4.60	-7,74

**Tabla 3.16:** Valores de los portadores de carga ( $N_p$ ) del  $TiO_2$  y sus diferentes dopajes. Valores de las energías de Fermi ( $E_F$ ) correspondientes a los valores de energía de la banda de conducción y valores de energéticos de la banda de valencia, medidos respecto al vacío.

La muestra M1 ha mostrado un dopaje eficiente de los GQD al  $TiO_2$ , pues su incremento porcentual en área mostrado en las Fig. 3.20, 3.21 y 3.22 sobrepasa el 60% en cada caso, esto se complementa con el aumento del número de portadores de carga mostrado en la tabla 3.16, donde su valor es de  $2,96 \cdot 10^{20} cm^{-3}$ .

# Capítulo 4

## Conclusiones y recomendaciones

### 4.1. Conclusiones

- Se implementó un método de síntesis de GQD y P-GQD a partir de grafeno exfoliado mecánicamente con concentraciones de  $3,62[\mu\text{g}/\mu\text{L}]$  y  $22,5[\mu\text{g}/\mu\text{L}]$ , los cuales al ser excitados con una longitud de onda de  $403\text{nm}$  presentaron fluorescencia alrededor de los  $500\text{nm}$ .
- Los espectros de absorción de los GQD y P-GQD muestran un pico alrededor de  $266\text{nm}$  que se atribuye a la transición  $\pi - \pi^*$  de los enlaces aromáticos del C=C, y un hombro alrededor de  $315\text{nm}$  que se atribuye a la transición  $n - \pi^*$  de los enlaces C=O. El band-gap óptico de los GQD y P-GQD, calculado por medio de los gráficos de Tauc, dan valores de  $3,07$  y  $3,09$  eV respectivamente.
- Las medidas de fluorescencia mostraron un pico asimétrico para el espectro de emisión de los GQDs, lo que indica la existencia de puntos cuánticos de diferente tamaño o con diferentes características. Para los GQD se obtuvo que la máxima emisión de fluorescencia es de  $386\text{nm}$ , la cual ocurre con  $\lambda_{Ex} = 279\text{nm}$ . Para los P-GQD se obtuvo que la máxima emisión de fluorescencia es de  $377\text{nm}$ , con una  $\lambda_{Ex} = 288\text{nm}$ .
- Se implementó un método de síntesis de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa a partir de  $\text{TiO}(\text{SO}_4)$ , mediante el método de sol-gel. Las partículas tienen un band gap de  $3,07\text{eV}$ . El análisis por XRD mostró que el tamaño del cristalito de estas nanopartículas sintetizadas tiene un tamaño promedio de  $9\text{nm}$ .
- Se doparon las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  con los GQD y P-GQD. El análisis por XPS en alta resolución del C1s mostró que existe adición de los GQD al  $\text{TiO}_2$ . La deconvolución del C1s en el  $\text{TiO}_2/\text{GQD}$  mostraron picos obtenidos para óxido de grafeno reducido.
- Al realizar el dopaje al  $\text{TiO}_2$  con GQD y P-GQD se incrementó su band gap de  $3,07\text{eV}$

a 3,18 eV, lo que sugiere un posible doblamiento en la banda de conducción del  $TiO_2$ .

- Por medio de voltametría cíclica se calculó el nivel LUMO de los GQD y P-GQD dando un valor de  $-4,81$  eV en ambos casos, valores medidos respecto al vacío. Las energías para la banda de conducción y de la banda de valencia para el  $TiO_2$  obtuvieron valores de  $-4,64$  eV y  $-7,71$  eV respectivamente. La muestra M1 obtuvo valores de  $-4,70$  eV y  $-7,88$  eV para las energías de la banda de conducción y de la banda de valencia respectivamente medidos respecto al vacío.
- Se calculó el coeficiente de difusión  $D_0$  y el parámetro cinético  $k^0$  para el  $TiO_2$  y sus diferentes dopajes. En ausencia de luz, los resultados obtenidos muestran un incremento de las muestras modificadas para el pico de oxidación respecto al  $TiO_2$ , mientras que para el proceso de reducción, la muestra M1 muestra un decremento respecto al dióxido.
- Las medidas de voltametría cíclica para los dopajes del  $TiO_2$ , con GQDs al 10 % en relación peso volumen, presentó un incremento en el área de los voltanogramas del 80 % en ausencia de luz; 76,92 % con luz UV (403nm) y un 80 % en presencia de luz visible, respecto al  $TiO_2$  puro. Lo que nos indica que se tiene una transferencia de carga de electrones eficiente, esto se corrobora con los datos obtenidos para la densidad de transferencia de carga de las muestras en ausencia de luz, así como en presencia de luz UV y visible.
- El análisis de EIS permitió comprobar, mediante la curva de Mott-Schottky, que el dopaje al  $TiO_2$  con los GQD y P-GQD son semiconductores tipo  $n$ .
- El número de portadores de carga para el  $TiO_2/GQD$  (M1) muestra un incremento del 30,97 % respecto al  $TiO_2$  puro. Este resultado concuerda con el incremento del área en los voltanogramas para esta muestra. En todas las muestras de  $TiO_2/P - GQD$  se observó un decremento del 25 %.
- Mediante estos resultados se evidencia que los GQD mejoran el intercambio de transferencia de carga en nanopartículas de  $TiO_2$ , mientras que los P-GQD no generan una mejora en la transferencia de carga eléctrica, posiblemente debido a que no se produce un alineamiento correcto de las bandas de conducción del  $TiO_2$  y el nivel LUMO de los P-GQD.

## 4.2. Recomendaciones

- Según la bibliografía, el uso de peróxido de hidrógeno durante la síntesis de GQD y P-GQD es recomendable, sin embargo en la presente investigación se obtuvieron resultados contraproducentes, por lo que se recomienda no utilizar peróxido de hidrógeno para sintetizar los GQD y P-GQD a base de grafeno exfoliado mecánicamente.
- Para obtener una mejor síntesis de los GQD y P-GQD se recomienda pasar por un filtro de diálisis la solución que contenga a los GQD y P-GQD, para reducir la contaminación de nitrógeno que queda por el uso de amonio.
- Se recomienda analizar los GQD y P-GQD por espectroscopia RAMAN y XPS para conocer los modos vibracionales y la composición química de las muestras.
- Se recomienda probar diferentes métodos de síntesis de los P-GQD, así como su dopaje al  $TiO_2$ , de tal forma que se logre obtener un semiconductor tipo  $p$ , y se logre mejorar la transferencia de carga eléctrica.

# Bibliografía

- [1] M. Brañez Sánchez, "Contaminación de los ambientes acuáticos generados por la industria textil," *Campus*, vol. 23, no. 26, pp. 129–143, 2018.
- [2] C. Altavilla and E. Ciliberto, *Inorganic Nanoparticles: Synthesis Application and perspectives*.
- [3] E. E. P. N. Mosquera, "Obtención de películas delgadas de dióxido de titanio sobre superficies vítreas para generar propiedades autolimpiables," *Escuela Politécnica Nacional*, pp. 1–126, 2016.
- [4] M. Indhumathy and A. Prakasam, "A one pot hydrothermal stimulated CdS-reduced graphene oxide (CdS/rGO) hybrid nanocomposite for high performance photovoltaic applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 16, pp. 15444–15451, 2019.
- [5] A. Bayat and E. Saievar-Iranizad, "Synthesis of green-photoluminescent single layer graphene quantum dots: Determination of HOMO and LUMO energy states," *Journal of Luminescence*, vol. 192, no. June, pp. 180–183, 2017.
- [6] J. Qian, C. Shen, J. Yan, F. Xi, X. Dong, and J. Liu, "Tailoring the Electronic Properties of Graphene Quantum Dots by P Doping and Their Enhanced Performance in Metal-Free Composite Photocatalyst," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 1, pp. 349–358, 2018.
- [7] A. Raghavan, S. Sarkar, L. R. Nagappagari, S. Bojja, S. Muthukondavenkatakrishnan, and S. Ghosh, "Decoration of Graphene Quantum Dots on TiO<sub>2</sub>Nanostructures: Photosensitizer and Cocatalyst Role for Enhanced Hydrogen Generation," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 59, no. 29, pp. 13060–13068, 2020.
- [8] T. Zhou, S. Chen, L. Li, J. Wang, Y. Zhang, J. Li, J. Bai, L. Xia, Q. Xu, M. Rahim, and B. Zhou, "Carbon quantum dots modified anatase/rutile TiO<sub>2</sub> photoanode with dramatically enhanced photoelectrochemical performance," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 269, no. 800, p. 118776, 2020.

- [9] G. A. M. Alireza Khataee, *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications*. World Scientific Publishing Company, 2011.
- [10] F. Jiang, D. Chen, R. Li, Y. Wang, G. Zhang, S. Li, J. Zheng, N. Huang, Y. Gu, C. Wang, and C. Shu, "Eco-friendly synthesis of size-controllable amine-functionalized graphene quantum dots with antimycoplasma properties," *Nanoscale*, vol. 5, no. 3, pp. 1137–1142, 2013.
- [11] S. Zhu, Y. Song, X. Zhao, J. Shao, J. Zhang, and B. Yang, "The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective," *Nano Research*, vol. 8, pp. 355–381, feb 2015.
- [12] Z. Guo, H. Wu, M. Li, T. Tang, J. Wen, and X. Li, "Phosphorus-doped graphene quantum dots loaded on TiO<sub>2</sub> for enhanced photodegradation," *Applied Surface Science*, vol. 526, no. May, p. 146724, 2020.
- [13] S. S. Abdullahi, S. Güner, Y. Koseoglu, I. Murtala, B. I. Adamu, and M. I. Abdulhamid, "Simple Method For The Determination of Band Gap of a Nanopowdered Sample Using Kubelka Munk Theory," *Journal of the Nigerian Association of Mathematical Physics (NAMPA)*, vol. 35, no. May, pp. 241–246, 2016.
- [14] A. R. Sadrolhosseini, S. Abdul Rashid, S. Shafie, and H. Soleimani, "Laser ablation synthesis of Ag nanoparticles in graphene quantum dots aqueous solution and optical properties of nanocomposite," *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, vol. 125, no. 2, p. 0, 2019.
- [15] P. Makula, M. Pacia, and W. Macyk, "How To Correctly Determine the Band Gap Energy of Modified Semiconductor Photocatalysts Based on UV-Vis Spectra," dec 2018.
- [16] E. A. Davis and N. F. Mott, "Conduction in non-crystalline systems v. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors," *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, vol. 22, no. 179, pp. 0903–0922, 1970.
- [17] R. W. Welker, *Size Analysis and Identification of Particles*, vol. 4. Elsevier, 2012.
- [18] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, and S. M. Roopan, *Nanoparticle characterization techniques*. Elsevier Inc., 2019.
- [19] M. Toth, "Magnetic Properties of Sr<sub>2</sub>YRu<sub>1-x</sub>Ir<sub>x</sub>O<sub>6</sub> Compounds," no. May 2013, 2017.
- [20] S. Gelover, P. Mondragón, and A. Jiménez, "Titanium dioxide sol-gel deposited over glass and its application as a photocatalyst for water decontamination," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 165, no. 1-3, pp. 241–246, 2004.

- [21] S. I. B. Units, K. A. S. Gary D. Christian, Purnendu K. Dasgupta, S. Edition, L. Notices, W. M. Doyle, M. A. Ganzoury, N. K. Allam, T. Nicolet, C. All, H. Winkler, G. B. Armen, M. Naseska, D. Sawant, S, C. Science, F. Technology, P. One, O. Principle, O. F. Ftir, and W. Ghats, "Part one theory and operation principle of FTIR spectrometr," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 50, no. 1, p. 25, 2014.
- [22] V. Țucureanu, A. Matei, and A. M. Avram, "FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 46, no. 6, pp. 502–520, 2016.
- [23] C. V. Cushman, S. Chatterjee, G. H. Major, N. J. Smith, A. Roberts, and M. R. Linford, "Trends in Advanced XPS Instrumentation. I. Overview of the Technique, Automation, High Sensitivity, Imaging, Snapshot Spectroscopy, Gas Cluster Ion Beams, and Multiple Analytical Techniques on the Instrument," *Vacuum Technology Coating*, no. 11, pp. 2–9, 2016.
- [24] H. E. Rodriguez Lucas, "Obtención de nanohojas de Disulfuro de Molibdeno y su caracterización morfológica y eléctrica.," 2021.
- [25] A. J. Bard and L. R. Faulner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, vol. 38. 2001.
- [26] M. Faraldos and C. Goberna, "Técnicas de análisis y caracterización de materiales.," *Consejo Superior de Investigaciones científicas, Madrid, (2002)*, 01 2003.
- [27] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," *Journal of Chemical Education*, vol. 95, pp. 197–206, feb 2018.
- [28] N. Aristov and A. Habekost, "Cyclic Voltammetry-A Versatile Electrochemical Method Investigating Electron Transfer Processes," *World Journal of Chemical Education*, vol. 3, no. 5, pp. 115–119, 2015.
- [29] I. Lavagnini, R. Antiochia, and F. Magno, "An extended method for the practical evaluation of the standard rate constant from cyclic voltammetric data," *Electroanalysis*, vol. 16, pp. 505–506, apr 2004.
- [30] K. Gelderman, L. Lee, and S. W. Donne, "Flat-Band Potential of a Semiconductor: Using the Mott-Schottky Equation," *Journal of Chemical Education*, vol. 84, p. 685, apr 2007.
- [31] Y. Arai and D. L. Sparks, "ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 241, no. 2, pp. 317–326, 2001.

- [32] J. M. H. Enríquez, L. A. G. Serrano, B. H. Z. Soares, R. G. Alamilla, B. B. Z. Resendiz, and T. D. A. Sánchez, "Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO<sub>2</sub> - Anatasa," *Superficies y vacío*, vol. 21, no. 4, pp. 1–5, 2008.
- [33] R. Siburian, H. Sihotang, S. Raja, M. Supeno, and C. Simanjuntak, "New route to synthesis of graphene nano sheets," *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 34, pp. 182–187, 02 2018.
- [34] G. Murali, M. Reddeppa, C. Seshendra Reddy, S. Park, T. Chandrakalavathi, M. D. Kim, and I. In, "Enhancing the Charge Carrier Separation and Transport via Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dot-TiO<sub>2</sub> Nanoplate Hybrid Structure for an Efficient NO Gas Sensor," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 12, no. 11, pp. 13428–13436, 2020.
- [35] J. Zou, J. Gao, and Y. Wang, "Synthesis of highly active H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-sensitized sulfated titania nanoparticles with a response to visible light," *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 202, no. 2-3, pp. 128–135, 2009.
- [36] F. Rojo, "Tablas de Espectroscopía Infrarroja," *Facultad de Química - Departamento de Programas Audiovisuales*, p. 11, 2000.
- [37] L. A. Guerrero, L. Fernández, G. González, M. Montero-Jiménez, R. Uribe, A. D. Barrios, and P. J. Espinoza-Montero, "Peroxide electrochemical sensor and biosensor based on nanocomposite of tio<sub>2</sub> nanoparticle/multi-walled carbon nanotube modified glassy carbon electrode," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 1, 2020.
- [38] M. I. Z. Zi, "Al-Hawi Volumen 20," pp. 1–52, 1384.
- [39] C. Y. Huang, P. Selvaraj, G. Senguttuvan, and C. J. Hsu, "Electro-optical and dielectric properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in nematic liquid crystals with high dielectric anisotropy," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 286, p. 110902, 2019.
- [40] A. León, P. Reuquen, C. Garín, R. Segura, P. Vargas, P. Zapata, and P. A. Orihuela, "FTIR and raman characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated with polyethylene glycol as carrier for 2-methoxyestradiol," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 7, no. 1, pp. 1–9, 2017.
- [41] R. Ahmad, O. S. Wolfbeis, Y. B. Hahn, H. N. Alshareef, L. Torsi, and K. N. Salama, *Deposition of nanomaterials: A crucial step in biosensor fabrication*, vol. 17. 2018.
- [42] A. Pattammattel and C. V. Kumar, "Kitchen Chemistry 101: Multigram Production of High Quality Biographene in a Blender with Edible Proteins," *Advanced Functional Materials*, vol. 25, no. 45, pp. 7088–7098, 2015.
- [43] A. Pattammattel and C. V. Kumar, "Kitchen Chemistry 101: Multigram Production of High Quality Biographene in a Blender with Edible Proteins," *Advanced Functional Materials*, vol. 25, no. 45, pp. 7088–7098, 2015.

- [44] G. Murali, M. Reddeppa, C. Seshendra Reddy, S. Park, T. Chandrakalavathi, M. D. Kim, and I. In, "Enhancing the Charge Carrier Separation and Transport via Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dot-TiO<sub>2</sub> Nanoplate Hybrid Structure for an Efficient NO Gas Sensor," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 12, no. 11, pp. 13428–13436, 2020.
- [45] M. R. Zoric, V. Singh, S. Warren, S. Plunkett, R. R. Khatmullin, B. P. Chaplin, and K. D. Glusac, "Electron Transfer Kinetics at Graphene Quantum Dot Assembly Electrodes," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 11, no. 49, pp. 46303–46310, 2019.
- [46] M. R. Zoric, V. Singh, S. Warren, S. Plunkett, R. R. Khatmullin, B. P. Chaplin, and K. D. Glusac, "Electron Transfer Kinetics at Graphene Quantum Dot Assembly Electrodes," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 11, no. 49, pp. 46303–46310, 2019.
- [47] J. Qian, C. Shen, J. Yan, F. Xi, X. Dong, and J. Liu, "Tailoring the Electronic Properties of Graphene Quantum Dots by P Doping and Their Enhanced Performance in Metal-Free Composite Photocatalyst," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 1, pp. 349–358, 2018.
- [48] E. Baldini, T. Palmieri, A. Dominguez, A. Rubio, and M. Chergui, "Giant Exciton Mott Density in Anatase TiO<sub>2</sub>," *Physical Review Letters*, vol. 125, no. 11, p. 116403, 2020.
- [49] A. Mani, C. Huisman, A. Goossens, and J. Schoonman, "Mott-Schottky analysis and impedance spectroscopy of TiO<sub>2</sub>/6T and ZnO/6T devices," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, no. 33, pp. 10086–10091, 2008.
- [50] P. Yadav, K. Pandey, P. Bhatt, B. Tripathi, M. K. Pandey, and M. Kumar, "Probing the electrochemical properties of TiO<sub>2</sub>/graphene composite by cyclic voltammetry and impedance spectroscopy," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 206, pp. 22–29, apr 2016.