



# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

## **FACULTAD DE CIENCIAS**

**ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE LA ADSORCIÓN DE  
PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO EN  
NANOPARTÍCULAS DE DIÓXIDO DE TITANIO EN LAS  
PROPIEDADES DE INTERCAMBIO DE CARGA EN  
MEDIOS ELECTROLÍTICOS  
SÍNTESIS HIDROTERMAL DE PUNTOS CUÁNTICOS DE  
GRAFENO**

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO  
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICO**

**CRISTOPHER ROLANDO TENE CHÁVEZ**

[cristopher.tene@epn.edu.ec](mailto:cristopher.tene@epn.edu.ec)

**DIRECTOR: CRISTIAN PATRICIO SANTACRUZ TERÁN**

[cristian.santacruz@epn.edu.ec](mailto:cristian.santacruz@epn.edu.ec)

**DMQ, SEPTIEMBRE 2022**



## **CERTIFICACIONES**

Yo, CRISTOPHER ROLANDO TENE CHÁVEZ, declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito 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.

---

Cristopher Rolando Tene Chávez

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Cristopher Rolando Tene Chávez, bajo mi supervisión.

---

Cristian Patricio Santacruz Terán  
**DIRECTOR**

## **CERTIFICACIONES**

Yo, CRISTOPHER ROLANDO TENE CHÁVEZ, declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito 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.



---

**Christopher Rolando Tene Chávez**

**Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Christopher Rolando Tene Chávez, bajo mi supervisión.**



---

**Cristian Patricio Santacruz Terán**  
**DIRECTOR**

## **DECLARACIÓN DE AUTORÍA**

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el(los) producto(s) resultante(s) del mismo, es(son) público(s) y estará(n) a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

Cristopher Rolando Tene Chávez

Cristian Patricio Santacruz Terán



## **AGRADECIMIENTOS**

Quiero expresar mi agradecimiento a mi tutor, Ph.D. Cristian Santacruz, por guiarme, aconsejarme y apoyarme en cada una de las etapas de este trabajo. De igual forma quiero agradecer a todas las personas del laboratorio de materia condensada por brindarme su ayuda oportuna, su consejo y su amistad. También quiero agradecer a M.Sc. Vladimir Carvajal por su colaboración con las fotografías de las muestras.

También quiero agradecer a todos mis familiares por brindarme su apoyo y aliento, en especial a mis padres y a mi hermana. A mis amigos y compañeros les agradezco por su compañía, consejo y apoyo. Y a todos mis profesores les agradezco por brindarme su tiempo, paciencia y conocimiento.





## RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>-NPs), puntos cuánticos de grafeno (GQDs) y la posterior decoración de las TiO<sub>2</sub>-NPs con los GQDs. Las técnicas de caracterización permitieron comprobar que la síntesis de los materiales fue exitosa, obteniéndose un valor estimado del porcentaje de cristalinidad de 71.1 % en la muestra de TiO<sub>2</sub>-NPs y 74 % en la de TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs. La banda de energía prohibida se incrementa ligeramente de 3.213±0.003 eV en las TiO<sub>2</sub>-NPs a 3.269±0.004 en las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs. El tamaño de las TiO<sub>2</sub>-NPs es de 97±24 nm y de las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs es de 93±40 nm. El tamaño de los cristales es de 8.22 nm en las TiO<sub>2</sub>-NPs y 8.21 nm en las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs. Además, se determinó que la tasa de recombinación de cargas es menor en las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs. Por otra parte, las técnicas electroquímicas permitieron determinar que los coeficientes de difusión, las constantes cinéticas de la reacción y la densidad de portadores de carga son mayores en los electrodos depositados con TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs y que los potenciales de banda plana son menores. En conclusión, debido al dopaje se produce una disminución de la tasa de recombinación de carga y un incremento en la densidad de portadores de carga, los cuales benefician la utilidad del nanomaterial en sus diversas aplicaciones fotocatalíticas.

**Palabras clave:** dióxido de titanio, puntos cuánticos de grafeno, efectos de adsorción, propiedades de intercambio de carga

## ABSTRACT

This work describes the effect of synthesized graphene quantum dots (GQDs) adsorbed on titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>-NPs) on the electron-hole recombination and charge carrier density. Several characterization techniques as X-ray diffraction, ultraviolet-visible spectroscopy, and infrared spectroscopy were used to verify that the method of synthesis of TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs was successful. The percentage of crystallinity of TiO<sub>2</sub>-NPs was 71.1 %, and after the modification with GQDs increased to 74 %. The size of the crystallites of TiO<sub>2</sub>-NPs was 8.22 nm, and it was not modified after the adsorption of GQDs. The energy band gap of TiO<sub>2</sub>-NPs was 3.213 eV, and after the modification with GQDs this value increased to 3.269 eV. The size of the TiO<sub>2</sub>-NPs determined by atomic-force microscopy was 97±24 nm, and 93±40 nm for TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs. On the other hand, by using electrochemical techniques, it was established that the diffusion coefficients, reaction kinetic constants, and charge carrier densities were higher for the electrodes deposited with TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs. Therefore, the charge recombination is lower in the TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs than in the TiO<sub>2</sub>-NPs. This result was confirmed by analyzing the fluorescence intensity of TiO<sub>2</sub>-NPs and TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs. In conclusion, the adsorption of GQDs on the TiO<sub>2</sub>-NPs causes a reduction of the charge recombination and an increase in charge carrier density. Therefore, the modification of TiO<sub>2</sub>-NPs with GQDs could improve the photocatalytic activity of titanium dioxide.

**Keywords:** titanium dioxide, graphene quantum dots, adsorption effects, charge interchange properties

---

# Índice general

---

<b>1. Descripción del componente desarrollado</b>	<b>1</b>
1.1. Objetivo general . . . . .	1
1.2. Objetivos específicos . . . . .	1
1.3. Alcance . . . . .	2
1.4. Marco teórico . . . . .	2
<b>2. Metodología</b>	<b>10</b>
2.1. Métodos de síntesis . . . . .	10
2.1.1. Síntesis de las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> -NPs) . . . . .	10
2.1.2. Síntesis de los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) . . . . .	11
2.1.3. Síntesis del nanocompuesto (TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs) . . . . .	11
2.2. Caracterización física . . . . .	12
2.2.1. Difracción de rayos X . . . . .	12
2.2.2. Espectroscopía ultravioleta-visible . . . . .	12
2.2.3. Espectroscopía infrarroja . . . . .	12
2.2.4. Microscopía de fuerza atómica . . . . .	13
2.2.5. Espectroscopía de fotoluminiscencia . . . . .	13
2.3. Caracterización electroquímica . . . . .	13
2.3.1. Electrodeposición de las nanopartículas . . . . .	14

2.3.2. Voltametría cíclica (VC) . . . . .	15
2.3.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) . . . . .	15
2.4. Degradación fotocatalítica de tintes sintéticos . . . . .	16
<b>3. Resultados, conclusiones y recomendaciones</b>	<b>17</b>
3.1. Resultados . . . . .	17
3.2. Conclusiones y recomendaciones . . . . .	32
<b>4. Anexos</b>	<b>34</b>
I. Análisis de datos - Voltametría cíclica . . . . .	34
II. Análisis de datos - Impedancia electroquímica . . . . .	37
III. Datos de voltametría cíclica . . . . .	40
IV. Datos de impedancia electroquímica . . . . .	44
<b>Bibliografía</b>	<b>50</b>

---

## Índice de figuras

---

1.1. Voltamograma. . . . .	5
1.2. Diagrama de Nyquist o espectro de electroimpedancia . . . .	7
1.3. Circuito utilizado para el ajuste . . . . .	7
1.4. Esquema de la relación entre $V_{fb}$ y $E_F$ . . . . .	8
2.1. Esquema de la celda electroquímica para los experimentos de VC y EIS. (WE: electrodo de trabajo, RE: electrodo de referencia y CE: contraelectrodo) . . . . .	14
2.2. Esquema del experimento de degradación fotocatalítica . . . .	16
3.1. Fotografías de los GQDs, de las $TiO_2$ -NPs y las $TiO_2$ -NPs/GQDs	17
3.2. Patrones de difracción de rayos X . . . . .	18
3.3. Espectros FT-IR . . . . .	19
3.4. Gráficos de Tauc . . . . .	19
3.5. Imágenes de las nanopartículas obtenidas mediante micros- copia de fuerza atómica . . . . .	20
3.6. Histogramas de tamaños de las nanopartículas . . . . .	20
3.7. Imagen de los GQDs obtenida mediante microscopía de fuer- za atómica (a) y perfil de la altura de los GQDs (b) . . . . .	21
3.8. Histogramas de tamaños de los GQDs . . . . .	21
3.9. Espectros de fotoluminiscencia . . . . .	22

3.10. $I_P$ en función de $\nu^{1/2}$ (pico catódico) de los electrodos depositados con TiO <sub>2</sub> -NPs . . . . .	23
3.11. $I_P$ en función de $\nu^{1/2}$ (pico catódico) de los electrodos depositados con TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs . . . . .	24
3.12. $\Psi$ en función de $\nu^{-1/2}$ de los electrodos depositados con TiO <sub>2</sub> -NPs . . . . .	25
3.13. $\Psi$ en función de $\nu^{-1/2}$ de los electrodos depositados con TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs . . . . .	26
3.14. $C^{-2}$ en función del voltaje V (o $\psi_{dc}$ ) de los electrodos depositados con TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs . . . . .	27
3.15. $C^{-2}$ en función del voltaje V (o $\psi_{dc}$ ) de los electrodos depositados con TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs . . . . .	28
3.16. Acople de las bandas energéticas en las TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs . . . . .	29
3.17. Resumen de los datos obtenidos mediante caracterización electroquímica de los 6 electrodos estudiados (3 electrodos depositados con TiO <sub>2</sub> -NPs y 3 electrodos depositados con TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs) . . . . .	30
3.18. concentración del naranja de metilo como función del tiempo	31
3.19. determinación de las constantes de la cinética de la reacción	32
4.1. Interfaz de EC-Lab luego de cargar los datos . . . . .	35
4.2. Análisis del pico superior . . . . .	36
4.3. Análisis del pico inferior . . . . .	36
4.4. Modificación del archivo de datos . . . . .	37
4.5. Interfaz de “EIS Spectrum Analyser” luego de cargar los datos y seleccionar el circuito . . . . .	38
4.6. Interfaz de “EIS Spectrum Analyser” al finalizar el proceso de ajuste de datos . . . . .	39

# Capítulo 1

---

## Descripción del componente desarrollado

---

Se implementó un método de síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio decoradas con puntos cuánticos de grafeno (TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs). Posteriormente se realizó la caracterización física y electroquímica de los nanomateriales mediante difracción de rayos x, espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis), espectroscopía infrarroja (FT-IR), microscopía de fuerza atómica, espectroscopía de fotoluminiscencia, voltametría cíclica e impedancia electroquímica. Finalmente se evaluó la capacidad fotocatalítica de las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs mediante un experimento de degradación de naranja de metilo con exposición de luz ultravioleta de 365 nm.

### 1.1. Objetivo general

Evaluar los efectos de la adsorción de puntos cuánticos de grafeno en las propiedades de intercambio de carga electrónica en medios electrolíticos de nanopartículas de dióxido de titanio.

### 1.2. Objetivos específicos

1. Implementar un método que permita sintetizar nanopartículas de dióxido de titanio decoradas con puntos cuánticos de grafeno (TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs).

2. Determinar la variación de las propiedades físicas de las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs mediante espectroscopia infrarroja, espectroscopía ultravioleta-visible, difracción de rayos X (XRD) y microscopía de fuerza atómica (AFM).
3. Determinar mediante métodos electroquímicos la variación de las propiedades de intercambio de carga electrónica de las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs en medios electrolíticos.

### **1.3. Alcance**

Implementar un método de síntesis de nanopartículas de dióxido de titanio decoradas con puntos cuánticos de grafeno. Evaluar la variación de las propiedades físicas y electroquímicas de estas nanopartículas respecto de las nanopartículas de dióxido de titanio sin modificaciones.

### **1.4. Marco teórico**

La investigación en ciencia de materiales ha permitido la creación de materiales con una variedad de propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas, fisicoquímicas y biológicas para diversas aplicaciones [1]. De entre ellos, los materiales multifuncionales activados por luz (fotocatalizadores) son interesantes prospectos para aplicaciones de remediación ambiental, generación de energía y aplicaciones biomédicas [2].

El dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es uno de los fotocatalizadores más utilizados debido a su bajo costo, no toxicidad, larga durabilidad, gran capacidad de oxidación, biocompatibilidad y muchas otras propiedades [3]. Una de las aplicaciones del TiO<sub>2</sub> es la degradación de tintes sintéticos disueltos en el agua, los cuales son cancerígenos, tóxicos y además afectan a los ecosistemas subacuáticos [4]. El TiO<sub>2</sub> también se utiliza para aplicaciones de generación de energía renovable, como el “water splitting” y la generación de H<sub>2</sub>, y para aplicaciones médicas, como biosensores y bioimagen. [5, 6, 7].

La eficiencia fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> está determinada por su capacidad de generar pares electrón-hueco mediante la absorción de un fotón [8]. El



TiO<sub>2</sub> presenta una eficiencia fotocatalítica insuficiente debido a su limitada capacidad de utilizar energía solar y la rápida recombinación de los pares electrón-hueco generados en el proceso catalítico [2]. El ancho de la banda prohibida del TiO<sub>2</sub>, de aproximadamente 3.2 eV, limita la absorción de luz a la región ultravioleta (UV). Esto es un gran limitante al intentar usar radiación solar como fuente de luz, ya que esta contiene solo un 5% de luz UV. Por esta razón se busca extender la absorción del TiO<sub>2</sub> a la región visible mediante la modificación de la superficie del fotocatalizador o mediante la sorción de sensibilizadores [9]. Otros métodos para elevar la eficiencia fotocatalítica del TiO<sub>2</sub> es el dopaje con metales y no metales, la generación de vacancias y la decoración con co-catalizadores los cuales permiten disminuir la recombinación de carga [9].

Uno de los materiales que se ha utilizado para dopar el TiO<sub>2</sub> y disminuir la recombinación de carga son los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) [2]. Los GQDs se componen de uno o pocos fragmentos de hojas de grafeno. Su dimensión lateral es menor a 30 nm y usualmente poseen un ancho de menos de 10 hojas de grafeno. Los GQDs cuentan con varias características interesantes como fotoluminiscencia, alta solubilidad, alta área superficial, fotoestabilidad, biocompatibilidad, entre otras [10].

Los GQDs se pueden sintetizar mediante varios métodos, los cuales se clasifican en dos grupos: métodos de abajo hacia arriba (bottom-up) y métodos de arriba hacia abajo (top-down). Los métodos top-down utilizan grandes moléculas de carbono como precursores, por ejemplo hojas de grafeno, fullerenos o nanotubos de carbono; y, mediante métodos físicos y/o químicos producen su fragmentación hasta generar GQDs. Por otra parte, los métodos bottom-up parten de pequeñas moléculas de carbono, como glucosa, ácido cítrico o polímeros, para la síntesis de los GQDs [10].

El nanocompuesto formado por TiO<sub>2</sub> y GQDs (TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs) presenta propiedades como alta conductividad térmica y eléctrica, estabilidad química, gran movilidad de portadores de carga a temperatura ambiente y además, mediante el mecanismo de estrechamiento de banda prohibida cuántica confinada, se puede extender el rango de absorción a la región visible [2, 11]. Estas propiedades se pueden modificar mediante variaciones en el método de síntesis del nanocompuesto TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs. Existen varios métodos de síntesis como el método hidrotérmal, el méto-

do hidrotérmal asistido por microondas, métodos de agitación mecánica o agitación por ultrasonido, entre otros [2].

De entre las diversas propiedades de los fotocatalizadores como el  $\text{TiO}_2$ , la banda de energía prohibida  $E_{gap}$  es una de las más importantes. Para estimar el valor  $E_{gap}$  se utiliza el método de Tauc que consiste en graficar la cantidad  $(\alpha \cdot E)^{1/\gamma}$  en función de la energía  $E$  ( $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $\gamma$  es un parámetro que depende del tipo de transferencia) y realizar el corte de la sección lineal del gráfico con el eje, el valor del corte corresponde a  $E_{gap}$  [12]. Además, para muestras en polvo se utiliza la función de Kubelka Munk para estimar  $\alpha$ :

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \approx \alpha \quad (1.1)$$

donde  $R_\infty$  es la reflectancia de la muestra en polvo.

La electroquímica es una rama de la química que estudia la relación entre la transferencia de electrones y los cambios químicos. Los métodos electroquímicos como la voltametría cíclica y la impedancia electroquímica pueden utilizarse para entender mecanismos de reacción, caracterizar electrodos, obtener datos importantes como coeficientes de difusión o constantes de reacción, entre otras cosas [13, 14]. Además, los procesos fotocatalíticos involucran mecanismos de intercambio de carga que pueden ser estudiados por medio de métodos electroquímicos.

La voltametría cíclica (VC) se ejecuta mediante la medición de corriente entre dos electrodos en un medio electroquímico en función del potencial aplicado entre ellos. Un medio electroquímico es un medio que contiene un electrolito y un agente químico que experimenta una reacción redox, a este agente se lo denomina par redox o simplemente redox. Para ejecutar la VC se utiliza un potencióstato que varía el potencial entre el electrodo de trabajo (WE) respecto de un electrodo de referencia (RE) de manera triangular entre dos valores de potencial dados y registra los valores de corriente entre el WE y un contraelectrodo (CE). Al realizar una voltametría cíclica se obtiene un voltamograma, que es un gráfico que relaciona las dos magnitudes de interés (potencial y corriente), tal como se observa en la figura 1.1. En la figura 1.1 se señalan los valores de los picos de corriente anódicos y catódicos  $i_{P,Red}$  e  $i_{P,Ox}$ , los potenciales de los pi-

cos anódicos y catódicos  $E_{P.Red}$  y  $E_{P.Ox}$ , además, la diferencia de potencial entre los picos de oxidación y reducción de las moléculas diluidas en el medio líquido  $\Delta E_P$ .

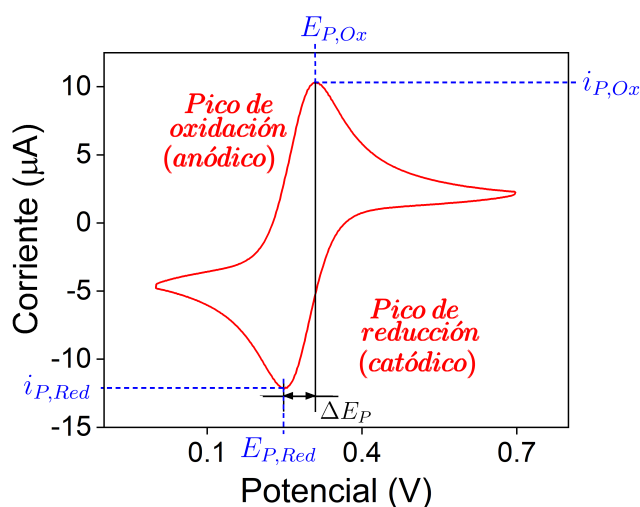


Figura 1.1: Voltamograma.

En procesos reversibles se puede utilizar la información obtenida de la VC a diferente velocidad de barrido del potencial (o velocidad de escaneo) para calcular los coeficientes de difusión mediante la ecuación de Randles-Sevcik [13]:

$$i_p = 0,446 \cdot nFA C \left( \frac{nF\nu D}{RT} \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

donde  $i_p$  es el valor del pico de corriente,  $n$  es el número de electrones transferidos en el proceso redox,  $F$  es la constante de Faraday,  $A$  es el área del electrodo,  $C$  es la concentración del redox en el electrolito,  $\nu$  es la velocidad de escaneo,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la temperatura.

Otro parámetro importante que se puede obtener mediante la VC es la constante cinética de la reacción  $k^o$ , la cual es una medida de la rapidez de la reacción; de modo que procesos con  $k^o$  altos llegan al equilibrio en tiempos más cortos que aquellos procesos con  $k^o$  bajos [15]. La ecuación 1.3 relaciona a la constante de la reacción y la velocidad de escaneo  $\nu$  con el parámetro cinético  $\Psi$  [16]. Por otra parte, para reacciones cuasi-reversibles, donde  $\Delta E_P$  varía con la velocidad de escaneo  $\nu$ , el parámetro

$\Psi$  se puede evaluar mediante la ecuación empírica 1.4 [16].

$$\Psi = k^0[\pi Dn\nu F/(RT)]^{-1/2} \quad (1.3)$$

$$\Psi = (-0,6288 + 0,0021 \cdot \Delta E_p \cdot n)/(1 - 0,017 \cdot \Delta E_p \cdot n) \quad (1.4)$$

Otra técnica con principios similares a la VC es la impedancia electroquímica. Consiste en aplicar un pequeño potencial sinusoidal alrededor de un potencial dc al electrodo WE, y medir la respuesta de corriente con el CE [14]. En este caso el potencial y la densidad de corriente se pueden expresar de la siguiente manera:

$$\psi(t) = \psi_{dc} + \psi_o e^{i2\pi ft} \quad j(t) = j_{dc} + j_o e^{i[2\pi ft - \phi(f)]}$$

donde  $f$  es la frecuencia del potencial sinusoidal aplicado,  $t$  es el tiempo,  $\psi_{dc}$  y  $j_{dc}$  son el potencial y la densidad de corriente independientes del tiempo y la frecuencia,  $\psi_o$  y  $j_o$  son las amplitudes del potencial sinusoidal aplicado y de la corriente sinusoidal medida respectivamente y  $\phi(f)$  es el desfase entre el potencial y la corriente. El resultado de interés en este caso es la impedancia, la cual se puede calcular de la siguiente manera:

$$Z = \frac{\psi(t) - \psi_{dc}}{j(t) - j_{dc}} = \frac{\psi_o}{j_o} e^{i\phi(f)} = Z_{re} + iZ_{im} \quad (1.5)$$

El negativo de la parte imaginaria de la impedancia ( $-Z_{im}$ ) se grafica en función de su parte real ( $Z_{re}$ ) en lo que se denomina diagrama de Nyquist o espectro de electroimpedancia (figura 1.2). El comportamiento del sistema estudiado mediante electroimpedancia puede ser simulado mediante un circuito eléctrico como el que se muestra en la figura 1.3, el cual es un modelo eléctrico de los procesos de intercambio electroquímicos. En el caso de procesos simples de oxidación y reducción el modelo contiene dos resistencias y un elemento de fase constante (CPE por sus siglas en inglés) [17]. La resistencia  $R_1$  representa la caída de voltaje en el electrodo debido al paso de corriente entre la interfaz del electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, por otra parte, la resistencia  $R_2$  representa la resistencia de transferencia de carga de la pareja redox [18]. El elemento de fase constante representa los efectos capacitivos distribuidos a lo

largo de la superficie de la interfaz WE-electrolito [18]. El CPE tiene una impedancia asociada que se describe mediante la ecuación 1.6.

$$Z = \frac{1}{Y_o(j\omega)^n} \quad (1.6)$$

Los parámetros  $Y_o$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  y  $n$  pueden ser obtenidos mediante ajustes de datos experimentales. A partir de estos parámetros y del modelo eléctrico de la figura 1.3 se puede estimar la capacitancia efectiva de la interfaz WE-electrolito mediante la ecuación 1.7 [17].

$$C = Y_o^{1/n} (R_1^{-1} + R_2^{-1})^{(n-1)/n} \quad (1.7)$$

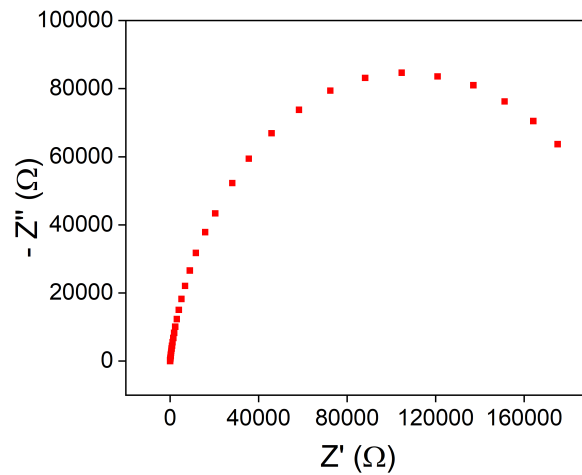


Figura 1.2: Diagrama de Nyquist o espectro de electroimpedancia

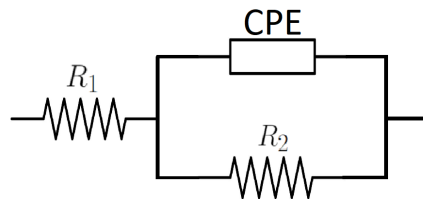


Figura 1.3: Circuito utilizado para el ajuste

Por otra parte, la capacitancia se relaciona con el potencial dc ( $\psi_{dc}$ ) de acuerdo con la ecuación de Mott Schottky (ecuación 1.8) [18]:

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e A^2 N_D} (\psi_{dc} - V_{fb}) \quad (1.8)$$

donde  $\epsilon$  es la constante dielectrica del electrodo,  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío,  $e$  es la carga elemental,  $A$  el área de la interfaz,  $N_D$  es la densidad de donores, y  $V_{fb}$  es el potencial de banda plana (flat-band potential).

El potencial de banda plana  $V_{fb}$  es el potencial al cual no existe una capa de agotamiento en la interfaz electrodo electrolito. El valor del  $V_{fb}$  puede ser útil para determinar el nivel de Fermi de un semiconductor [18], tal como se muestra en la figura 1.4. En la primera sección de la figura 1.4 se observa la estructura de bandas de un semiconductor (banda de valencia (VB), banda de conducción (CB) y energía de Fermi ( $E_F$ )) y del electrolito aislados (energía de fermi de la pareja redox ( $E_{F,redox}$ )). En la siguiente sección se observa como la energía de fermi del semiconductor se acopla con la energía de fermi de la pareja redox y como consecuencia la CB y VB del semiconductor se doblan. En la tercera sección se observa como la CB y la VB pierden su curvatura como consecuencia de la aplicación de un potencial. Este potencial corresponde al  $V_{fb}$ , y es sencillo observar que si se conoce la  $E_{F,redox}$  se puede determinar la  $E_F$  del semiconductor mediante la siguiente relación:

$$E_F = E_{F,redox} + e \cdot V_{fb} \quad (1.9)$$

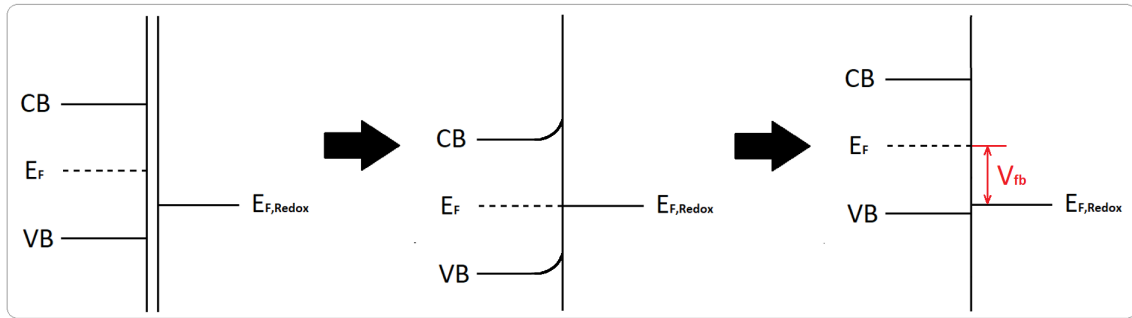


Figura 1.4: Esquema de la relación entre  $V_{fb}$  y  $E_F$ .

El presente trabajo evalúa el efecto del dopaje de las TiO<sub>2</sub>-NPs con GQDs en las propiedades de generación y transferencia de carga. Para ello se utiliza la voltametría cíclica y la impedancia electroquímica para obtener parámetros como la densidad de portadores de carga, el coeficiente de difusión y la constante cinética de la reacción redox. Además, se utilizan otras técnicas de caracterización física para obtener otros parámetros como el ancho de la banda de energía prohibida, los tamaños de partículas y cristalitos y la tasa de recombinación de cargas.

# Capítulo 2

---

## Metodología

---

Para el presente trabajo se considera un diseño experimental factorial con un único factor: la adsorción de los GQDs en las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ -NPs). Se estudia la influencia de este factor en las propiedades de intercambio de carga electrónica en medios electrolíticos. Para el desarrollo de la investigación se realiza la síntesis de las  $\text{TiO}_2$ -NPs, los GQDs y el nanocompuesto  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs. Posteriormente se realiza la caracterización física de las muestras mediante difracción de rayos X, espectroscopía ultravioleta-visible, espectroscopía infrarroja, microscopía de fuerza atómica y espectroscopía de fotoluminiscencia. También se realiza la caracterización electroquímica mediante voltametría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Finalmente se evalúa el proceso fotocatalítico del nanocompuesto con luz UVA de 365 nm y naranja de metilo como muestra a degradar.

### 2.1. Métodos de síntesis

#### 2.1.1. Síntesis de las nanopartículas de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ -NPs)

Para la síntesis de las  $\text{TiO}_2$ -NPs se prepara una solución con 50 gramos de oxisulfato de titanio ( $\text{TiOSO}_4$ ) y 1400 ml de agua desionizada a



temperatura ambiente, formándose una solución transparente. Esta solución se coloca en una plancha a 80 °C y con agitación magnética a 700 rpm, por 1 hora. Posteriormente se añade 150 ml de agua oxigenada (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al 30%, lo cual genera que la solución se vuelva anaranjada, y se deja en agitación a 280 rpm y 80 °C por 12 horas. Luego de ello se deja enfriar a temperatura ambiente y se refrigera de 12 a 24 horas, hasta formar un precipitado de color blanco.

El proceso continúa retirando la mayor cantidad posible de sobrenadante, se recolecta y se centrifuga el precipitado a 8500 rpm por 20 minutos y se coloca en un crisol. El crisol se pone en una plancha a 100 °C por 30 minutos, sin tapa, para eliminar el exceso de agua. Luego se coloca el crisol en un horno de mufla a 150 °C por 1 hora, posteriormente se sube la temperatura a 500 °C y se deja 1 hora. Finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente, se pulveriza el producto obtenido y se almacena [19].

### **2.1.2. Síntesis de los puntos cuánticos de grafeno (GQDs)**

Se prepara 25 ml de una solución 0.5 M de ácido cítrico con agua desionizada y se añade 1 ml de amoníaco en solución al 30%. Se coloca en un reactor hidrotermal de teflón a 180 °C por 7 horas. El resultado es un líquido de color anaranjado que contiene los GQDs suspendidos [10].

### **2.1.3. Síntesis del nanocompuesto (TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs)**

La síntesis del nanocompuesto comienza con la preparación de una solución con 500 mg de TiO<sub>2</sub>-NPs, 0.5 ml del líquido que contiene los GQDs suspendidos (sintetizado previamente) y 1 ml de agua desionizada. La solución formada se somete a ultrasonido por 10 minutos, luego se añade 10 ml de agua desionizada y se coloca en un reactor hidrotermal a 120 °C por 2 horas.

Se obtiene un precipitado blanco que se centrifuga a 300 rpm por 10 minutos, este proceso se repite 4 veces reemplazando el líquido sobrenadante por agua desionizada en cada repetición. Se obtiene un gel que se coloca en un crisol para el secado en un horno de vacío a 60 °C por 3

horas. Finalmente se pulveriza el producto obtenido y se almacena [2].

## **2.2. Caracterización física**

### **2.2.1. Difracción de rayos X**

La difracción de rayos X de las TiO<sub>2</sub>-NPs puras y con GQDs se realizaron con un difractómetro Bruker D2 Phaser con detector LYNXEYE XE-T. El rango de barrido considerado es de 20° a 75° (2θ). Se utiliza el software “Diffrac Eva” para analizar la fase de los materiales, obtener el grado de cristalinidad y el tamaño del cristalito. El tamaño del cristalito *D* es calculado por el software mediante la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos(\theta)}$$

donde  $\kappa$  es la constante de Scherrer,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación utilizada,  $\beta$  el ancho a media altura del pico considerado y  $\theta$  el ángulo de difracción [20].

### **2.2.2. Espectroscopía ultravioleta-visible**

Se obtiene el espectro de reflectancia difusa de las TiO<sub>2</sub>-NPs y del nanocompuesto TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs. Utilizando el método de Tauc y la ecuación de Kubelka y Munk se obtienen los valores de las bandas de energía prohibidas, tal como se explica en la sección marco teórico. Se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 365 con esfera integradora.

### **2.2.3. Espectroscopía infrarroja**

Se obtiene los espectros infrarrojos de transmisión de las TiO<sub>2</sub>-NPs y del nanocompuesto TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs en el rango de 400 a 4000 cm<sup>-1</sup>, utilizando pellets de cloruro de potasio (KCl) con aproximadamente 1% de la muestra. Los espectros obtenidos son utilizados para verificar la quimisorción de los GQDs en las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Se utilizó un espectrómetro Jasco FT-IR 4700.

#### **2.2.4. Microscopía de fuerza atómica**

Mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) se obtienen imágenes topográficas de donde se calculan los histogramas de los tamaños de las  $\text{TiO}_2$ -NPs, de los GQDs y de las  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs. Se utilizó un microscopio Nanosurf NaoAFM. Para la preparación de la muestras en polvo ( $\text{TiO}_2$ -NPs y  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs) se utiliza la técnica de spray coating con una solución de 0.1 mg/ml de la muestra en polvo en etanol absoluto. Para los GQDs se utiliza la técnica de drop casting con una solución 1:90 de la suspensión acuosa de GQDs en etanol absoluto.

#### **2.2.5. Espectroscopía de fotoluminiscencia**

Se ejecuta la espectroscopía de fotoluminiscencia con longitudes de onda de excitación de 280 nm (4.43 eV), 300 nm (4.13 eV) y 330 nm (3.75 eV). La radiación elegida para los ensayos de fotoluminiscencia posee energía mayor a la banda prohibida de las  $\text{TiO}_2$ -NPs ( $\sim 3.2$  eV), esto permite que los electrones puedan saltar desde la banda de valencia hacia la banda de conducción generándose pares electrón-hueco, los cuales posteriormente se recombinan emitiendo radiación de menor longitud de onda. Por lo tanto, podemos examinar la tasa de recombinación de cargas mediante la intensidad de la radiación emitida, esta información se obtiene en los espectros de fluorescencia. El equipo utilizado es un espectrofotómetro HORIBA Fluoromax\_Plus\_C.

### **2.3. Caracterización electroquímica**

Para los tres procedimientos de la caracterización electroquímica se utiliza una celda electroquímica, un WE de carbón vítreo, un CE de platino (Pt), un RE de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) y un potenciostato Autolab AUT87919. Los distintos procedimientos son descritos a continuación.

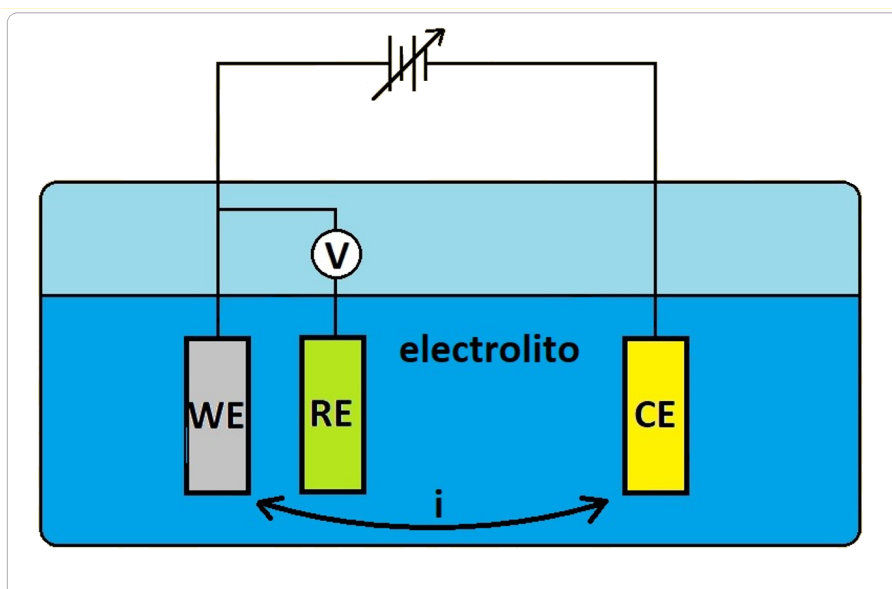


Figura 2.1: Esquema de la celda electroquímica para los experimentos de VC y EIS. (WE: electrodo de trabajo, RE: electrodo de referencia y CE: contraelectrodo)

### 2.3.1. Electrodeposición de las nanopartículas

Un electrodo de carbón vítreo es utilizado para la caracterización electroquímica de las  $\text{TiO}_2$ -NPs y las  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs. Para ello se realiza la electrodeposición de las muestras mediante el procedimiento descrito a continuación.

Para iniciar se muele aproximadamente 500 mg de la muestra de interés ( $\text{TiO}_2$ -NPs o  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs) por 10 minutos. Se suspende 400 mg de la muestra molida en 50 ml de etanol absoluto y se sonica por 15 minutos. Se utiliza una celda electroquímica con un montaje de dos electrodos: el electrodo de carbón vítreo previamente pulido y lavado como WE y el electrodo de platino como RE y CE, se sumergen ambos electrodos en la solución previamente preparada. Con ayuda del potenciostato se aplica una corriente de  $-0.5 \mu\text{A}$  por 360 segundos. Luego de la electrodeposición se enjuaga el electrodo y se seca a temperatura ambiente por 16 horas.

### **2.3.2. Voltametría cíclica (VC)**

Para la ejecución de la voltametría cíclica se arma la celda electroquímica con el electrodo previamente depositado como WE, un electrodo de platino como CE y un electrodo de Ag/AgCl como RE, en la figura 2.1 se presenta un esquema del montaje de la celda. Se utiliza una solución 1 M de KCl como electrolito y 1 mM de ferricianuro de potasio como redox. Se realiza la voltametría cíclica en una ventana de trabajo de 0 V a 0.7 V, se ejecutan cinco escaneos con una velocidad de escaneo de 10 mV/s. Se repite el proceso aumentando la velocidad de escaneo sucesivamente de 10 mV/s a 140 mV/s en pasos de 10 mV/s. Además, se cubre la celda con papel aluminio para evitar que el redox se degrade debido a la luz.

En total se obtiene 14 conjuntos de datos por cada muestra. Estos datos se utilizan para calcular los coeficientes de difusión y las constantes de la reacción de los oxidantes y reactantes, utilizando la ecuación de Randles-Sevcik (1.2) y las ecuaciones 1.3 y 1.4. Para el procesamiento de los datos se utiliza el software “EC-Lab”, en el anexo I se presenta un ejemplo de procesamiento de datos.

### **2.3.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)**

En este caso se utiliza el mismo montaje de la celda electroquímica, electrolito y redox que en la voltametría cíclica previamente descrita. Se utiliza una ventana de frecuencias de 0.1 Hz a 100 KHz, una amplitud de onda de 10 mV y potenciales dc desde 0 V a 0.2 V en pasos de 0.01 V.

En total se obtiene 21 conjuntos de datos por cada muestra. Estos datos permiten calcular la densidad de portadores de carga  $N_D$  y el potencial de banda plana  $V_{fb}$  mediante la relación entre la capacitancia de la interfaz electrodo-electrolito y el potencial dc (ecuación 1.8). Para ello se realiza un ajuste del espectro de electroimpedancia con el circuito de la figura 1.3 utilizando el software “EIS Spectrum Analyser”, en el anexo II se presenta un ejemplo de este procedimiento.

## 2.4. Degradación fotocatalítica de tintes sintéticos

Se evalúa la capacidad fotocatalítica del nanocompuesto  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs mediante un experimento de degradación fotocatalítica del tinte naranja de metilo. Para ello se prepara 50 mL de solución de naranja de metilo en una concentración de 0.01 mg/mL y se añade 20 mg de  $\text{TiO}_2$ -NPs. La solución se somete a agitación sin iluminación durante 40 minutos, para aislar los efectos de adsorción del tinte en las nanopartículas. Luego se ilumina y se agita la solución constantemente con ayuda de una lámpara UV de 365 nm y una plancha de agitación, durante 2 horas y se toman alícuotas de 1 mL de la solución cada 10 minutos para evaluar la concentración del tinte mediante espectroscopía UV-Vis (figura 2.2). El proceso se repite con las  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs. De esta manera se puede averiguar si la capacidad fotocatalítica se ha incrementado como resultado del dopaje de las  $\text{TiO}_2$ -NPs con los GQDs, bajo las condiciones experimentales.

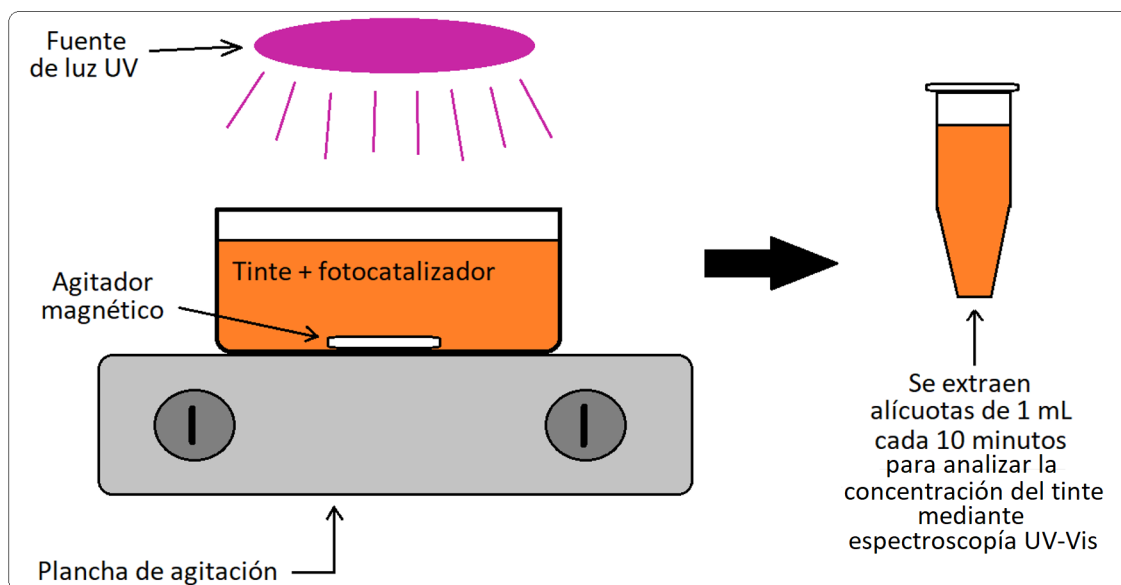


Figura 2.2: Esquema del experimento de degradación fotocatalítica

# Capítulo 3

---

## Resultados, conclusiones y recomendaciones

---

### 3.1. Resultados

Los materiales sintetizados se observan en la figura 3.1. En la figura 3.1a se observa la fluorescencia de los GQDs al iluminarlos con luz de 395 nm y luz visible. Además, las figuras 3.1b y 3.1c permiten apreciar un ligero cambio de color de las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs, respecto de las TiO<sub>2</sub>-NPs.

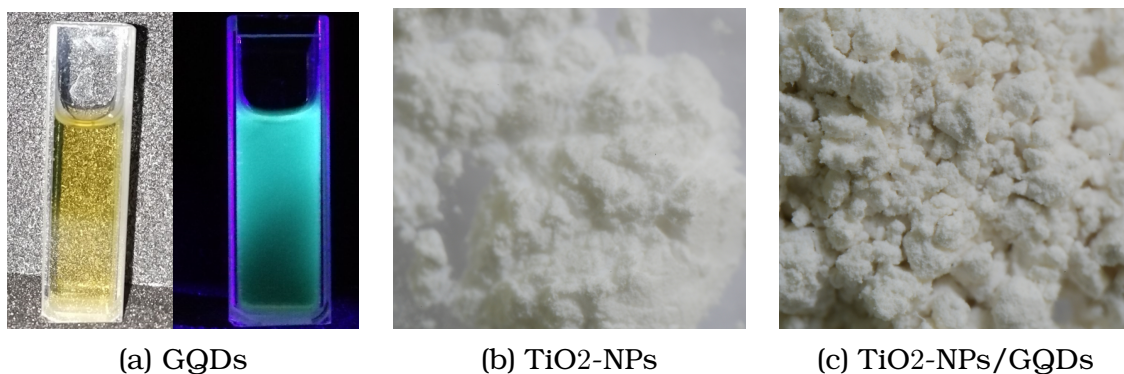


Figura 3.1: Fotografías de los GQDs, de las TiO<sub>2</sub>-NPs y las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs

El análisis de los patrones de difracción de las muestras (figura 3.2) indica que la fase cristalina obtenida es anatasa. El porcentaje de cristalinidad de las TiO<sub>2</sub>-NPs es de 71.1 % y de las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs es de 74 %. El pico de mayor intensidad (101) es usado para estimar el tamaño del cristalito mediante la ecuación de Scherrer, obteniéndose un tamaño de 8.22 nm en la muestra de TiO<sub>2</sub>-NPs y de 8.21 nm para la muestra de TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs.

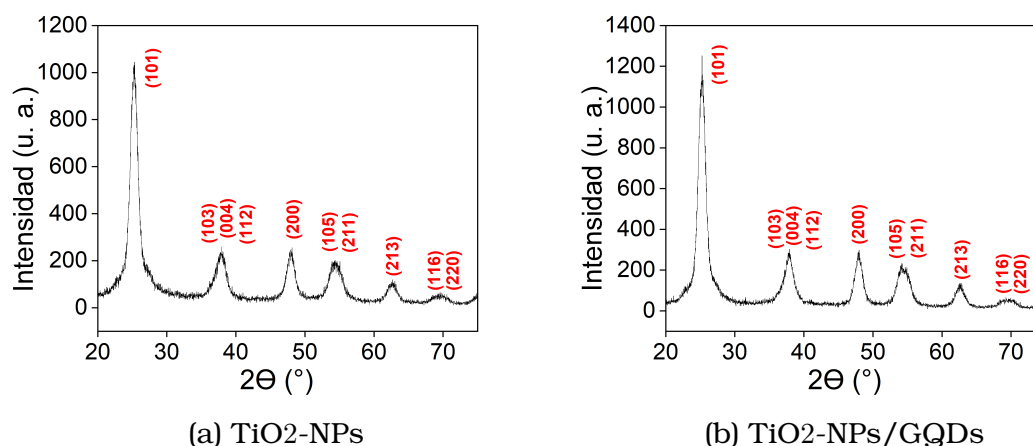


Figura 3.2: Patrones de difracción de rayos X

En la figura 3.3b se muestra el espectro FTIR de las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs, el cual presenta picos de absorción relacionadas a los enlaces O-C-O, C-O y Ti-O-C que indican que los GQDs efectivamente se han adsorbido en las TiO<sub>2</sub>-NPs [21]. La evidencia más importante de esto es el ensanchamiento del pico ubicado en  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ , asociado al enlace Ti-O-C. Sin embargo también es importante notar el crecimiento del pico ubicado en  $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$  y el cambio de forma del pico en  $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ , los cuales están asociados a los enlaces O-C-O y C-O. Por otra parte, el cambio en  $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$  se debe a una mayor presencia de humedad y es irrelevante en este caso.



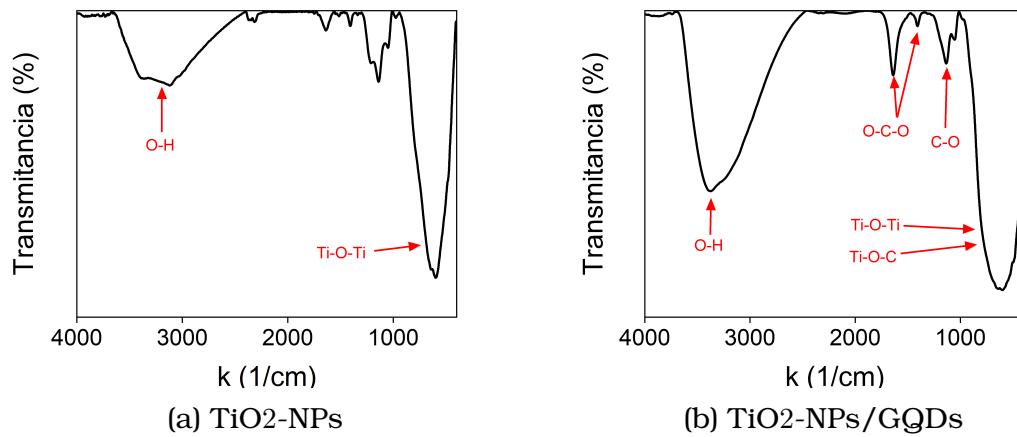


Figura 3.3: Espectros FT-IR

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis se utilizaron para construir los gráficos de Tauc y a partir de ellos estimar el valor de las bandas de energía prohibidas (figura 3.4). Los valores obtenidos son  $3.213 \pm 0.003$  eV para las  $\text{TiO}_2$ -NPs y  $3.269 \pm 0.004$  eV para las  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs. Además, el gráfico de Tauc del nanocompuesto (figura 3.4b) presenta absorción en energías por debajo del valor de la banda de energía prohibida (de 0 a 3 eV) lo cual es característico de algunos tipos de materiales como los materiales dopados o los materiales con modificaciones en su superficie [12].

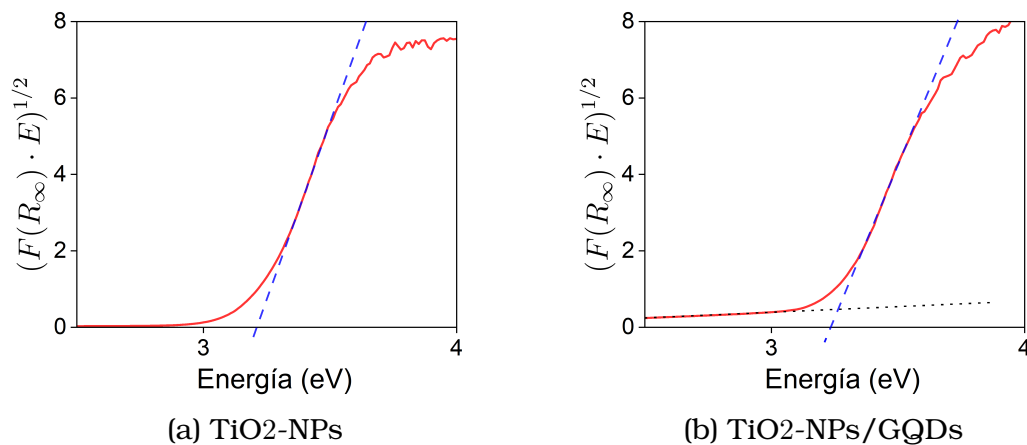


Figura 3.4: Gráficos de Tauc

Mediante microscopía de fuerza atómica (figuras 3.5 y 3.6) se obtiene la distribución de tamaños de las nanopartículas. Las TiO<sub>2</sub>-NPs tienen un tamaño de  $97 \pm 24$  nm (figura 3.6a) y las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs tienen un tamaño de  $93 \pm 40$  nm (figura 3.6b).

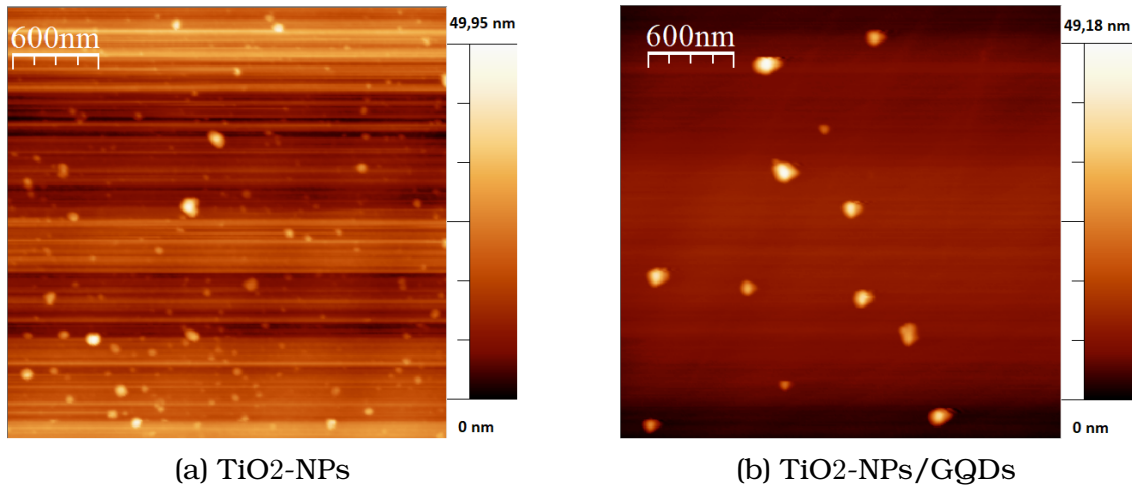


Figura 3.5: Imágenes de las nanopartículas obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica

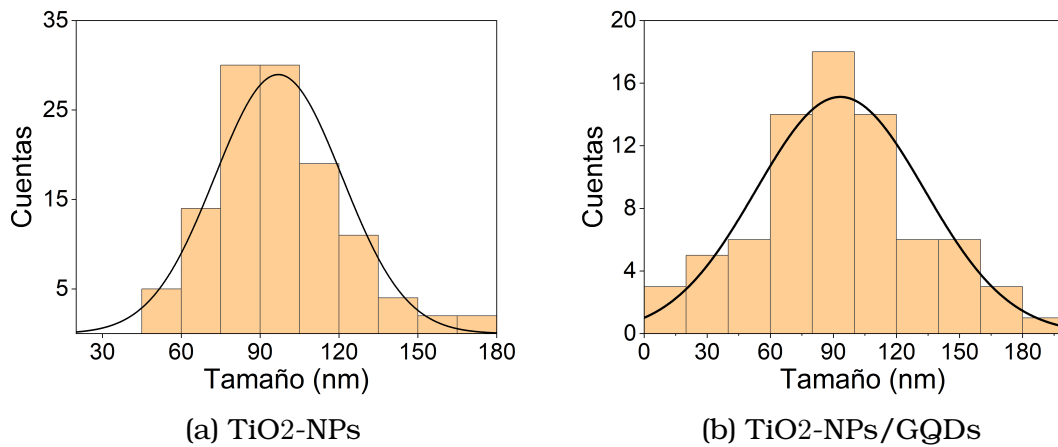


Figura 3.6: Histogramas de tamaños de las nanopartículas

Los GQDs se aglomeran formando agregados. En la figura 3.7a se observa la imagen AFM de los GQDs mientras que en la figura 3.7b se observa el perfil de altura. A partir de la información obtenida de varios perfiles se determina que los agregados de GQDs tienen un tamaño de  $60 \pm 21$  nm y su altura es de  $3.27 \pm 0.85$  nm.

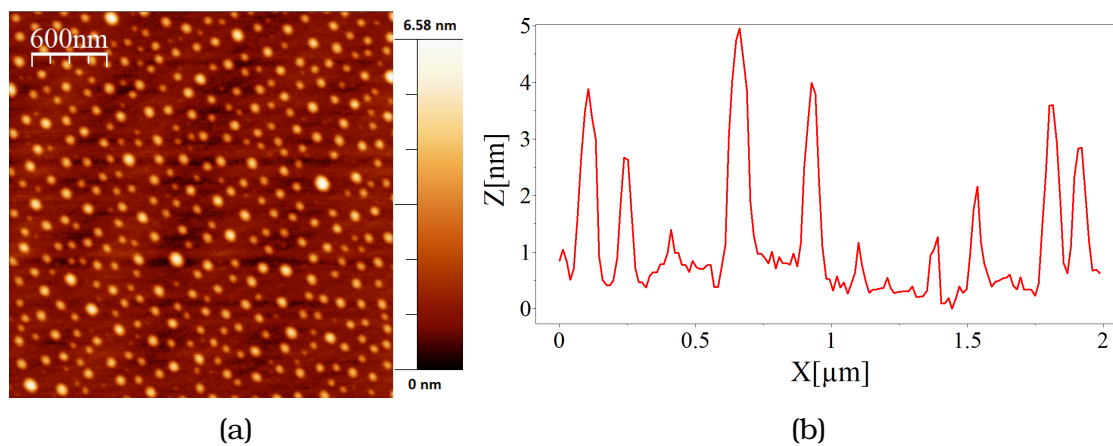


Figura 3.7: Imagen de los GQDs obtenida mediante microscopía de fuerza atómica (a) y perfil de la altura de los GQDs (b)

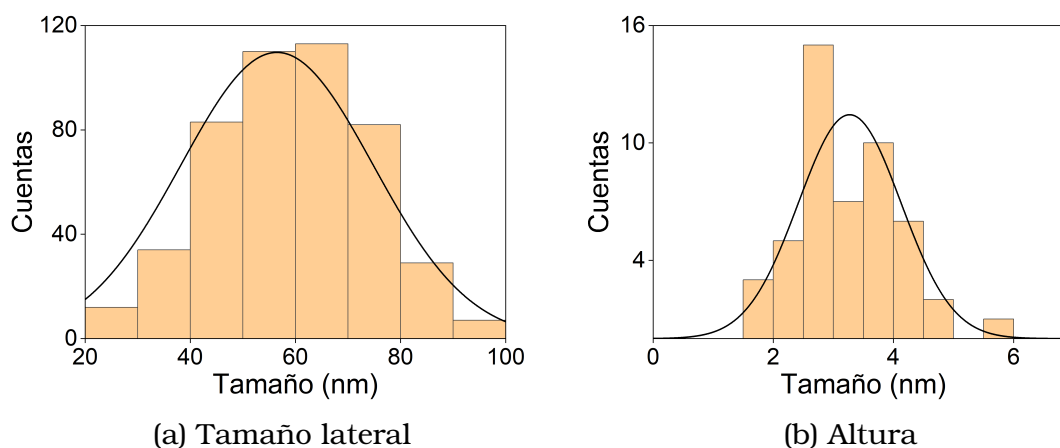


Figura 3.8: Histogramas de tamaños de los GQDs

El proceso de síntesis de las  $\text{TiO}_2\text{-NPs/GQDs}$  se ejecuta a alta temperatura ( $120\text{ }^\circ\text{C}$ ) lo cual genera que los agregados de GQDs se separen y el proceso se dé entre las  $\text{TiO}_2\text{-NPs}$  y agregados de GQDs mucho más pequeños que los reportados en la figura 3.8. Por ello no se observa un incremento en el tamaño de las  $\text{TiO}_2\text{-NPs/GQDs}$ .

Los espectros de fotoluminiscencia (figura 3.9) se obtuvieron para tres longitudes de onda de excitación: 280 nm (4.43 eV), 300 nm (4.13 eV) y 330 nm (3.75 eV). Mediante comparación de la intensidad total (área bajo las curvas de las figuras 3.9a, 3.9b y 3.9c) se estima que la intensidad es 1.39 veces mayor en los espectros de las TiO<sub>2</sub>-NPs, lo cual indica que la tasa de recombinación de cargas disminuye en alrededor de un 28 % (ver tabla 3.1) debido al dopaje de las TiO<sub>2</sub>-NPs con los GQDs.

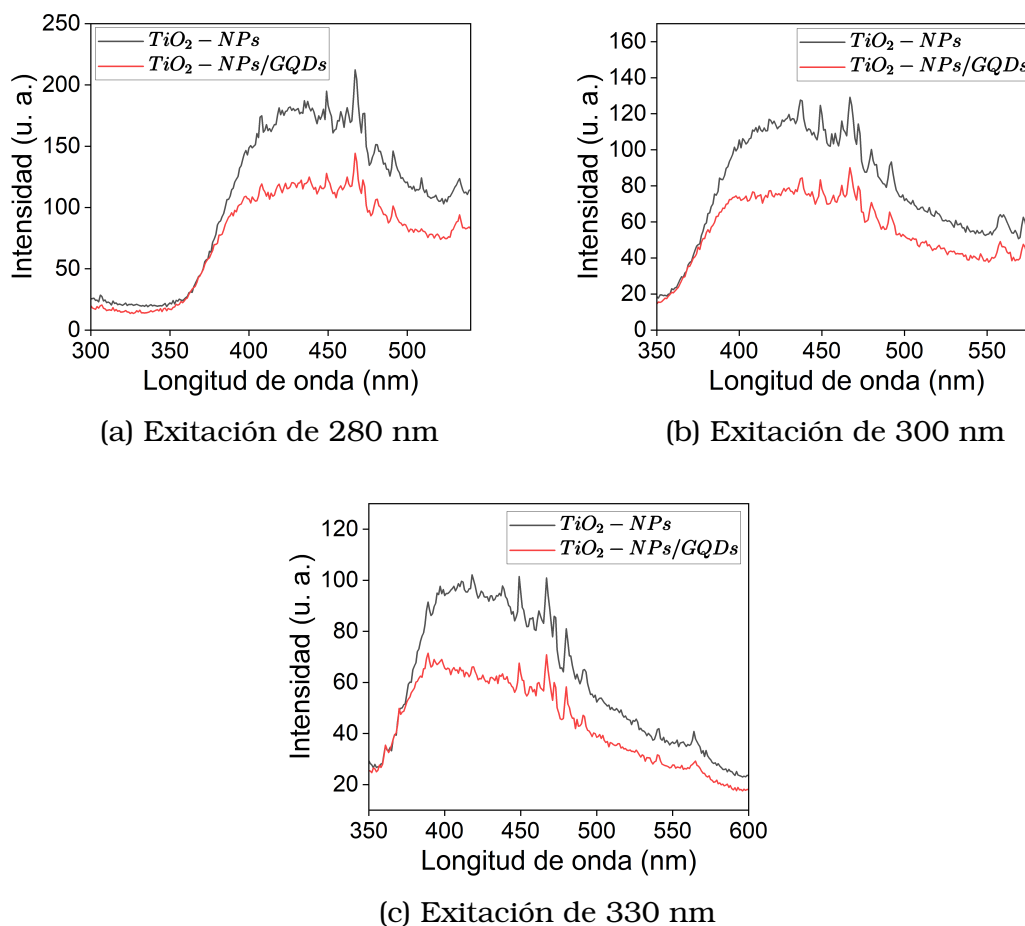


Figura 3.9: Espectros de fotoluminiscencia

$\lambda$	Intensidad total		I1/I2	Disminución de la tasa de recombinación de carga (%)
	TiO <sub>2</sub> -NPs (I1)	TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs (I2)		
280	25543.6	18144.9	1.41	29
300	17926	12861.2	1.39	28
330	15101.5	10951.8	1.38	27
Promedio			1.39	28

Tabla 3.1: Análisis de la intensidad total de las curvas de fotoluminiscencia

Mediante voltametría cíclica se determinó la variación de los picos de corriente de oxidación  $I_{P,Ox}$  y reducción  $I_{P,Red}$  con la velocidad de escaneo  $\nu$ . Esta información es utilizada para estimar los coeficientes de difusión del redox en los procesos de oxidación y reducción, mediante la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 1.2). En las figuras 3.10a, 3.10b, 3.11a y 3.11b se observan los datos experimentales de los electrodos estudiados, los ajustes lineales y los respectivos coeficientes de correlación  $R^2$ . Los coeficientes de difusión obtenidos se presentan en las tablas 3.2 y 3.3. Los coeficientes de difusión de los electrodos depositados con  $TiO_2$ -NPs/GQDs son mayores, esto indica que el redox se difunde con mayor facilidad en este sistema. No obstante, se conoce que el aumento en el coeficiente de difusión se debe también a la rugosidad de los GQDs presentes en las  $TiO_2$ -NPs/GQDs [22].

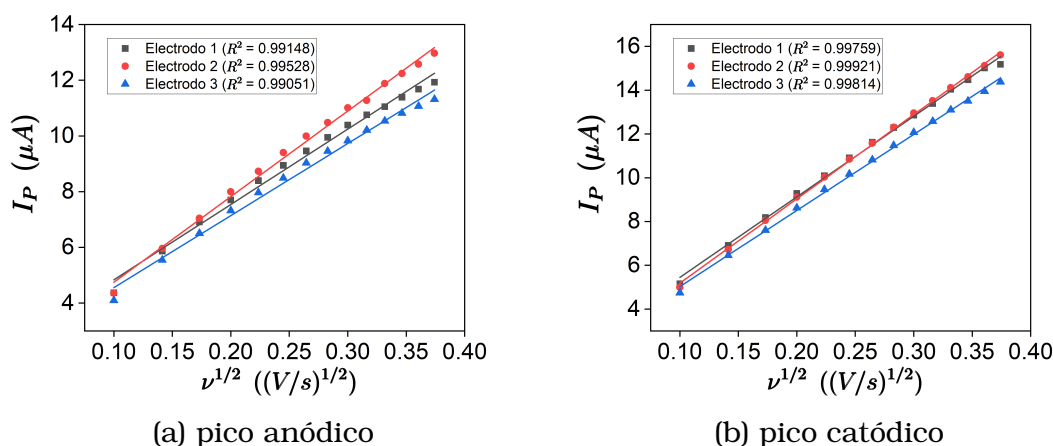


Figura 3.10:  $I_P$  en función de  $\nu^{1/2}$  (pico catódico) de los electrodos depositados con  $TiO_2$ -NPs

TiO <sub>2</sub> -NPs		
Electrodo	D (oxidación) [10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /s]	D (reducción) [10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /s]
1	2.00±0.11	3.70±0.11
2	2.58±0.10	4.05±0.07
3	1.83±0.10	3.30±0.08
Promedio	2.14	3.68

Tabla 3.2: Coeficientes de difusión de los electrodos depositados con  $TiO_2$ -NPs

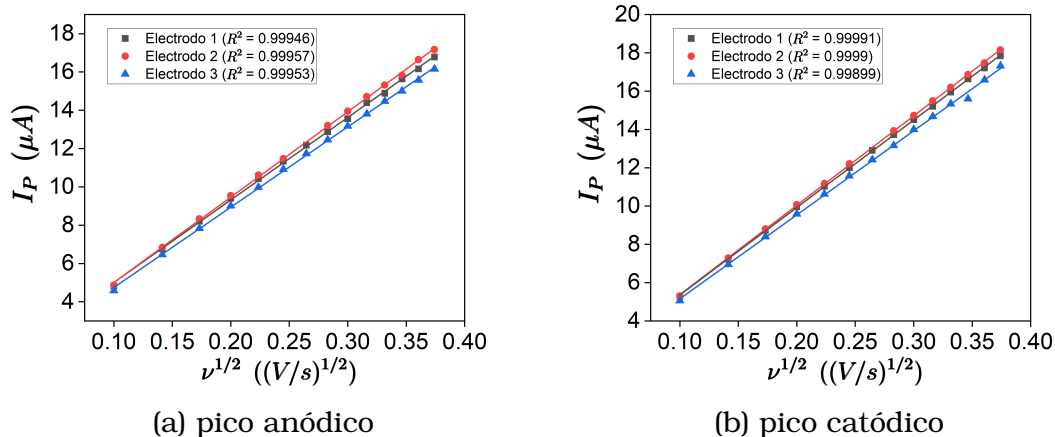


Figura 3.11:  $I_P$  en función de  $\nu^{1/2}$  (pico catódico) de los electrodos depositados con  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs

TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs		
Electrodo	D (oxidación) [10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /s]	D (reducción) [10 <sup>-6</sup> cm <sup>2</sup> /s]
1	5.07±0.07	5.70±0.03
2	5.42±0.07	5.95±0.04
3	4.80±0.06	5.26±0.10
Promedio	5.10	5.64

Tabla 3.3: Coeficientes de difusión de los electrodos depositados con  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs

La variación de la distancia entre los picos de oxidación y reducción  $\Delta E_P$  permite estimar los valores de la constante cinética de la reacción  $k^o$  mediante el cálculo del parámetro  $\Psi$  y su relación con la velocidad de escaneo  $\nu$  (ecuación 1.3). Para esta estimación se utiliza también los valores de los coeficientes de difusión previamente obtenidos. En las figuras 3.12 y 3.13 se presentan los datos de  $\Psi$  en función de  $\nu^{-1/2}$  obtenidos experimentalmente mediante las ecuaciones 1.3 y 1.4, los ajustes lineales y los respectivos coeficientes de correlación  $R^2$ . Las constantes de la reacción  $k^o$  se observan en las tablas 3.4 y 3.5. Las constantes  $k^o$  de las  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs son mucho mayores, lo cual indica que las reacciones son mucho más rápidas como efecto del dopaje de las  $\text{TiO}_2$ -NPs con GQDs.

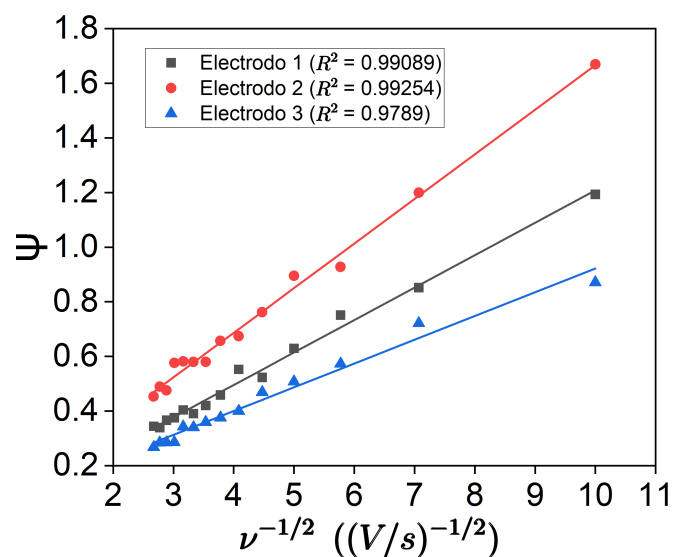


Figura 3.12:  $\Psi$  en función de  $\nu^{-1/2}$  de los electrodos depositados con  $\text{TiO}_2$ -NPs

TiO <sub>2</sub> -NPs		
Electrodo	$k^o$ (oxidación) [ $10^{-3}$ cm/s]	$k^o$ (reducción) [ $10^{-3}$ cm/s]
1	$1.87 \pm 0.05$	$2.55 \pm 0.07$
2	$2.57 \pm 0.06$	$3.50 \pm 0.09$
3	$1.37 \pm 0.06$	$1.87 \pm 0.08$
Promedio	1.94	2.64

Tabla 3.4: Constantes cinéticas de los electrodos depositados con  $\text{TiO}_2$ -NPs

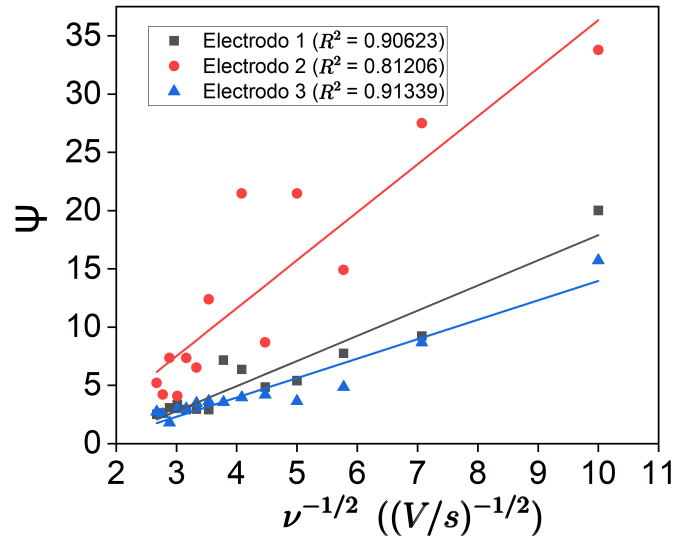


Figura 3.13:  $\Psi$  en función de  $\nu^{-1/2}$  de los electrodos depositados con  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs

TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs		
Electrodo	$k^o$ (oxidación) [10 <sup>-3</sup> cm/s]	$k^o$ (reducción) [10 <sup>-3</sup> cm/s]
1	54.16±5.03	57.43±5.33
2	103.40±15.00	109.65±15.90
3	41.87±3.72	44.40±3.95
Promedio	66.48	70.49

Tabla 3.5: Constantes cinéticas de los electrodos depositados con  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs



Por medio de la impedancia electroquímica se determinó la relación entre la capacitancia  $C$  y el voltaje dc (figuras 3.14 y 3.15) mediante la ecuación de Mott-Schottky (ecuación 1.8). Dicha relación es utilizada para estimar la densidad de portadores de carga  $N_D$  y el potencial de banda plana  $V_{fb}$ . Los valores de  $N_D$  y  $V_{fb}$  obtenidos se presentan en las tablas 3.6 y 3.7. La densidad de portadores de carga  $N_D$  es mayor en las nanopartículas modificadas, mientras que el potencial de banda plana es menor. El aumento de los  $N_D$  en las  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs es consistente con la reducción de la tasa de recombinación de carga que se observó mediante espectroscopía de fotoluminiscencia.

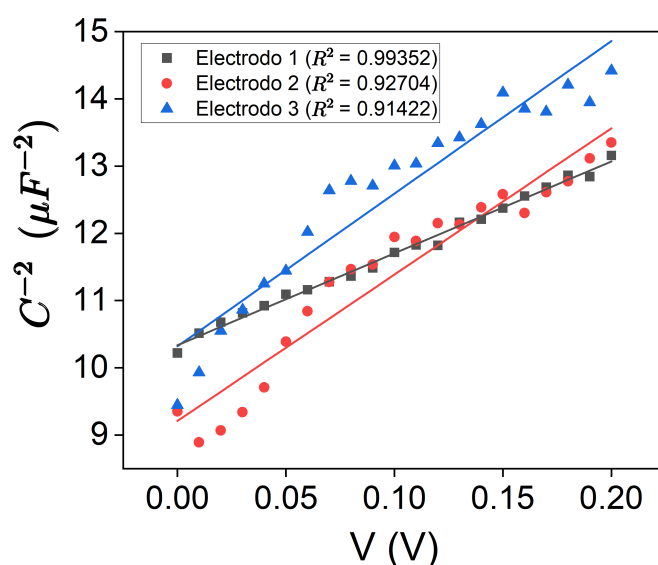


Figura 3.14:  $C^{-2}$  en función del voltaje  $V$  (o  $\psi_{dc}$ ) de los electrodos depositados con  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs

TiO <sub>2</sub> -NPs		
Electrodo	$N_D$ [ $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ]	$V_{fb}$ [mV]
1	$4.31 \pm 0.08$	$756 \pm 16$
2	$2.7 \pm 0.17$	$423 \pm 34$
3	$2.59 \pm 0.18$	$454 \pm 40$
Promedio	3.2	544.3

Tabla 3.6: Densidad de portadores de carga y potencial de banda plana de los electrodos depositados con  $\text{TiO}_2$ -NPs ( $V_{fb}$  vs el potencial del vacío)

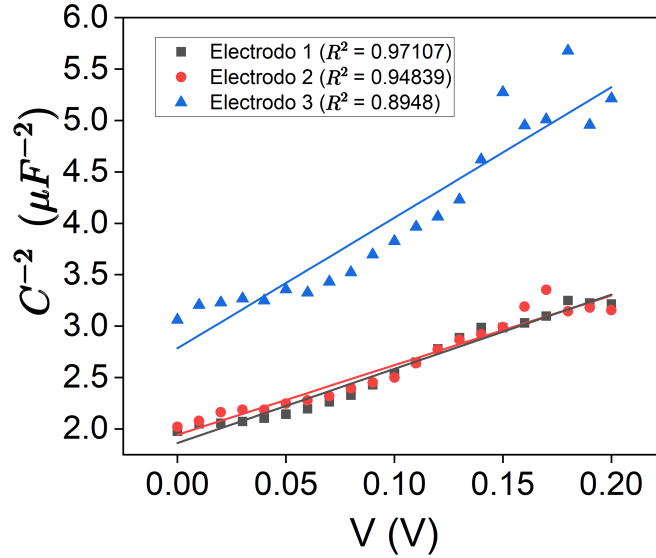


Figura 3.15:  $C^{-2}$  en función del voltaje  $V$  (o  $\psi_{dc}$ ) de los electrodos depositados con  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs

TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs		
Electrodo	$N_D$ [ $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ]	$V_{fb}$ [mV]
1	$8.14 \pm 0.32$	$258 \pm 15$
2	$8.68 \pm 0.47$	$287 \pm 22$
3	$4.63 \pm 0.36$	$219 \pm 26$
Promedio	7.15	254.6

Tabla 3.7: Densidad de portadores de carga y potencial de banda plana de los electrodos depositados con  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs ( $V_{fb}$  vs el potencial del vacío)

La proporción entre la densidad de portadores en las  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs y las  $\text{TiO}_2$ -NPs es de 2.23, esta proporción es significativamente mayor a la proporción de intensidad total ( $I_1/I_2 = 1.39$ ) obtenida mediante espectroscopía de fotoluminiscencia. Las proporciones mencionadas no son similares, lo cual indica que el incremento en la densidad de portadores de carga en las  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs no se debe únicamente a la reducción de la tasa de recombinación de cargas.

El potencial de banda plana  $V_{fb}$  nos permite obtener información acerca de la energía de Fermi del semiconductor. En este caso podemos obtener una ecuación que relacione la energía de Fermi de las  $\text{TiO}_2$ -NPs ( $E_{F,\text{TiO}_2}$ ) y la energía de Fermi de las  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs ( $E_{F,\text{TiO}_2/\text{GQDs}}$ ). La

ecuación mencionada se presenta a continuación, esta se obtiene mediante la ecuación 1.9 tomando en cuenta que se usó el mismo par redox por lo que la energía de Fermi del par  $E_{F,redox}$  es la misma en ambos casos.

$$E_{F,TiO_2} - E_{F,TiO_2/GQDs} = e \cdot V_{fb,TiO_2} - e \cdot V_{fb,TiO_2/GQDs}$$

Nótese que en la ecuación anterior  $V_{fb,TiO_2}$  corresponde al potencial de banda plana de las  $TiO_2$ -NPs mientras que  $V_{fb,TiO_2/GQDs}$  corresponde al potencial de banda plana de las  $TiO_2$ -NPs/GQDs. Reemplazando los valores de  $V_{fb}$  de las tablas 3.6 y 3.7 se obtiene que las energías de Fermi difieren en 289.7 meV.

$$E_{F,TiO_2} - E_{F,TiO_2/GQDs} = 289,7meV = 0,2897eV \quad (3.1)$$

Esto significa que el nivel de Fermi disminuyó en casi 0.3 eV. Esto nos permite deducir que el nivel HOMO de los GQDs se encuentra por debajo de la VB de las  $TiO_2$ -NPs (lo mismo sucede con la CB de las  $TiO_2$ -NPs y el nivel LUMO de los GQDs), y por lo tanto el acople de bandas energéticas se da de la forma indicada en la figura 3.16. Este tipo de acople favorece la separación espacial de los pares electrón-hueco manteniendo a los huecos en las  $TiO_2$ -NPs y desplazando a los electrones hacia los GQDs.

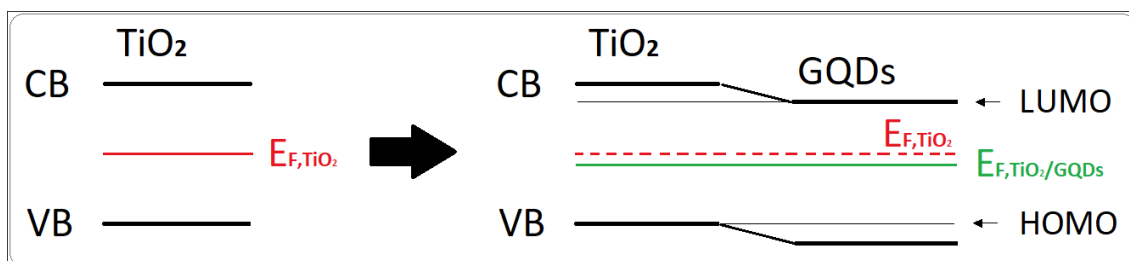
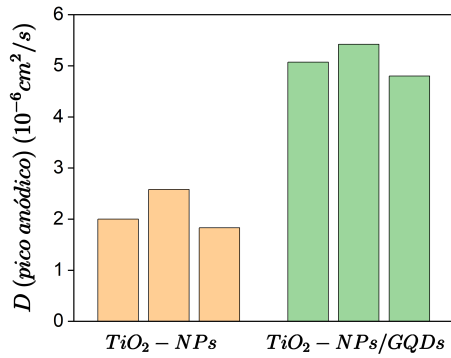
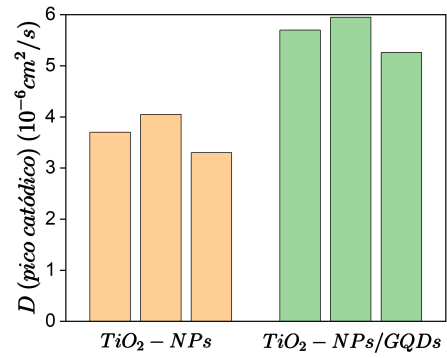


Figura 3.16: Acople de las bandas energéticas en las  $TiO_2$ -NPs/GQDs

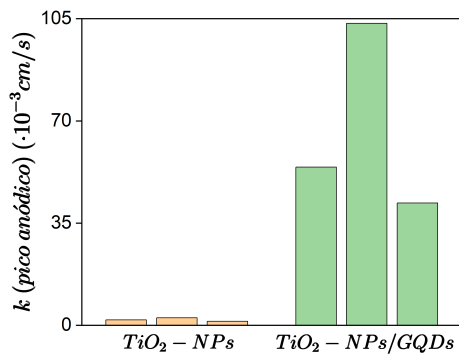
En la figura 3.17 se presenta una recopilación de todos los valores obtenidos mediante la caracterización electroquímica. Es evidente que los coeficientes de difusión, las constantes de la reacción y la densidad de portadores de carga de los electrodos depositados con  $TiO_2$ -NPs/GQDs son mayores, en cambio los potenciales de banda plana de los electrodos depositados con  $TiO_2$ -NPs/GQDs son menores.



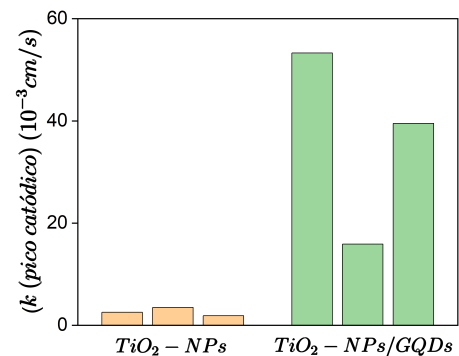
(a)  $D$  (pico anódico)



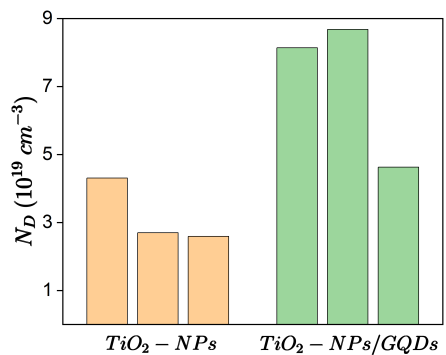
(b)  $D$  (pico catódico)



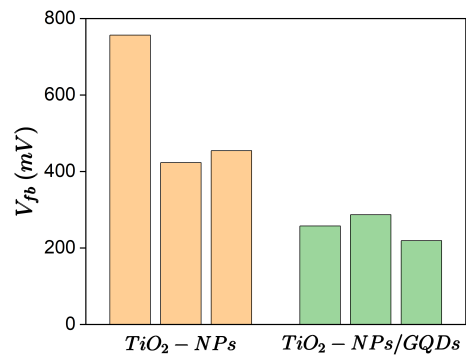
(c)  $k^o$  (pico anódico)



(d)  $k^o$  (pico catódico)



(e) Densidad de portadores de carga



(f) Potencial de banda plana

Figura 3.17: Resumen de los datos obtenidos mediante caracterización electroquímica de los 6 electrodos estudiados (3 electrodos depositados con  $\text{TiO}_2$ -NPs y 3 electrodos depositados con  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs)

Los resultados del experimento de degradación fotocatalítica del tinte naranja de metilo se observan en la figura 3.18. Cuando se utilizan las  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs como fotocatalizador se logra degradar un 81.2% del tinte en 2 horas, mientras que con las  $\text{TiO}_2$ -NPs se logra degradar un 74.5% en el mismo tiempo. La diferencia no es amplia, sin embargo este comportamiento es congruente con la disminución de la tasa de recombinación de carga y el aumento de la densidad de portadores de carga observados previamente.

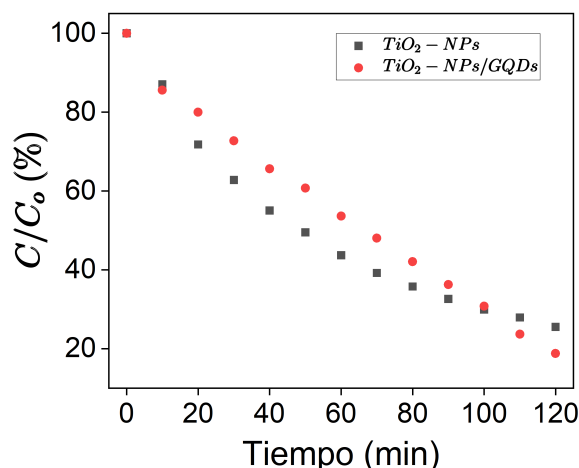


Figura 3.18: concentración del naranja de metilo como función del tiempo

La variación de la concentración del naranja de metilo en función del tiempo  $C(t)$  se puede describir como una reacción de primer orden:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C \quad \longrightarrow \quad C = C_0 e^{-kt}$$

donde  $k$  se denomina constante de la cinética de la reacción [23]. Las constantes de la cinética de la reacción se calculan mediante los ajustes lineales de la figura 3.19. Obteniéndose una constante de  $0.0112 \text{ min}^{-1}$  para el proceso con  $\text{TiO}_2$ -NPs como fotocatalizador y de  $0.0129 \text{ min}^{-1}$  para el proceso con  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs como fotocatalizador. La constante del proceso con  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs es mayor, lo que indica que el proceso de degradación del tinte naranja de metilo con  $\text{TiO}_2$ -NPs/GQDs como fotocatalizador es más rápido que el proceso con  $\text{TiO}_2$ -NPs como fotocatalizador.

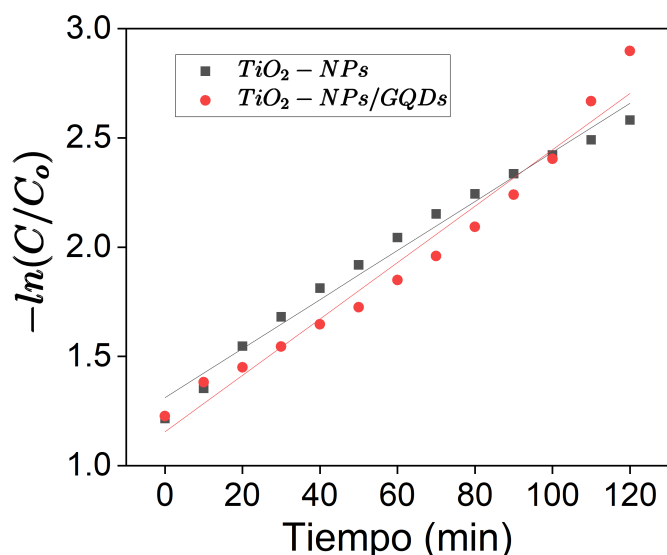


Figura 3.19: determinación de las constantes de la cinética de la reacción

### 3.2. Conclusiones y recomendaciones

El análisis de los espectros FT-IR y la absorción no nula en el gráfico de Tauc de las  $TiO_2$ -NPs/GQDs indican que los GQDs se han adsorbido sobre la superficie de las  $TiO_2$ -NPs y por lo tanto el método de síntesis fue implementado exitosamente. Varias características físicas no han sido significativamente alteradas por el dopaje con GQDs: el porcentaje de cristalinidad (71.1 % en el caso de las  $TiO_2$ -NPs y 74 % en el caso de las  $TiO_2$ -NPs/GQDs), el tamaño del cristalito (8.22 nm en las  $TiO_2$ -NPs y 8.21 nm en las  $TiO_2$ -NPs/GQDs) y el tamaño promedio de la nanopartícula (97 nm de las  $TiO_2$ -NPs y 93 nm de las  $TiO_2$ -NPs/GQDs). Existe variación significativa en dos características físicas: la desviación típica del tamaño de nanopartículas (24 nm en las  $TiO_2$ -NPs y 40 nm en las  $TiO_2$ -NPs/GQDs) y en el tamaño de la banda de energía prohibida ( $3.213 \pm 0.003$  eV en las  $TiO_2$ -NPs y  $3.269 \pm 0.004$  en las  $TiO_2$ -NPs/GQDs). La banda de energía prohibida ha aumentado su valor debido al dopaje con GQDs, este resultado es contrario a lo deseado pues reduce el rango de radiación que las nanopartículas pueden utilizar para las aplicaciones de interés en lugar de extenderlo.

Por otra parte, la espectroscopía de fotoluminiscencia indica que la

tasa de recombinación de carga disminuye en un 28 % como efecto del dopaje con GQDs. Este resultado concuerda con el incremento de la densidad de portadores de carga  $N_D$  en los electrodos depositados con TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs, sin embargo este aumento es del 223 %. Lo mencionado anteriormente sugiere que la reducción de la tasa de recombinación de cargas no es el único factor que genera el incremento de la  $N_D$  en las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs.

Los potenciales de banda plana  $V_{fb}$  obtenidos experimentalmente permitieron determinar que el nivel de Fermi de las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs se encuentra 0.2897 eV por debajo del nivel de Fermi de las TiO<sub>2</sub>-NPs. Esto nos permite deducir que la banda de conducción de las TiO<sub>2</sub>-NPs se encuentra por sobre el nivel LUMO de los GQDs, lo mismo sucede con la banda de valencia de las TiO<sub>2</sub>-NPs y el nivel HOMO de los GQDs. Por ello se genera un acople de bandas que beneficia la movilización de los electrones hacia los GQDs y la retención de los huecos en las TiO<sub>2</sub>-NPs.

Además, los coeficientes de difusión y las constantes cinéticas presentan un incremento en los electrodos depositados con TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs. Este incremento indica que el proceso redox ocurre con mayor rapidez y que el par redox se difunde con mayor facilidad en los electrodos depositados con TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs. No obstante, el incremento en los coeficientes de difusión también se origina debido a las propiedades geométricas de los GQDs presentes en las TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs, pues estos tienen una alta rugosidad.

El dopaje de TiO<sub>2</sub>-NPs con GQDs representa una ventaja para las posibles aplicaciones como fotocatalizador debido a la reducción de la recombinación de carga. Esto se evidenció en los resultados del experimento de degradación de naranja de metilo, en donde se observó un mayor porcentaje de degradación al utilizar TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs como fotocatalizador.

Para investigaciones futuras se recomienda evaluar otros factores que podrían mejorar las propiedades del nanomaterial como el tamaño de los GQDs [11]. Además, se recomienda un estudio de la capacidad fotocatalítica utilizando películas delgadas del nanocompuesto pues el uso del fotocatalizador en polvo involucra problemas como la dificultad de separar el fotocatalizador de la solución y la agregación de las partículas suspendidas [24].

# Capítulo 4

---

## Anexos

---

### I. Análisis de datos - Voltametría cíclica

En este anexo se presenta un ejemplo del análisis de datos de voltametría cíclica utilizando el programa “EC-Lab”. Los archivos de datos generados por el potencióstato Autolab AUT87919 contienen cuatro columnas: tiempo, potencial, corriente y el número de escaneo. Para iniciar el análisis se aísla la información de un escaneo completo, es decir que se apartan todos los datos con un número de escaneo dado. Esto se puede realizar manualmente o mediante el uso de algún otro programa. En este caso se selecciona el escaneo 4. La información aislada se coloca en un nuevo archivo de texto.

Para subir la información al programa EC-Lab se selecciona en la pestaña “Experiment” la opción “Import from text”. Al realizar esto se despliega una ventana nueva, en esta ventana se da un clic en la opción “Load” y se selecciona el archivo de texto con la información que se aisló previamente. Luego de ello se selecciona el número de columnas (en este caso 3, no es necesario considerar la columna del número de escaneo), el tipo de variable y unidad de cada columna (en este caso: 1) Time/s, 2) E we/V y 3) I/A), la convención estándar IUPAC (oxidación positiva) y se da un clic en “Import” y luego en “Display”. Se desplegará una nueva ventana en la cual se puede elegir que representación de datos se desea



en pantalla, se selecciona la opción “I vs E we” y se da un clic en “Ok”. Si todos los pasos se realizaron de manera correcta se verá en pantalla un gráfico como el siguiente:

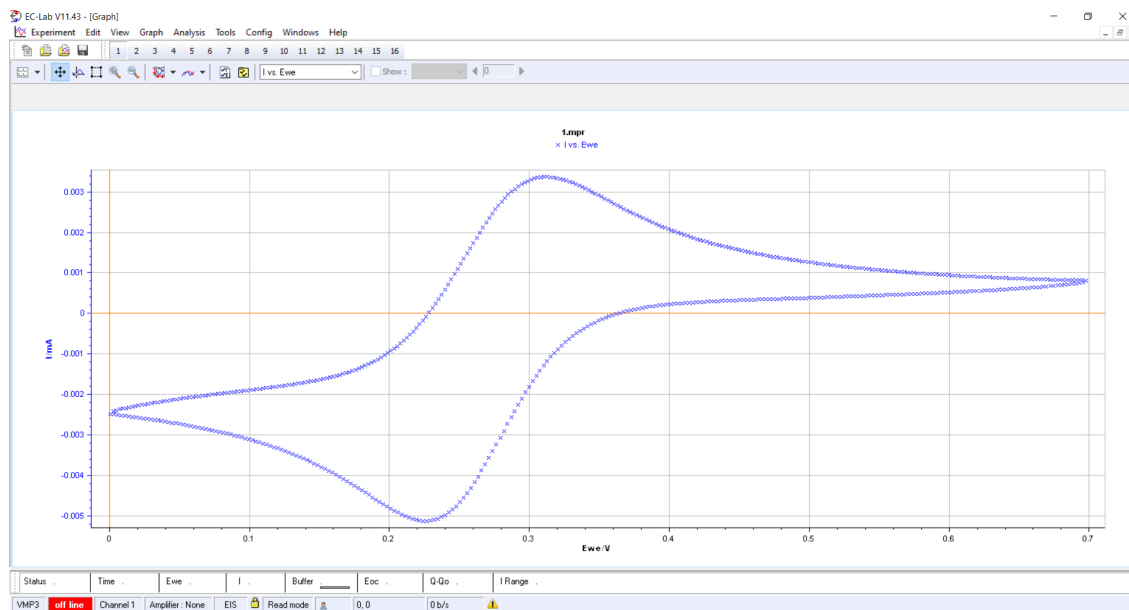


Figura 4.1: Interfaz de EC-Lab luego de cargar los datos

Para continuar se selecciona la pestaña “Analysis” y se da un clic en “Peak analysis...” ubicado en la opción “General electrochemistry”. Se desplegará una pequeña ventana como la que se observa en la figura 4.2. Finalmente se deberá seleccionar la sección de datos del pico superior y dar clic en “Calculate”. En la sección “Peak results” de la ventana pequeña se desplegarán los datos de posición y altura de pico, los cuales se registran para su uso posterior. Se realiza el mismo análisis seleccionando la sección de datos del pico inferior (figura 4.3)

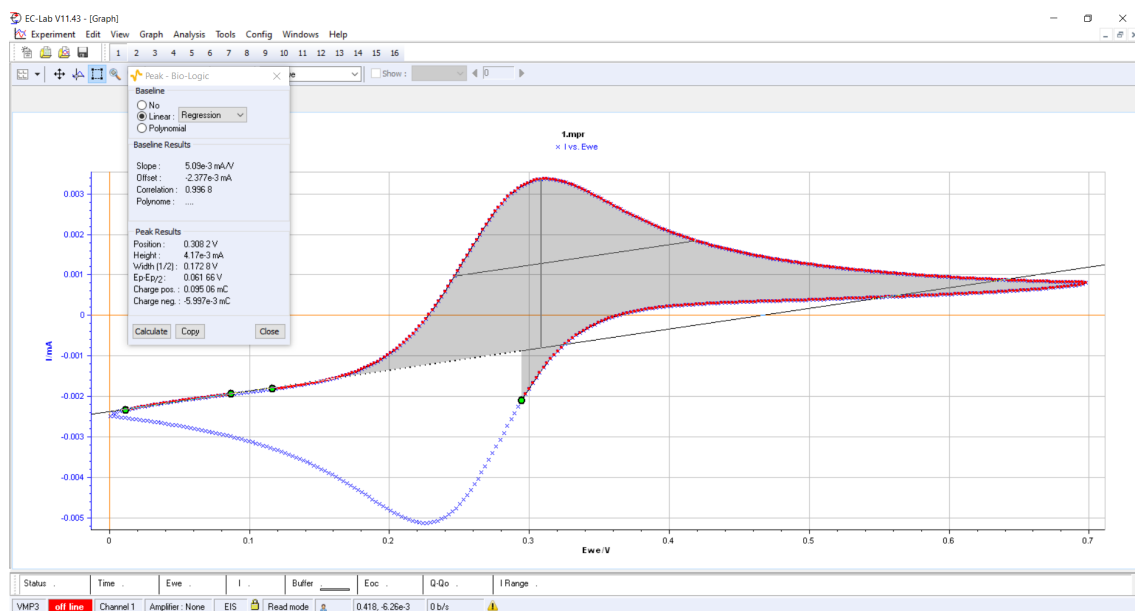


Figura 4.2: Análisis del pico superior

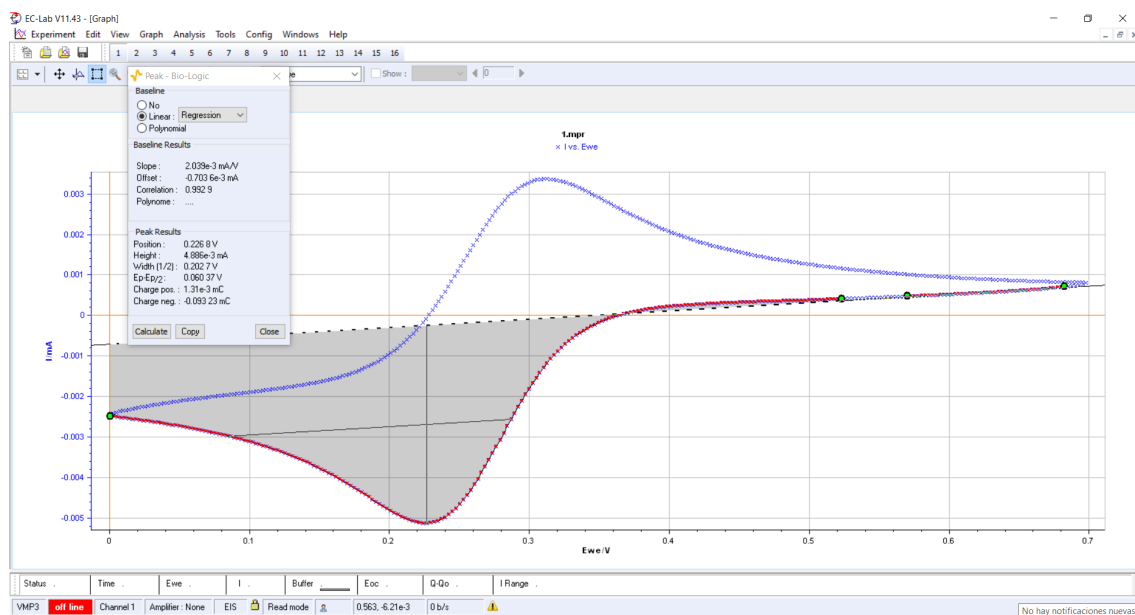


Figura 4.3: Análisis del pico inferior

## II. Análisis de datos - Impedancia electroquímica

En este anexo se presenta un ejemplo del análisis de datos de impedancia electroquímica utilizando el programa “EIS Spectrum Analyser”. Los archivos de datos generados por el potencióstato Autolab AUT87919 contienen tres columnas: la parte real de la impedancia, el negativo de la parte imaginaria de la impedancia y la frecuencia. Para iniciar el análisis es necesario remover el encabezado de los archivos de datos y reemplazarlo por el número de filas de datos que se tiene, en la figura 4.4 podemos observar un ejemplo (el archivo de ejemplo es pequeño, los archivos en realidad contienen muchas más filas de datos). Además es necesario que el tipo de archivo sea “.dat”.

Z' ( $\Omega$ )	-Z'' ( $\Omega$ )	Frequency (Hz)				
26.7214719287181		8.87132456472659	100000	9		
26.36582392838	9.29019369880614	79433		26.7214719287181	8.87132456472659	100000
26.271028803745	10.3058224052497	63096		26.36582392838	9.29019369880614	79433
26.377077575867	11.8585685801964	50119		26.271028803745	10.3058224052497	63096
26.6922715317201	13.9750847276137	39811		26.377077575867	11.8585685801964	50119
27.1814505230375	16.705360227097	31623		26.6922715317201	13.9750847276137	39811
27.8516521441797	20.1303537045741	25119		27.1814505230375	16.705360227097	31623
28.7761283966121	24.40156540947	19953		27.8516521441797	20.1303537045741	25119
29.9594373002471	29.6412350147303	15849		28.7761283966121	24.40156540947	19953
				29.9594373002471	29.6412350147303	15849

Figura 4.4: Modificación del archivo de datos

En la interfaz del programa “EIS Spectrum Analyser” se da un clic en la opción “Open data file” y se selecciona el archivo de datos con las modificaciones ya mencionadas. Luego se da un clic en la opción “Library of models” y se selecciona el circuito correspondiente al de la figura 1.3, posteriormente se da un clic en “Send to EC panel”. También se selecciona el algoritmo a utilizar para realizar el ajuste, en este caso se utiliza el algoritmo “Powel”. Si todos los pasos se realizaron correctamente se podrá observar una interfaz como la de la figura 4.5.

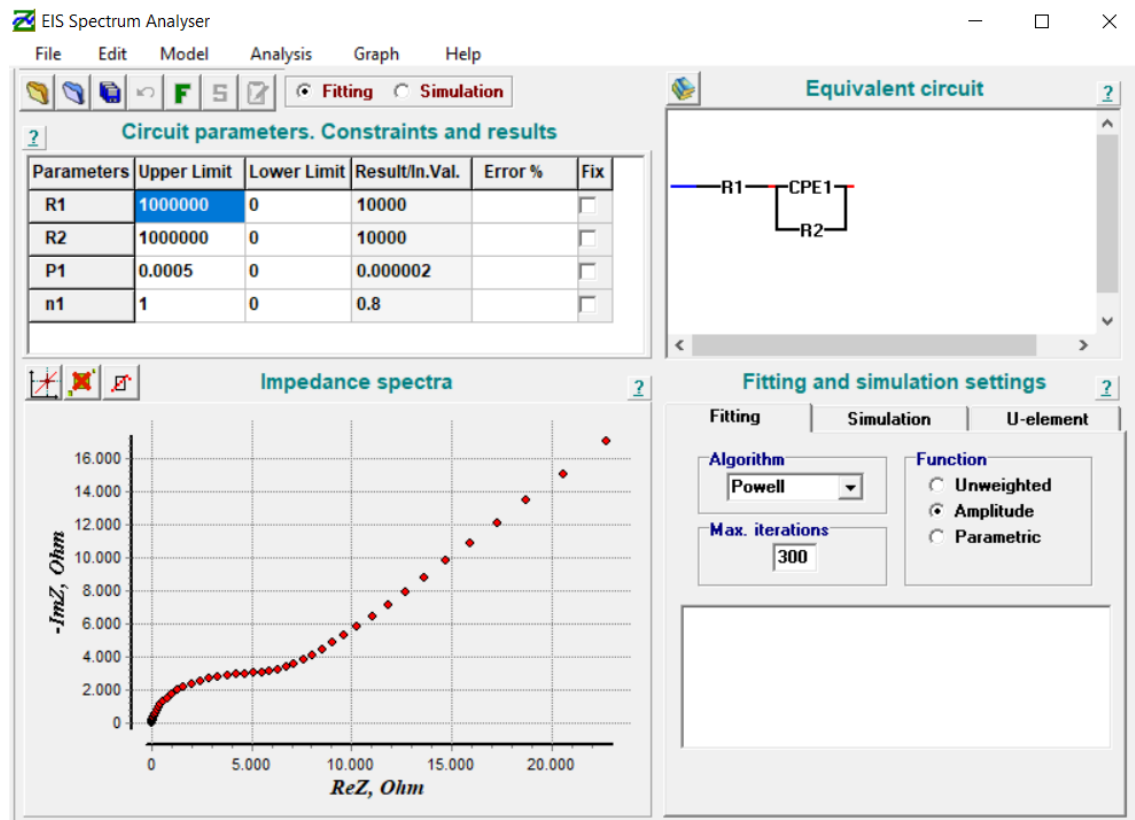


Figura 4.5: Interfaz de “EIS Spectrum Analyser” luego de cargar los datos y seleccionar el circuito

A continuación se selecciona la opción “Fragmentary analysis” y se restringen el análisis a aquellos datos que forman una sección circular utilizando los controles que se habilitan en la parte inferior del gráfico del espectro de impedancia (ver figura 4.6). Se ejecuta el ajuste presionando la opción “Fit model”. Luego se vuelve a restringir los datos y ejecutar el ajuste hasta tener un error aceptable en los parámetros. En este caso se considera un error máximo de 5% en cada parámetro. Finalmente se registran los valores de los parámetros para su uso posterior. En la figura 4.6 se observa la interfaz con los parámetros finales que se registran.

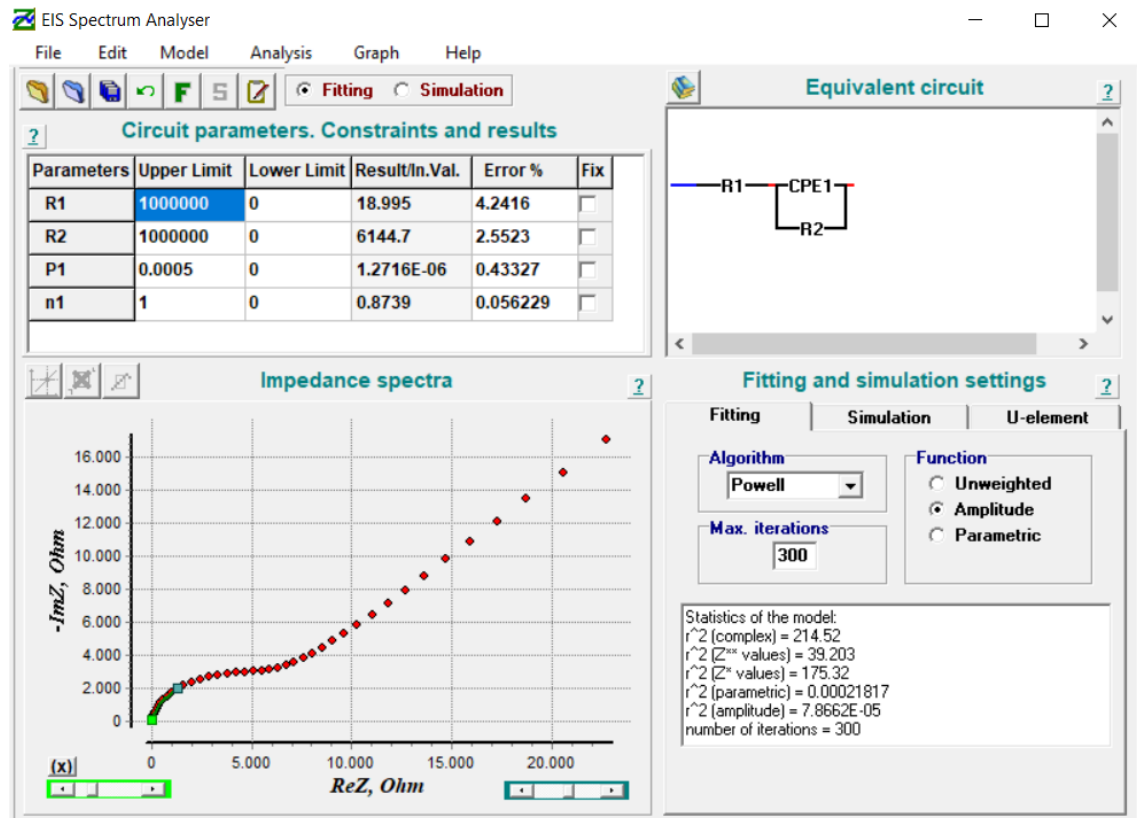


Figura 4.6: Interfaz de “EIS Spectrum Analyser” al finalizar el proceso de ajuste de datos

### III. Datos de voltametría cíclica

En este anexo se presentan los datos obtenidos a partir de los experimentos de voltametría cíclica realizados. En total se tiene seis tablas de datos correspondientes a los seis electrodos estudiados (tres electrodos depositados con TiO<sub>2</sub>-NPs y tres electrodos depositados con TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs).

Electrodo depositado con TiO <sub>2</sub> -NPs #1						
Scan Rate (V/s)	Pico anódico		Pico catódico		$\Delta E_p$ (mV)	$\Psi$
	$E_p$ (mV)	$I_p$ ( $\mu$ A)	$E_p$ (mV)	$I_p$ ( $\mu$ A)		
0.01	308.2	4.370	226.8	5.152	81.4	1.193
0.02	311.8	5.865	222.5	6.909	89.3	0.852
0.03	314.5	6.912	221.7	8.178	92.8	0.751
0.04	318.1	7.702	219.8	9.284	98.3	0.629
0.05	321.2	8.395	216.4	10.090	104.8	0.523
0.06	320.9	8.945	218.1	10.910	102.8	0.552
0.07	324.1	9.462	214.2	11.620	109.9	0.458
0.08	325.0	9.949	211.5	12.290	113.5	0.420
0.09	326.9	10.390	210.2	12.860	116.7	0.390
0.10	327.4	10.760	212.2	13.390	115.2	0.404
0.11	328.5	11.050	210.1	14.040	118.4	0.375
0.12	329.3	11.390	209.8	14.480	119.5	0.366
0.13	328.2	11.680	205.1	15.020	123.1	0.339
0.14	329.3	11.930	206.9	15.180	122.4	0.344

Electrodo depositado con TiO <sub>2</sub> -NPs #2						
Scan Rate (V/s)	Pico anódico		Pico catódico		$\Delta E_p$ (mV)	$\Psi$
	$E_p$ (mV)	$I_p$ ( $\mu$ A)	$E_p$ (mV)	$I_p$ ( $\mu$ A)		
0.01	313.8	4.359	238.4	4.994	75.4	1.669
0.02	314.4	5.957	233.1	6.721	81.3	1.199
0.03	318	7.041	230.9	8.05	87.1	0.928
0.04	319.2	7.997	231.2	9.114	88	0.895
0.05	322	8.733	229.6	10.03	92.4	0.762
0.06	322.7	9.406	226.6	10.85	96.1	0.674
0.07	323.4	9.995	226.5	11.58	96.9	0.657
0.08	323.9	10.48	222.8	12.31	101.1	0.580
0.09	327.1	11.01	226	12.96	101.1	0.580
0.10	324.2	11.28	223.2	13.52	101	0.581
0.11	326.8	11.88	225.5	14.11	101.3	0.576
0.12	327.1	12.24	218.7	14.61	108.4	0.476
0.13	328.3	12.58	221	15.12	107.3	0.490
0.14	330.9	12.97	220.5	15.61	110.4	0.453

Electrodo depositado con TiO <sub>2</sub> -NPs #3						
Scan Rate (V/s)	Pico anódico		Pico catódico		$\Delta E_p$ (mV)	$\Psi$
	$E_p$ (mV)	$I_p$ ( $\mu$ A)	$E_p$ (mV)	$I_p$ ( $\mu$ A)		
0.01	319.9	4.093	231.2	4.741	88.7	0.871
0.02	323	5.548	229	6.451	94	0.721
0.03	326.2	6.504	224.7	7.603	101.5	0.573
0.04	327.5	7.319	221.6	8.623	105.9	0.508
0.05	330.9	7.97	221.9	9.468	109	0.469
0.06	333	8.491	217.4	10.17	115.6	0.400
0.07	336.4	9.035	218	10.82	118.4	0.375
0.08	336.6	9.454	216.2	11.48	120.4	0.359
0.09	338.5	9.83	215.6	12.07	122.9	0.340
0.1	337.4	10.21	214.8	12.58	122.6	0.343
0.11	342.7	10.54	211.3	13.1	131.4	0.286
0.12	342.6	10.82	211	13.51	131.6	0.285
0.13	341.4	11.07	209.6	13.95	131.8	0.284
0.14	345.3	11.32	210.5	14.38	134.8	0.268

Electrodo depositado con TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs #1						
Scan Rate (V/s)	Pico anódico		Pico catódico		$\Delta E_p$ (mV)	$\Psi$
	$E_p$ (mV)	$I_p$ ( $\mu$ A)	$E_p$ (mV)	$I_p$ ( $\mu$ A)		
0.01	308.3	4.827	248.0	5.279	60.3	20.007
0.02	310.2	6.773	248.2	7.237	62.0	9.233
0.03	309.6	8.212	247.0	8.728	62.6	7.747
0.04	309.5	9.407	245.3	9.959	64.2	5.405
0.05	310.9	10.430	246.1	11.030	64.8	4.850
0.06	308.8	11.340	245.4	12.000	63.4	6.371
0.07	309.6	12.180	246.7	12.910	62.9	7.168
0.08	313.1	12.880	244.5	13.730	68.6	2.917
0.09	311.8	13.560	243.3	14.510	68.5	2.948
0.10	312.7	14.400	244.1	15.210	68.6	2.917
0.11	312.0	14.890	244.6	15.950	67.4	3.342
0.12	311.2	15.640	243.1	16.640	68.1	3.080
0.13	311.6	16.160	242.0	17.210	69.6	2.634
0.14	313.4	16.780	243.3	17.840	70.1	2.512

Electrodo depositado con TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs #2						
Scan Rate (V/s)	Pico anódico		Pico catódico		$\Delta E_p$ (mV)	$\Psi$
	$E_p$ (mV)	$I_p$ ( $\mu$ A)	$E_p$ (mV)	$I_p$ ( $\mu$ A)		
0.01	307.6	4.857	247.9	5.296	59.7	33.787
0.02	310.1	6.835	250.2	7.284	59.9	27.487
0.03	308.8	8.332	248.0	8.805	60.8	14.914
0.04	308.2	9.539	248.0	10.070	60.2	21.469
0.05	310.7	10.620	248.5	11.180	62.2	8.679
0.06	308.0	11.470	247.8	12.210	60.2	21.469
0.07	307.6	12.310	248.9	13.070	58.7	-240.729
0.08	309.0	13.200	247.8	13.930	61.2	12.383
0.09	308.3	13.950	245.0	14.730	63.3	6.516
0.10	310.1	14.710	247.3	15.490	62.8	7.351
0.11	311.4	15.320	245.5	16.190	65.9	4.077
0.12	308.3	15.830	245.5	16.860	62.8	7.351
0.13	309.7	16.640	244.0	17.470	65.7	4.199
0.14	310.7	17.170	246.3	18.150	64.4	5.206



El dato de la séptima fila (correspondiente al scan rate de 0.07 V/s) de la tabla anterior no se toma en cuenta para el análisis subsecuente pues es un dato inusitado.

Electrodo depositado con TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs #3						
Scan Rate (V/s)	Pico anódico		Pico catódico		$\Delta E_p$ (mV)	$\Psi$
	$E_p$ (mV)	$I_p$ ( $\mu$ A)	$E_p$ (mV)	$I_p$ ( $\mu$ A)		
0.01	308.4	4.582	247.7	5.056	60.7	15.716
0.02	309.2	6.469	247.0	6.950	62.2	8.679
0.03	309.7	7.835	244.9	8.397	64.8	4.850
0.04	311.7	9.008	245.0	9.586	66.7	3.650
0.05	310.1	9.982	244.4	10.630	65.7	4.199
0.06	311.0	10.920	244.9	11.580	66.1	3.961
0.07	313.6	11.740	246.7	12.420	66.9	3.557
0.08	309.4	12.460	242.7	13.160	66.7	3.650
0.09	311.9	13.180	244.8	14.000	67.1	3.468
0.10	312.8	13.810	244.5	14.680	68.3	3.013
0.11	311.3	14.470	242.8	15.340	68.5	2.948
0.12	315.0	15.010	240.8	15.600	74.2	1.809
0.13	314.4	15.580	244.3	16.590	70.1	2.512
0.14	312.6	16.160	243.4	17.320	69.2	2.741

## IV. Datos de impedancia electroquímica

En este anexo se presentan los datos obtenidos a partir de los experimentos de impedancia electroquímica realizados. En total se tiene seis tablas de datos correspondientes a los seis electrodos estudiados (tres electrodos depositados con TiO<sub>2</sub>-NPs y tres electrodos depositados con TiO<sub>2</sub>-NPs/GQDs).

Electrodo depositado con TiO <sub>2</sub> -NPs #1					
V (V)	Y <sub>o</sub> (μS · s <sup>n</sup> )	n	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sup>-2</sup> (μF <sup>-2</sup> )
0.00	1.9257	0.8466	22.796	413.340	10.221
0.01	1.8572	0.8487	22.688	374.500	10.515
0.02	1.8125	0.8503	22.654	345.980	10.678
0.03	1.7798	0.8513	22.660	311.400	10.816
0.04	1.7530	0.8522	22.737	276.390	10.924
0.05	1.7328	0.8527	22.644	240.940	11.094
0.06	1.7087	0.8535	22.878	203.710	11.160
0.07	1.6839	0.8544	22.816	163.990	11.279
0.08	1.6562	0.8554	22.980	125.240	11.363
0.09	1.6388	0.8558	23.321	98.809	11.484
0.10	1.6182	0.8565	22.610	76.486	11.715
0.11	1.5935	0.8576	22.317	58.299	11.829
0.12	1.5431	0.8604	22.116	41.237	11.822
0.13	1.5301	0.8603	21.663	35.445	12.165
0.14	1.4644	0.8640	21.325	25.978	12.209
0.15	1.4201	0.8664	20.765	19.649	12.375
0.16	1.4054	0.8670	20.389	16.225	12.555
0.17	1.3888	0.8676	20.291	12.873	12.685
0.18	1.3992	0.8664	20.475	10.375	12.862
0.19	1.3655	0.8682	21.003	8.192	12.843
0.20	1.3480	0.8689	20.141	6.553	13.158

Electrodo depositado con TiO <sub>2</sub> -NPs #2					
V (V)	Y <sub>o</sub> (μS · s <sup>n</sup> )	n	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sup>-2</sup> (μF <sup>-2</sup> )
0.00	1.8310	0.8522	26.438	310.870	9.352
0.01	1.7287	0.8577	29.618	269.410	8.890
0.02	1.6861	0.8591	29.490	258.250	9.068
0.03	1.6609	0.8596	28.817	240.030	9.341
0.04	1.6450	0.8595	27.756	228.060	9.707
0.05	1.6404	0.8582	25.527	216.470	10.388
0.06	1.6325	0.8576	24.565	197.830	10.841
0.07	1.6294	0.8567	23.820	186.190	11.275
0.08	1.6118	0.8570	23.714	161.210	11.467
0.09	1.5806	0.8584	23.886	131.310	11.537
0.10	1.5726	0.8579	23.192	112.020	11.947
0.11	1.5337	0.8600	23.556	84.169	11.887
0.12	1.5115	0.8606	23.195	65.578	12.152
0.13	1.4665	0.8631	23.426	47.297	12.133
0.14	1.4392	0.8641	23.042	35.825	12.386
0.15	1.4137	0.8651	22.834	27.297	12.583
0.16	1.3517	0.8694	23.560	19.683	12.300
0.17	1.3474	0.8689	23.147	15.572	12.610
0.18	1.3432	0.8687	23.241	12.185	12.774
0.19	1.3348	0.8685	22.694	9.431	13.117
0.20	1.3440	0.8673	22.671	7.455	13.349

Electrodo depositado con TiO <sub>2</sub> -NPs #3					
V (V)	Y <sub>o</sub> (μS · s <sup>n</sup> )	n	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sup>-2</sup> (μF <sup>-2</sup> )
0.00	1.9030	0.8471	29.535	206.090	9.445
0.01	1.8075	0.8500	28.969	195.140	9.932
0.02	1.7872	0.8496	27.050	192.470	10.548
0.03	1.7647	0.8501	26.229	180.280	10.862
0.04	1.7540	0.8499	24.966	168.870	11.253
0.05	1.7397	0.8503	24.451	155.490	11.444
0.06	1.7401	0.8492	23.073	147.490	12.020
0.07	1.7484	0.8477	21.902	137.670	12.639
0.08	1.7396	0.8478	21.857	120.880	12.778
0.09	1.7845	0.8460	21.660	107.130	12.707
0.10	1.7545	0.8467	21.431	89.938	13.006
0.11	1.7179	0.8482	21.650	71.485	13.037
0.12	1.7002	0.8485	21.218	57.148	13.342
0.13	1.6710	0.8497	21.299	43.967	13.426
0.14	1.6443	0.8506	21.113	33.572	13.624
0.15	1.6378	0.8501	20.555	26.289	14.093
0.16	1.5806	0.8533	21.087	19.237	13.854
0.17	1.5485	0.8548	21.659	14.681	13.808
0.18	1.5583	0.8534	21.479	11.522	14.209
0.19	1.4906	0.8574	22.182	8.639	13.949
0.20	1.5037	0.8556	21.898	6.888	14.418

Electrodo depositado con TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs #1					
V (V)	Y <sub>o</sub> (μS · s <sup>n</sup> )	n	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sup>-2</sup> (μF <sup>-2</sup> )
0.00	2.3935	0.8864	32.257	175.940	1.976
0.01	2.3247	0.8878	31.765	173.540	2.049
0.02	2.2806	0.8893	32.180	165.500	2.056
0.03	2.2505	0.8902	32.252	159.670	2.072
0.04	2.2340	0.8904	31.919	155.430	2.105
0.05	2.2226	0.8902	31.528	150.510	2.143
0.06	2.2190	0.8896	30.840	146.340	2.195
0.07	2.2231	0.8885	30.011	141.290	2.263
0.08	2.2339	0.8870	29.405	134.160	2.329
0.09	2.2628	0.8845	28.408	127.150	2.429
0.10	2.2936	0.8819	27.437	114.800	2.537
0.11	2.3333	0.8789	26.734	97.745	2.650
0.12	2.3913	0.8750	26.107	80.396	2.778
0.13	2.4326	0.8722	25.604	57.244	2.887
0.14	2.4499	0.8704	25.260	34.946	2.986
0.15	2.3530	0.8739	25.648	15.621	2.985
0.16	2.2989	0.8753	25.757	9.325	3.031
0.17	2.2655	0.8759	25.625	6.209	3.097
0.18	2.3068	0.8726	25.054	4.497	3.249
0.19	2.2101	0.8765	25.631	3.035	3.225
0.20	2.1330	0.8796	26.250	2.155	3.215

Electrodo depositado con TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs #2					
V (V)	Y <sub>0</sub> (μS · s <sup>n</sup> )	n	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sup>-2</sup> (μF <sup>-2</sup> )
0.00	2.3964	0.8858	30.900	135.410	2.021
0.01	2.3359	0.8872	30.572	136.280	2.079
0.02	2.3225	0.8865	29.309	139.910	2.162
0.03	2.2958	0.8872	29.164	136.440	2.186
0.04	2.2650	0.8883	29.509	129.280	2.186
0.05	2.2646	0.8875	28.651	130.660	2.247
0.06	2.2529	0.8876	28.332	124.960	2.277
0.07	2.2470	0.8871	28.222	117.910	2.317
0.08	2.2611	0.8855	27.405	115.210	2.395
0.09	2.2709	0.8843	27.084	105.820	2.451
0.10	2.2814	0.8832	26.985	91.878	2.498
0.11	2.3455	0.8790	25.744	84.458	2.639
0.12	2.4121	0.8747	25.180	70.976	2.773
0.13	2.4688	0.8715	24.952	52.978	2.866
0.14	2.4810	0.8702	25.030	31.215	2.920
0.15	2.4769	0.8695	24.872	16.600	2.991
0.16	2.5740	0.8641	23.894	11.196	3.190
0.17	2.6232	0.8609	23.128	6.964	3.352
0.18	2.3426	0.8727	24.750	3.443	3.144
0.19	2.3272	0.8728	24.873	2.449	3.181
0.20	2.2323	0.8767	25.478	1.699	3.155

Electrodo depositado con TiO <sub>2</sub> -NPs/GQDs #3					
V (V)	Y <sub>o</sub> (μS · s <sup>n</sup> )	n	R <sub>1</sub> (Ω)	R <sub>2</sub> (kΩ)	C <sup>-2</sup> (μF <sup>-2</sup> )
0.00	2.0167	0.8840	33.288	136.780	3.060
0.01	1.9923	0.8837	32.004	143.510	3.206
0.02	1.9506	0.8853	32.023	137.680	3.228
0.03	1.9298	0.8860	31.549	133.660	3.268
0.04	1.9016	0.8874	32.126	125.490	3.248
0.05	1.9134	0.8858	31.234	128.090	3.356
0.06	1.8802	0.8874	32.091	116.100	3.326
0.07	1.8924	0.8858	31.455	113.620	3.431
0.08	1.8994	0.8847	30.627	106.320	3.522
0.09	1.9331	0.8815	29.821	101.880	3.696
0.10	1.9646	0.8788	29.352	92.485	3.826
0.11	2.0048	0.8756	29.200	79.354	3.966
0.12	2.0426	0.8730	29.304	63.031	4.063
0.13	2.0831	0.8699	28.575	44.446	4.230
0.14	2.1744	0.8637	26.323	31.057	4.620
0.15	2.3145	0.8549	23.025	21.569	5.273
0.16	2.2554	0.8579	26.145	11.729	4.951
0.17	2.2386	0.8580	26.459	7.057	5.009
0.18	2.4166	0.8480	23.774	4.998	5.678
0.19	2.1321	0.8624	27.415	2.950	4.956
0.20	2.1985	0.8582	26.523	2.136	5.215

---

## Referencias bibliográficas

---

- [1] R. F. Gibson, "A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures," 11 2010.
- [2] A. Bokare, S. Chinnusamy, and F. Erogbogbo, "TiO<sub>2</sub>-graphene quantum dots nanocomposites for photocatalysis in energy and biomedical applications," *Catalysts*, vol. 11, p. 319, 2 2021.
- [3] I. Ali, M. Suhail, Z. A. Allothman, and A. Alwarthan, "Recent advances in syntheses, properties and applications of TiO<sub>2</sub> nanostructures," 2018.
- [4] R. Giovannetti, E. Rommozzi, M. Zannotti, and C. A. D'Amato, "Recent advances in graphene based TiO<sub>2</sub> nanocomposites (gTiO<sub>2</sub>ns) for photocatalytic degradation of synthetic dyes," 10 2017.
- [5] H. Ahmad, S. K. Kamarudin, L. J. Minggu, and M. Kassim, "Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review," 2015.
- [6] M. Ge, J. Cai, J. Iocozzia, C. Cao, J. Huang, X. Zhang, J. Shen, S. Wang, S. Zhang, K. Q. Zhang, Y. Lai, and Z. Lin, "A review of TiO<sub>2</sub> nanostructured catalysts for sustainable H<sub>2</sub> generation," 3 2017.
- [7] J. Bai and B. Zhou, "Titanium dioxide nanomaterials for sensor applications," 10 2014.
- [8] I. Khan, K. Saeed, N. Ali, I. Khan, B. Zhang, and M. Sadiq, "Heterogeneous photodegradation of industrial dyes: An insight to different mechanisms and rate affecting parameters," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, 10 2020.



- [9] J. Luo, S. Zhang, M. Sun, L. Yang, S. Luo, and J. C. Crittenden, "A critical review on energy conversion and environmental remediation of photocatalysts with remodeling crystal lattice, surface, and interface," 9 2019.
- [10] Y. R. Kumar, K. Deshmukh, K. K. Sadasivuni, and S. K. K. Pasha, "Graphene quantum dot based materials for sensing, bio-imaging and energy storage applications: a review," *RSC Advances*, vol. 10, pp. 23861–23898, 6 2020.
- [11] S. Wang, I. S. Cole, and Q. Li, "Quantum-confined bandgap narrowing of tio<sub>2</sub> nanoparticles by graphene quantum dots for visible-light-driven applications," *Chem. Commun.*, vol. 52, pp. 9208–9211, 2016.
- [12] P. Makuła, M. Pacia, and W. Macyk, "How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on uv-vis spectra," *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 9, pp. 6814–6817, 2018.
- [13] N. Aristov and A. Habekost, "Cyclic voltammetry-a versatile electrochemical method investigating electron transfer processes," *World Journal of Chemical Education*, vol. 3, pp. 115–119, 2015.
- [14] B.-A. Mei, J. Lau, T. Lin, S. H. Tolbert, B. S. Dunn, and L. Pilon, "Physical interpretations of electrochemical impedance spectroscopy of redox active electrodes for electrical energy storage," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, pp. 24499–24511, 11 2018.
- [15] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods : fundamentals and applications*. JOHN WILEY SONS, INC, second ed., 12 2000.
- [16] 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, 4 2004.
- [17] S. P. Harrington and T. M. Devine, "Analysis of electrodes displaying frequency dispersion in mott-schottky tests," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 155, p. C381, 2008.

- [18] 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, 4 2007.
- [19] S. Karuppuchamy and J. M. Jeong, "Synthesis of nano-particles of tio<sub>2</sub> by simple aqueous route," *Journal of Oleo Science*, vol. 55, pp. 263–266, 2006.
- [20] C. F. Holder and R. E. Schaak, "Tutorial on powder x-ray diffraction for characterizing nanoscale materials," *ACS Nano*, vol. 13, pp. 7359–7365, 7 2019.
- [21] X. Hao, Z. Jin, J. Xu, S. Min, and G. Lu, "Functionalization of tio<sub>2</sub> with graphene quantum dots for efficient photocatalytic hydrogen evolution," *Superlattices and Microstructures*, vol. 94, pp. 237–244, 6 2016.
- [22] C. Punckt, M. A. Pope, and I. A. Aksay, "On the electrochemical response of porous functionalized graphene electrodes," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp. 16076–16086, 2013.
- [23] P. Atkins and J. D. Paula, *Atkins' physical chemistry*. England: Oxford University Press, eighth ed., 2006.
- [24] L. Andronic and A. Duta, "Tio<sub>2</sub> thin films for dyes photodegradation," *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 6294–6297, 6 2007.