

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
División de Estudios de Posgrado e Investigación

TESIS

**“ÓXIDO DE GRAFENO DOPADO CON ÓXIDOS METÁLICOS,
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN”**

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta

Luis Alejandro Macclesh del Pino Pérez

G-08071254

Director de tesis

Dr. Tomas Lozano Ramírez

Co-Director de tesis

Dr. José Aarón Melo Banda

Cd. Madero, Tamps.

Octubre de 2016



Cd. Madero, Tamps; a **10 de Octubre de 2016.**

OFICIO No.: U1.338/16
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. LUIS ALEJANDRO MACCLESH DEL PINO PÉREZ
NO. DE CONTROL G08071254
PRESENTE

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. TOMÁS LOZANO RAMÍREZ
SECRETARIO :	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
VOCAL :	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
SUPLENTE:	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
DIRECTOR DE TESIS :	DR. TOMÁS LOZANO RAMÍREZ
CO-DIRECTOR DE TESIS:	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"ÓXIDO DE GRAFENO DOPADO CON ÓXIDOS METÁLICOS, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN"

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"[®]

DRA. ADRIANA ISABEL REYES DE LA TORRE
JEFA DE LA DIVISIÓN



c.c.p.- Minuta
Archivo

AIRT 'RSR' jar



Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20. e-mail: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx



Contenido

Resumen	ix
Introducción	1
CAPÍTULO I	4
Grafito	6
Grafeno	9
Propiedades del grafeno	10
Obtención de grafeno a partir de la oxidación del grafito	13
Óxido de Zinc	14
Propiedades del Óxido de zinc	14
Propiedades electrónicas	15
Aplicación de las celdas solares	17
Dióxido de titanio	18
Propiedades del dióxido de titanio	18
Propiedades electrónicas	18
Óxido Cúprico	20
Propiedades del óxido cúprico	20
Propiedades electrónicas	21
CAPÍTULO II	24
2.1 Síntesis del óxido de grafeno a partir de grafito en polvo.	25
2.3 Espectroscopia Infrarroja a través de la transformada de Fourier	27
2.4 Espectroscopia de Raman	29
2.5 Difracción de rayos X	31
2.6 Espectroscopia Uv-vis.	33

2.8 Caracterización morfológica por medio de microscopia electrónica de barrido	36
CAPÍTULO III	38
3.1 Materiales sintetizados	38
3.2 ÓXIDO DE GRAFENO	40
3.2.1 Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier	41
3.2.2 Análisis estructural por medio de Difracción de rayos X.....	43
3.2.3 Espectroscopia de Raman.....	45
3.2.4 Espectroscopia Uv-visible.....	50
3.2.5 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)	52
3.3 ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO CON ZnO	54
3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X GO/ZnO.....	55
3.5 ESPECTROCOPIA DE RAMAN DE LA MUESTRA GO/ZnO.....	59
3.6 ESPECTROCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA Uv-vis GO/ZnO	62
3.7 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA POR SEM.....	64
3.8 ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO CON TiO ₂	65
3.9 DIFRACCIÓN DE RAYOS X GO/TiO ₂	66
3.10 ESPECTROCOPIA DE RAMAN DE LA MUESTRA GO/TiO ₂	70
3.11 ESPECTROCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA Uv-vis GO/TiO ₂	72
3.12 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA POR SEM.....	74
3.13 ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO CON CuO.....	75
3.14 DIFRACCIÓN DE RAYOS X GO/CuO	76
3.15 ESPECTROCOPIA DE RAMAN DE LA MUESTRA GO/CuO	79
3.16 ESPECTROCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA Uv-vis GO/CuO	81
3.17 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA POR SEM.....	82
4 CONCLUSIONES	83

Bibliografía..... 86

Índice de Tablas y figuras

Figura 1.1 Principio de operación de una celda solar.....	12
Figura 1.2 Estructura del grafito.....	16
Figura 1.3: Estructura del grafito: a) apilamiento tipo Bernal o ABA; b-c) apilamiento ABC o romboédrico	17
Figura 1.4: Plano de las hojas de grafeno.....	18
Figura 1.5: Hoja de grafeno, modelo molecular.....	19
Figura 1.6: Cono de Dirac.....	19
Figura 1.7: Oxidación del grafito.....	21
Figura 1.8: Estructura cristalina (a) Hexagonal wurtzita, (b) celda unidad y (c) coordinación tetraédrica del ZnO.....	23
Figura 1.9: Fenómeno Excitón.....	25
Figura 1.10: Experimento de Gerischer.....	27
Figura 1.11: Celda solar.....	27
Figura 1.12: Celdas primitivas de a) Rutilo, b) Anatasa y c) brookita (celdas tetragonal simple, tetragonal centrada en el cuerpo y ortorrómbico).....	28
Figura 1.13: Esquema de los mecanismos producidos en el par electrón-hueco.....	29
Figura 1.4: Estructura cristalina del óxido cúprico	30
Figura 1.15: Zona Brillouin del cobre.....	31
Figura 1.16: Superficie de Fermi del cobre.....	32
Figura 1.17: Espacio real del plano del CuO, Zona de Brillouin y superficie de Fermi para el modelo del Spin-Fermion. a) Orbitales en el plano del CuO., b) Zona de Brillouin para el enrejillado cuadrado del Cu con átomos de oxígeno en su estructura, c) Zona de Brillouin del modelo del CuO mostrando los ángulos δ entre las velocidades de Fermi V_1 y V_2	33
Figura 2.1: Proceso de síntesis del óxido de grafeno.....	36
Figura 2.2: Espectro FTIR de Grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.....	37
Figura 2.3: Espectrómetro Spectrum 100.....	38
Figura 2.4: Espectros Raman de grafito (rojo), grafito tratado con plasma (azul) y óxido de grafeno (verde). En recuadros se muestra la aplicación de las banas D y G.....	40
Figura 2.5 Espectrómetro Raman.....	41

Figura 2.6 Figura 2.6: Difractograma de grafito y GO.....	41
Figura 2.7: Representación de la distancia interplanar en el grafito a) y el óxido de grafito b)	42
Figura 2.8: Difractómetro de rayos X Foto.....	43
Figura 2.9: Espectro Uv-vis de a) GO, b) óxido de grafeno reducido, c) GO químicamente modificado con Boro Hidruro de sodio, d) GO químicamente modificado con ácido ascórbico e) óxido de grafeno térmicamente reducido.....	44
Figura 2.10: Espectrofotometro Uv-vis.....	45
Figura 2.11: Espectro Kubelka-Munk y estimación del bangap del sistema TiO/rGO.....	46
2.12 Espectrofotometro de reflectancia difusa.....	47
Figura 2.13: Micrografias de SEM de a) GO y b) rGO.....	50
Figura 2.14 Equipo SEM.....	51
Figura 3.1: Dopaje del óxido de grafeno.....	52
Figura 3.2: Espectro de infrarrojo del GO.....	53
Figura 3.3: Estructura de Hofmann del GO.....	54
Figura 3.4: Difractograma de óxido de grafeno.....	55
Figura 3.5: Ilustración del arreglo tridimensional.....	56
Figura 3.6: Espectro Raman del GO.....	57
Figura 3.7: Movimiento atómico de carbonos en el mismo plano correspondiente a la rama E_{2g} activa en Raman.....	58
Figura 3.9: Representación del fenómeno de dispersión Raman doble resonante (DRRS) a) origen de banda D, b) Origen de banda D'.....	59
Figura 3.10: Representación del fenómeno de dispersión Raman doble resonante (DRRS) a) origen de banda 2D, b) Origen de banda 2D'.....	60
Figura 3.11: Ajuste espectro de Raman región bandas Dy G.....	61
Figura 3.12: Espectro Uv-vis del óxido de grafeno.....	62
Figura 3.13: Esquema de transiciones electrónicas.....	63
Figura 3.15: Análisis composicional por EDS del óxido de grafeno.....	64

Figura 3.16: Patrones de difracción a) ZnO, b) GO e c) GO/ZnO.....	66
Figura 3.17: Estructura cristalina del ZnO.....	67
Figura 3.18: Superficie de Fermi del ZnO.....	67
Figura 3.19: Patrones de difracción de ZnO ₂	68
Figura 3.20: Representación estructural GO/ZnO.....	68
Figura 3.21: Espectros de Raman de GO/ZnO.....	69
Figura 3.22: Espectros de Raman de ZnO.....	70
Figura 3.23: Espectro Kubelka-Munk y estimación del E _g en los sistemas rGO/ZnO.....	71
Figura 3.24: a) rGO/ZnO a 20 μm, b) rGO/ZnO 10 μm y c) 1 μm.....	74
Figura 3.25: Patrones de difracción de a) GO, b) TiO ₂ DEGUSSA P25 y c) rGO/TiO ₂	75
Figura 3.26: Celdas unitarias de a) Rutilo y b) Anatasa.....	77
Figura 3.27: Superficie de Fermi del Titanio.....	77
Figura 3.28: Representación estructural del rGO/TiO ₂	78
Figura 3.29: Desplazamiento Raman de las especies rGO/TiO ₂ a)1:0.5, b) 1:1 y c) 1:1.5...79	79
Figura 3.30: Desplazamiento Raman del DEGUSSA-P25.....	80
Figura 3.31: Espectro Kubelka-Munk y estimación del E _g en los sistemas rGO/TiO ₂	81
Figura 3.32: Micrografía SEM de rGO/TiO ₂ a) 20 μm, b) 10 μm y c) 1 μm.....	83
Figura 3.33: Patrones de difracción de las especies, a) GO, b) CuO y c) rGO/CuO.....	85
Figura 3.34: Estructura cristalina del CuO.....	87
Figura 3.35: Superficie de Fermi CuO.....	87
Figura 3.36: Desplazamientos de Raman rGO/CuO.....	88
Figura 3.37: Desplazamientos de Raman CuO.....	89
Figura 3.38: Espectro Kubelka-Munk y estimación del E _g en los sistemas rGO/TiO ₂	90
Figura 3.39: Micrografía SEM de rGO/TiO ₂ a) 20 μm, b) 10 μm y c) 1 μm.....	91

Tabla 1.1 Diferentes hibridaciones del átomo de carbono	5
Tabla 1.2 Resistencia eléctrica y conductividad térmica del grafito en dirección a los planos “AB” y el plano “C”	9
Tabla 3.1: Descripción de los materiales dopados	39
Tabla 3.4: Análisis composicional de la lámina de óxido de grafeno por EDS	53
Tabla 3.5: Pesos de ZnO para el dopaje	54
Tabla 3.6: Patrones de DRX ZnO, GO/ZnO	56
Tabla 3.8 Propiedades ópticas	63
Tabla 3.8: Peso TiO ₂ para la síntesis	65
Tabla 3.9: Patrones de DRX GO/TiO ₂	67
Tabla 3.10 Desplazamientos Raman de las especies rGO/TiO ₂	71
Tabla 3.11 Propiedades ópticas	73
Tabla 3.12: Peso CuO para la síntesis	75
Tabla 3.13: Patrones de DRX GO/CuO.....	77

Resumen

Recientemente el campo de los nanomateriales ha evolucionado de manera rápida, abriéndose paso entre los materiales ya existentes, uno de los materiales que ha ganado importancia en los últimos años es el “grafeno”. Este material ha cobrado especial importancia debido al amplio espectro de aplicaciones a los que se puede ser aplicado. Una de las aplicaciones del “grafeno” es en la aplicación de las energías renovables. La energía solar es una de las energías que se han puesto a la mira para tratar de aprovechar al máximo posible toda la energía irradiada por el sol, para esto es necesario el desarrollo de nuevos materiales que sean sensibles a la luz visible del sol ya que de la luz solar que llega a la tierra casi un 90 % de esta es radiación en el rango visible, el uso de materiales fotosensibles a la luz visible en las celdas solares conllevaría a un mayor rendimiento. El uso de materiales a base de grafeno dopado con materiales fotosensibles brindaría un material con las propiedades electrónicas del grafeno aunado a la fotosensibilidad estaríamos hablando de que tendríamos un material idóneo para ser implementado en el desarrollo de celdas solares. En el presente proyecto de investigación, se funcionalizó por método químico óxidos metálicos con grafeno, óxidos metálicos fotosensibles fueron ZnO (óxido de zinc), CuO (óxido cúprico) y TiO₂ (Dióxido de titanio o titania) y cada uno posee un ancho de banda prohibida de 3.3 eVolts, 1.2 eVolts y 3.2 eVolts respectivamente. Se sintetizó el óxido de grafeno por el método Hummers, y el dopaje del grafeno con los óxidos metálicos se llevó a cabo durante la reducción del óxido de grafeno con las relaciones peso 1:0.5, 1:1, 1:1.5. El óxido de grafeno fue caracterizado por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier (FTIR) Espectroscopia de Raman, Microscopia electrónica de barrido (SEM), Espectroscopia Uv-vis. Los resultados de rayos X y Raman revelaron que efectivamente se había obtenido óxido de grafeno (GO) el precursor del grafeno, la espectroscopia de infrarrojo y Uv-vis demostró que el material tiende a una sola estructura química la cual carece de grupos hidroxilo, estructura similar a la propuesta por Hofmann, en la microscopia electrónica de barrido se puede observar las láminas del óxido de grafeno y sus pliegues. El óxido de grafeno dopado con los óxidos metálicos fue caracterizado por espectroscopia de Raman, difracción de rayos X, espectroscopia de reflectancia difusa Uv-vis, y microscopia electrónica de barrido (SEM): Los estudios de la espectroscopia de Raman demostró que efectivamente existe una

interacción grafeno-óxido metálico demostrado por la banda “G” además unos pequeños desplazamientos en las bandas pertenecientes a los óxidos metálicos como a la banda “D” del grafeno. Los difractogramas muestran que las estructuras cristalinas del DEGUSSA P25 presentan ligero estrés en sus cristalitas debido a la incorporación del grafeno, esto es la razón de los pequeños desplazamientos a diferentes ángulos además de la desaparición de un pico que pertenece a la fase rutilo. El material con ZnO sus patrones de difracción muestran que existe otra fase cristalina presente la cual fue identificada como ZnO_2 . Los patrones de difracción del CuO también se ven afectados existen ligeros corrimientos y reducción en la intensidad en uno de sus picos, esto infiere a que se tiene estrés en sus cristalitas por la presencia del grafeno, además de que sufre un ligero cambio en su estructura cristalina. Las señales pertenecientes al óxido de grafeno se ven claramente disminuidas y existen corrimientos esto es debido a la incorporación de los óxidos metálicos. La espectroscopia de reflectancia difusa brindó información importante respecto al ancho de banda prohibida y la fotosensibilidad de los materiales, con el apoyo de la ecuación de Kubelka-Munk se obtuvo el ancho de banda prohibida de los materiales. Siendo el grafeno con dióxido de titanio el que mejor resultados obtuvo, ya que es capaz de ser activado por la luz del sol, y por medio de la fotodegradación del azul de metileno el cual fue degradado totalmente esto comprobó que el material si es activado por la luz del sol, de la misma manera el grafeno con ZnO mostro buenos resultados respecto a su ancho de banda prohibida y fue capaz de una fotodegradación parcial del azul de metileno, siendo el grafeno con CuO el que menor resultado obtuvo, debido un ancho de banda prohibida superior al del CuO.

Abstract

Recently the field of nanomaterials has evolved quickly, making its way between the already existing materials, one of the materials that has gained prominence in recent years is "Graphene". This material has gained special importance due to the wide spectrum of applications to which it can be applied. One of the applications of "Graphene" is in the application of renewable energy. Solar energy is one of the powers which have been targeted to try to take advantage as much as possible all the energy radiated by the Sun, this requires the development of new materials that are sensitive to visible sun light from sunlight that reaches almost 90% of this land is radiation in the visible range the use of photosensitive materials to visible light in solar cells leads to increased performance. The use of materials based on Graphene doped with photochromic materials would provide a material with properties coupled with photosensitivity Graphene electronics would be talking about that we would have a suitable material to be implemented in the development of solar cells. In the present research project, is functionalized metal oxides with Graphene by chemical method, photosensitive metal oxides were ZnO (zinc oxide), CuO (cupric oxide) and TiO₂ (titania or titanium dioxide) and each has a width of band gap of 3.3 eVolts, 1.2 eVolts and 3.2 eVolts respectively. Graphene oxide was synthesized by the method of Hummers, and doping of Graphene with metallic oxides was carried out during the reduction of oxide Graphene with relations weight 1:0.5, 1:1, 1:1.5. Graphene oxide was characterized by the techniques of diffraction X-ray (XRD), infrared spectroscopy through the transformed of Fourier (FTIR) Raman Spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), spectroscopy Uvvis. The results of rays X and Raman revealed that effectively is had retrieved oxide of Graphene (GO) the precursor of the Graphene, the spectroscopy of infrared and Uv, vis showed that the material tends to a single structure chemical which lacks of group hydroxyl, structure similar to it proposed by Hofmann, in the microscopy electronic of sweep is can observe them sheets of the oxide of Graphene and their folds. Oxide Graphene doped with metal oxides was characterized by x ray diffraction, Raman Spectroscopy, diffuse reflectance Uvis spectroscopy, and scanning electron microscopy (SEM): Raman Spectroscopy studies showed that effectively interaction there is, demonstrated by the band 'G' metal graphene oxide also some small displacement in the bands belonging to metallic oxides as the band "D" of Graphene. The diffractogram

ms showed that the Crystal structures of the DEGUSSA P25 light stress in their crystallites due to the incorporation of Graphene, this is the reason for small displacements at different angles as well as the disappearance of a peak belonging to the rutile phase. Material with ZnO their diffraction patterns show that there is another present crystalline phase which was identified as ZnO₂. CuO diffraction patterns are also affected light landslides and reduction in the intensity in one of its peaks, this infers it has stress in their crystallites by the presence of Graphene, that suffers a slight change in its crystal structure. Belonging to graphene oxide signals are clearly diminished and there are landslides this is due to the incorporation of metallic oxides. The spectroscopy of reflectance diffuse transmission information important concerning the width of band prohibited and the photosensibilidad of them materials, with the support of the equation of Kubelka-Munk is obtained the bandgap of the materials. Being the Graphene with dioxide of titanium which best results obtained, since is capable of be activated by its light of the Sun, and by measured of the photodegradation of the blue of methylene which was gradient completely this found that the material if is activated by the light of the Sun, of the same way the Graphene with ZnO showed good results concerning its bandgap and was capable of a photodegradation partial of the blue of methylene, being the Graphene with CuO which lower result obtained, because exceeding of the CuO bandgap.

Agradecimientos

Quiero agradecer a Dios quien me ha guiado por esta vida, tu que le ordenaste al hombre creas cosas grandiosas y bellas, entrego mi trabajo a tu creación, ya que mi conocimiento no es más que un minúsculo, insignificante, ínfimo e imperceptible reflejo de tu Omnisapiencia. Agradezco a mis padres por todo el apoyo que me han brindado, sin duda los mejores seres humanos que podre conocer en este mundo, gracias a ellos he llegado hasta aquí, ustedes que me enseñaron a siempre luchar sin importar el reto, a tener una firme convicción, mirar siempre hacia adelante, una voluntad férrea, y sobre todo que me enseñaron algo que les agradezco mucho y que siempre lo hare, me enseñaron humildad. Agradezco a los doctores que siempre me guiaron y apoyaron, que tuvieron un momento para brindarme su valioso conocimiento y experiencia, que a pesar de su trabajo siempre me recibieron. A mis amigos y compañeros, que siempre me apoyaron y estuvieron a mi lado, para mí son un sinónimo de camaradería, lealtad y amistad. Al personal de la División de Estudios de Posgrado e Investigación del Tecnológico de ciudad de Madero, al Centro de Investigación en Química Aplicada y al Politécnico nacional quienes me brindaron su apoyo en múltiples caracterizaciones, y que sin ellos este trabajo no sería lo que es. Al Consejo Nacional para la Ciencia y la Tecnología gracias a su valioso apoyo económico, que sin él no hubiese podido desarrollar este proyecto.

Introducción

Las energías renovables son aquellas de fuentes inagotables como la energía solar, eólica, hidráulica entre otras, dichas energías han estado presente desde el principio de los tiempos, y a la cuales el hombre ha sacado provecho, se utilizó el agua para generar movimiento en un molino, el aire para mover los barcos, y el sol para secar salares. Con el paso del tiempo el uso de estas energías se ha ido modificando, y cada vez se busca aprovechar al máximo estas energías y una de ellas es la energía solar. Hace más de 100 años se ha utilizado industrialmente hidrocarburos, y no fue hasta recientemente que surgió la pregunta ¿de dónde proviene esta materia? Y más importante aún ¿de dónde obtuvo la energía que es capaz de generar?, cuando se descubrió que provenía de plantas y animales de la prehistoria, surgió otra pregunta que sería clave en el desarrollo de tecnologías para el aprovechamiento de la energía solar ¿Acaso una planta es capaz de poseer esta energía?

Obedeciendo al primer postulado de la termodinámica “Aunque la energía tome muchas formas, la cantidad total de energía es constante, y cuando la energía desaparece en una forma, aparece simultáneamente en otras formas ^[1] ” Fue un momento histórico para la humanidad cuando se comprendió que toda la energía que provenía del carbón era debido a la energía almacenada por plantas, y toda esa energía provenía del sol ^[2], o nos percatamos de que el sol era capaz de brindar cantidades imaginables de energía. Esto detonó un avance sin precedentes en el aprovechamiento de la energía solar, para su conversión en energía térmica y eléctrica, siendo esta última la que más interés ha ganado.

La crisis energética de la década del 70, propulsada por el aumento del precio del petróleo, fue la primera de las motivaciones para la investigación del aprovechamiento de la energía solar. Los países del Medio Oriente, específicamente los países árabes y los miembros de la OPEP, decidieron sancionar la intervención efectuada por Estados Unidos y Holanda en favor de Israel, nación con la que mantenían una pugna que se prolongaba por más de dos décadas, mediante la suspensión de las entregas de combustibles, al mismo tiempo que acordaron un alza que se materializó en que el precio del crudo se cuadruplicó entre septiembre y diciembre de 1973^[3].

Con el paso del tiempo se constató una caída del precio del petróleo y se abandonaron las investigaciones acerca de la energía solar, al menos en parte, los fondos destinados a investigación y desarrollo en dichas áreas y no fue sino hasta la década del 90 que retomaron popularidad debido al surgimiento de una nueva amenaza, ahora de carácter ambiental: el cambio climático.

Celdas solares

La conversión de la energía que transporta la radiación electromagnética proveniente del sol en energía eléctrica es un fenómeno físico conocido como efecto fotovoltaico. Las celdas solares son sin duda el más importante tipo de dispositivo para producir tal conversión y las que han tenido mayores progresos en su eficiencia. En palabras simples las celdas fotovoltaicas o solares, convierten la luz del sol directamente en electricidad por interacción de fotones y electrones dentro de un material semiconductor. El funcionamiento se basa en el paso de los electrones de los materiales semiconductores a un estado situado en la banda de conducción, por la energía obtenida en la absorción de fotones de la luz del sol [4].

Para entender la operación de una celda fotovoltaica, es necesario considerar la naturaleza del material y la naturaleza de la luz del sol. Las celdas solares están formadas por dos tipos de material, generalmente silicio tipo p y silicio tipo n. La luz de ciertas longitudes de onda puede ionizar los átomos en el silicio y el campo interno producido por la unión que separa algunas de las cargas positivas ("agujeros") de las cargas negativas (electrones) dentro del dispositivo fotovoltaico. Los agujeros se mueven hacia la capa positiva o capa de tipo p y los electrones hacia la negativa o capa tipo n como se observa en la figura 1.1.

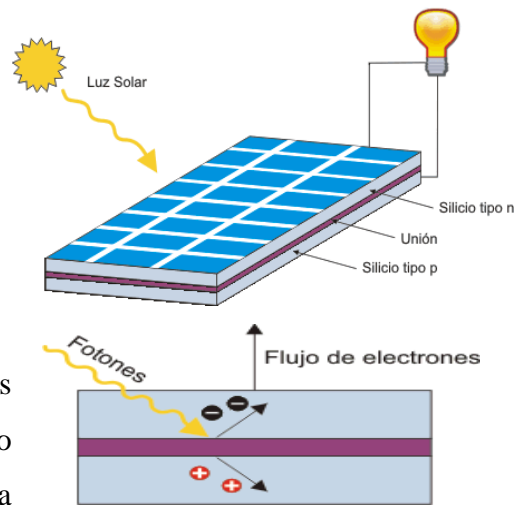


Figura 1.1 Principio de operación de una celda solar

Aunque estas cargas opuestas se atraen mutuamente, la mayoría de ellas solamente se pueden recombinar pasando a través de un circuito externo fuera del material debido a la barrera de energía potencial interno. Por lo tanto, si se hace un circuito se puede producir una corriente

a partir de las celdas iluminadas, puesto que los electrones libres tienen que pasar a través del circuito para recombinarse con los agujeros positivos ^[5-6].

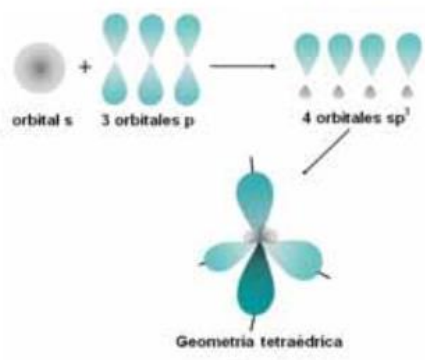
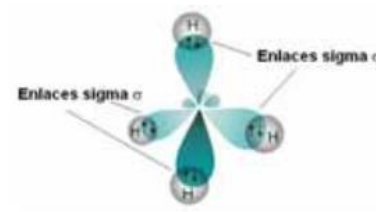
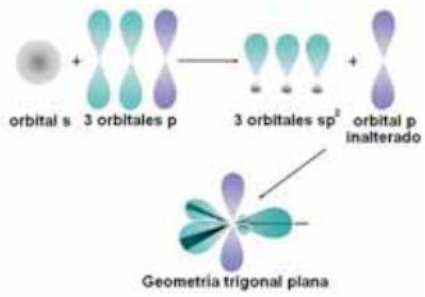
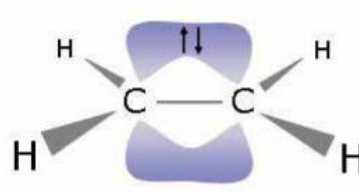
CAPÍTULO I

Carbono

Es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre^[7] y gracias a sus propiedades juega un papel muy importante, ya sea en sus formas cristalinas o amorfas^[8]. Una de sus peculiaridades es su capacidad de formar enlaces químicos. La configuración electrónica del átomo de carbono es $1s^2 2s^2 2p^2$ cuando este se encuentra en su estado fundamental de mínima energía (tabla 1). Debido a que solo los dos electrones que ocupan el orbital 2p están disponibles para formar enlaces esto mostraría que el carbono es divalente. Pero, debido a la diferencia de energía entre los orbitales 2s y 2p es muy pequeña, son posibles los distintos tipos de hibridación cuando se produce una interacción del átomo de carbono con otros elementos, debido a que la energía total al formarse los enlaces resulta menor que la del átomo de carbono aislado.

El proceso de hibridación inicia cuando uno de los electrones del orbital 2s resulta promocionado a un orbital 2p, de modo que el átomo de carbono se encuentra en un estado excitado previo a la hibridación (tabla 1.1). Al final se produce una mezcla de orbitales puros en un estado excitado formando orbitales híbridos equivalente. Dependiendo de la cantidad de orbitales que intervengan en el proceso de mezcla existen varios tipos de hibridación posibles, en los que los orbitales híbridos resultantes poseen orientaciones espaciales muy bien definidas, dando lugar a fuertes enlaces covalentes denominados σ ^[9]. La hibridación denominada sp^3 o tetragonal se forman cuatro orbitales híbridos orientados en el espacio formando un tetraedro para minimizar la repulsión (tabla 1.1). Esta hibridación es la base de la formación de compuestos alifáticos y de la estructura del diamante, una de las formas alotrópicas del carbono. La segunda forma de hibridación es conocida como sp^2 o trigonal, e involucra la formación de tres orbitales híbridos (tabla 1.1). Estos forman un plano con una separación angular de 120° entre sí, lo que da origen a estructuras en forma de panal de abeja característico de los materiales gráficos. El electrón p que permanece deslocalizado y sin hibridar, ocupa un orbital perpendicular al plano formado por los orbitales que están hibridados, y este permanece disponible para formar un enlace π con otros átomos. La hibridación sp^2 da lugar a la que se conoce como la estructura más estable del carbono a temperatura y presión ambiente, el grafito^[10].

Tabla 1.1 Diferentes hibridaciones del átomo de carbono

Configuración electrónica	Proceso de hibridación	Ejemplo
<p>Estado fundamental</p> $C \quad \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \hline 1s \quad 2s \quad 2p_x \quad 2p_y \quad 2p_z \end{array}$		
<p>Estado excitado</p> $C^* \quad \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \hline 1s \quad 2s \quad 2p_x \quad 2p_y \quad 2p_z \end{array}$		
<p>Hibridación sp^3</p> $C^* \quad \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \hline 1s \quad sp^3 \quad sp^3 \quad sp^3 \quad sp^3 \end{array}$	 <p>Diagram illustrating the sp^3 hybridization process. It shows one s orbital and three p orbitals combining to form four sp^3 hybrid orbitals. The resulting geometry is tetrahedral.</p>	<p>Metano</p>  <p>Diagram illustrating the structure of Methane (CH_4). The central carbon atom is bonded to four hydrogen atoms, forming four sigma bonds (σ).</p>
<p>Hibridación sp^2</p> $C^* \quad \begin{array}{c} \uparrow\downarrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \hline 1s \quad sp^2 \quad sp^2 \quad sp^2 \quad p \end{array}$	 <p>Diagram illustrating the sp^2 hybridization process. It shows one s orbital and two p orbitals combining to form three sp^2 hybrid orbitals and one unhybridized p orbital. The resulting geometry is trigonal planar.</p>	<p>Etileno</p>  <p>Diagram illustrating the structure of Ethylene (C_2H_4). The two carbon atoms are bonded to each other and to two hydrogen atoms each, forming sigma bonds (σ) and a pi bond (π).</p>

Grafito

La estructura, así como las propiedades del grafito es una consecuencia directa de la hibridación sp^2 del átomo de carbono. El grafito presenta una estructura laminar en la cual cada una de estas láminas es conocida como grafeno y están unidas por las fuerzas intermoleculares de Van der Waals (figura 1.2). Cuando se produce la hibridación sp^2 cada átomo de carbono se une a otros tres mediante fuertes enlaces covalentes (524 kJ/mol ^[9]) denominados enlace σ . Estos enlaces dan lugar a una red hexagonal plana de átomos de carbono con distancias entre primeros vecinos de 1.42 \AA . El orbital no hibridado p se superpone con los otros tres átomos vecinos, formándose una banda de orbitales π conocida como banda de valencia, así como una banda de conducción π^* .

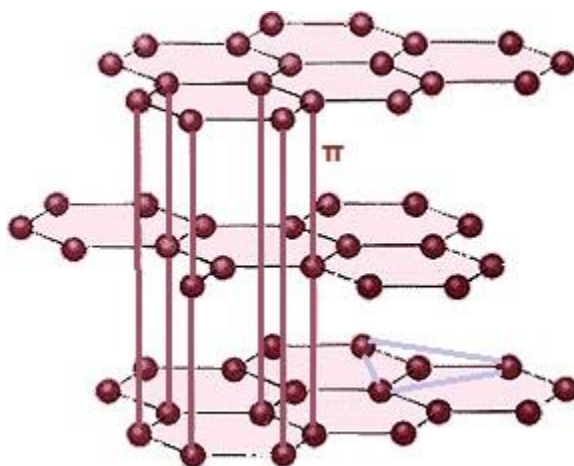


Figura 1.2 Estructura del grafito ^[12]

Las propiedades eléctricas de los materiales gráfiticos están en gran parte determinadas por los electrones deslocalizados del enlace π , los cuales poseen una excelente movilidad en direcciones paralelas al plano. Debido a que no posee un enlace químico en la dirección perpendicular al plano, las interacciones en esta dirección son débiles ^[9]. El grafito posee una estructura cristalina tridimensional compuesta de un apilamiento ordenado de planos de grafenos con una distancia basal de 3.35 \AA , además de apilamientos de tipo Bernal y romboédrico (figura 1.3), también se puede encontrar grafito en el que no es posible distinguir un orden de apilamiento ente planos adyacentes, conocido como grafito turbostático ^[13].

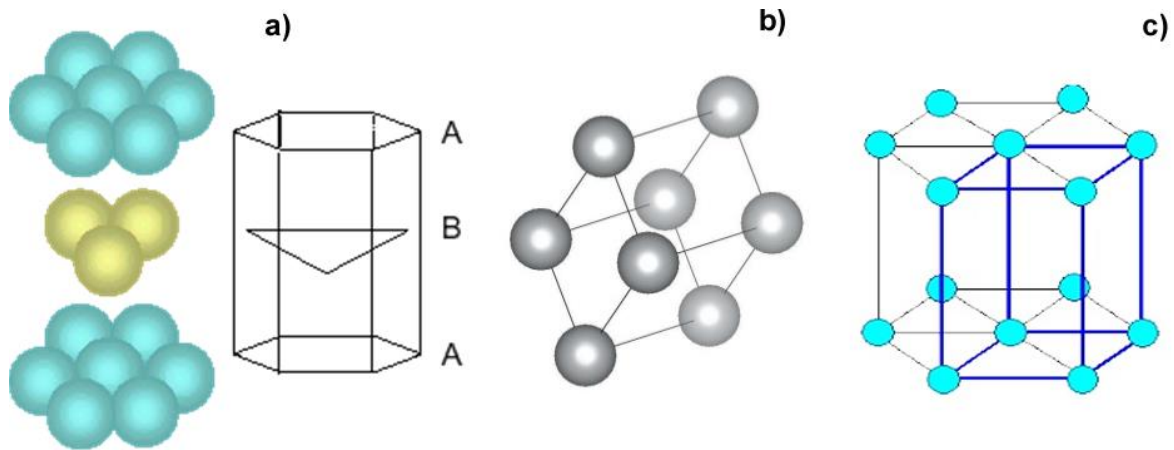


Figura 1.3: Estructura del grafito: a) apilamiento tipo Bernal o ABA; b-c) apilamiento ABC o romboédrico ^[14]

Si se continúa el proceso de apilamiento, existen dos posibilidades para la posición que pueda ocupar la tercera capa. Si etiquetamos las dos capas existentes como A y B, la nueva capa puede ser del tipo A, obteniéndose una secuencia ABA como se muestra en la figura 1.3 a), la otra posibilidad se da cuando la capa es desplazada (equivalentemente rotada 60° respecto a una de las capas anteriores con centro en uno de los átomos que no presentan vecino en la otra capa) formando un nuevo tipo de capa C, obteniéndose así una secuencia ABC figura 1.3 b-c) (nótese que debido a la simetría de la red, una cuarta capa rotada en un ángulo múltiplo de 60° sería equivalente a alguna de las capas ya existentes, de modo que no podría existir capa D). Estos dos tipos de secuencia dan origen a los apilamientos del grafito tipo Bernal (ABAB), el más común y estable, y el tipo romboédrico (ABCABC). Las propiedades de las estructuras cristalinas obtenidas mediante el apilamiento sucesivo de grafenos dependen en gran medida del número de capas, pudiendo distinguirse hasta tres tipos distintos de materiales pseudo-bidimensionales con propiedades diferenciadas: grafeno, grafeno bicapa y grafeno multicapa ^[15-16]. Mientras que en el grafeno la estructura electrónica presenta bandas lineales y ausencia de un ancho de banda prohibida entre la banda de valencia y la banda de conducción el grafeno bicapa las bandas son parabólicas y resulta posible la apertura de un ancho de banda prohibida mediante la aplicación de un campo eléctrico externo ^[17]. Al aumentar el número de capas la estructura se complica de manera sucesiva,

coexistiendo diferentes portadores de carga y dando lugar a la aparición de solapamientos finitos entre las bandas de conducción y valencia ^[18].

Cuando se alcanza el apilamiento de aproximadamente 10 capas, la inclusión de capas adicionales no modifica las propiedades de la estructura de un modo substancial. Es a partir de este momento cuando es denominado grafito, es decir una estructura cristalina tridimensional compuesta de un apilamiento ordenado de planos de grafeno con una distancia interplanar de 3.35 Å.

El grafito natural posee numerosas impurezas e imperfecciones, por lo que, a pesar de su abundancia en la tierra, para ciertas aplicaciones se hace imperioso la producción de grafito de origen sintético de mayor cristalinidad figura 1.4. Es posible obtener grafito de una gran perfección cristalina efectuando una pirolisis de hidrocarburos a elevadas temperaturas (>2000 °C), seguido de un tratamiento térmico de grafitización del carbono resultante, estas temperaturas superan los 2700 °C, y a presiones elevadas ^[19]. Al grafito obtenido de esta forma se le denomina grafito pirolítico altamente ordenado/orientado, conocido por sus siglas en inglés como HOPG (Highly Ordered/Oriented Pyrolytic Graphite). Existe también el denominado grafito de Kish que se obtiene de la cristalización del hierro fundido sobresaturado con carbono ^[20].

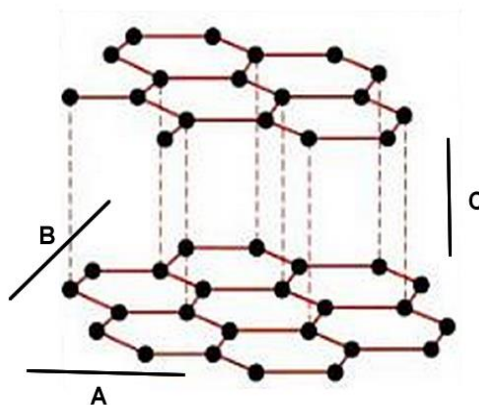


Figura 1.4: Plano de las hojas de grafeno ^[21]

Debido a su estructura electrónica, el grafito es un semimetal, con un ancho de banda prohibida nulo y una pequeña densidad de estados en el nivel de Fermi. De este modo, es un buen conductor eléctrico, gracias a la gran cantidad de electrones deslocalizados (electrones π) que existen entre las láminas. Estos electrones son libres para moverse a lo largo del plano basal pero no en la dirección perpendicular, debido a la relativamente elevada separación entre planos. Por esto el grafito puede ser considerado como un conductor a lo largo del

plano basal, mientras que en la dirección normal a éste la resistividad que presenta es típica de un material aislante véase tabla de propiedades. Las propiedades térmicas y acústicas también presentan un elevado grado de anisotropía, debido a que los fonones son capaces de

propagarse muy rápido en las direcciones paralelas al plano basal gracias a los fuertes enlaces covalentes. De este modo, en el plano “AB” el grafito puede considerarse como un buen conductor térmico, mientras que en la dirección “C” es considerado como un buen aislante térmico vea tabla de propiedades [9].

Tabla 1.2 Resistencia eléctrica y conductividad térmica del grafito en dirección a los planos “AB” y el plano “C”

	Resistividad $\Omega \cdot m$	Conductividad Térmica
Grafito Plano "AB"	$2.5-5.0 \times 10^{-6}$	$\sim 390 \text{ W/m.k}$
Grafito Plano "C"	3000×10^{-6}	$\sim 2 \text{ W/m.K}$

Grafeno

El grafeno es una lámina monoatómica plana de átomos de carbono unidos mediante enlaces covalentes sp^2 (monocapa de grafito). Ha sido empleado durante las últimas décadas como modelo teórico de estudio de diversos materiales grafiticos, permitiendo explicar muchas de sus propiedades. A pesar de esto, hasta el año 2004 no se creía posible su existencia como entidad aislada, ya que se suponía que los cristales estrictamente bidimensionales eran termodinámicamente inestables. Esta inestabilidad sería debida a una contribución divergente de las fluctuaciones térmicas en redes cristalinas de baja dimensionalidad que teóricamente produciría desplazamientos atómicos comparables a las distancias interatómicas a cualquier temperatura finita [16].

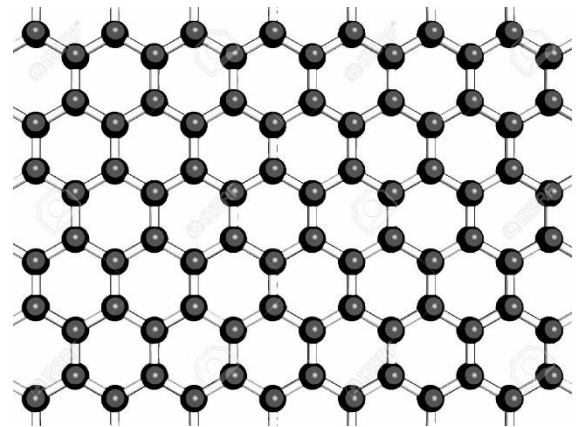


Figura 1.5: Hoja de grafeno, modelo molecular [22]

Numerosas pruebas experimentales apoyaban esta hipótesis, entre ellas el hallazgo de que la temperatura de fusión de láminas delgadas decrece rápidamente al disminuir su espesor, lo que provoca que el filme se vuelva inestable para grosores correspondientes a

aproximadamente una docena de monocapas ^[23 24]. Esto fuerza en general a los cristales bidimensionales a tomar una variedad de estructuras tridimensionales que le proporcionen estabilidad a costa de la pérdida de la bidimensionalidad. De esta manera, se suponía que el grafeno únicamente podía existir como constituyente básico de otros materiales grafiticos, aunque sin poseer una entidad real como objeto aislado.

Fue en el año 2004 que un grupo de científicos encabezados por A.K. Geim y K.S. Novoselov fueron capaces de obtener e identificar por vez primera láminas individuales de grafeno junto con otros cristales bidimensionales ^[25]. Partiendo de una pieza de HOPG, emplearon un procedimiento conocido como exfoliación micromecánica (*micromechanical cleavage*). Este método, que se basa en la relativa debilidad de la interacción entre las láminas de grafeno que conforman el grafito, consiste básicamente en la exfoliación repetida de la pieza de grafito empleando cinta adhesiva.

Existen varias hipótesis para tratar de explicar la imprevista estabilidad de estas láminas aisladas. Por un lado, las láminas provienen de una estructura tridimensional previa, lo cual, unido a sus pequeños tamaños laterales y a la fuerza de los enlaces covalentes entre los átomos de carbono, presumiblemente las hace resistentes a las fluctuaciones térmicas ^[26]. Por otro lado, las ondulaciones microscópicas que presentan las láminas podrían contribuir a su estabilidad, aparte de dar cuenta de algunas otras propiedades del grafeno ^[27].

Propiedades del grafeno

Debido a las insólitas propiedades físicas que ostenta, se considera al grafeno como un material excepcional tanto desde el punto de vista de la investigación en física fundamental, como desde el punto de vista de sus aplicaciones prácticas. Atendiendo a su estructura electrónica, el grafeno es un caso especial de semimetal: posee un ancho de banda prohibida cero como los metales, con la peculiaridad de que la densidad de estados en el nivel de Fermi es nula ^[28], como ocurre en los semiconductores ^[29]. Es por esto por lo que también se le puede considerar como un semiconductor de banda prohibida (*ancho de banda prohibida*) nula. Además, su estructura electrónica de bandas presenta una dispersión lineal respecto al momento para bajas energías, semejante a la que proporciona la ecuación de Dirac para fermiones de masa nula. Esto convierte al grafeno monocapa en un sistema bidimensional de

fermiones de Dirac de masa nula, algo de una importancia crucial a la hora de comprender sus inusuales propiedades electrónicas, como el efecto Hall cuántico (QHE) anómalo^[30].

Los electrones se encuentran en movimiento a través del potencial periódico de la red cristalina del grafeno, debido a esto pierden su masa efectiva como consecuencia de la simetría hexagonal del cristal. De esta manera, los portadores de carga en el grafeno son cuasipartículas sin masa que se mueven a una velocidad constante de 10^6 m/s 300 veces menor que la velocidad de la luz en el vacío, y cuyo comportamiento está regido por la ecuación relativista de Dirac y no por la de Schrödinger^[31].

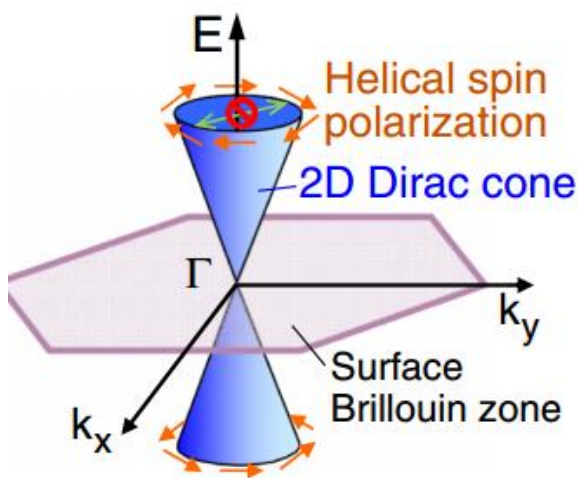


Figura 1.6: Cono de Dirac^[32]

Para entender mejor esto un fermión es una partícula subatómica (electrones, protones o neutrones) que posee un spin de $\frac{1}{2}$ entero y se rige por los principios estáticos que establecen que sólo una en un conjunto de partículas idénticas puede ocupar un estado cuántico particular a no ser que posea un spin distinto. Un spin es el momento angular intrínseco de una partícula subatómica (aquí nos referimos al electrón específicamente), es decir que aun que los electrones giren a la

misma velocidad de rotación, que vale $\frac{1}{2}$, su eje de rotación puede ser distinto, lo que explica que en un campo magnético unos electrones se desvíen hacia un lado y otros hacia el contrario, por lo que debe especificarse esta desviación (estado de spin) para cada electrón en concreto.

Para los fermiones Dirac carentes de masa, el gap es cero^[33] y existen una relación estrecha entre el spin y el movimiento de la partícula: el spin sólo puede ser dirigido a lo largo de la dirección de propagación (digamos, por partículas) o sólo opuesto a él (por anti partículas). Pero las partículas de $-1/2$ de spin pueden tener dos valores de spin proyectados sobre cualquier eje^[34] generándose partículas cargadas sin masa. El hecho de que los electrones en el grafeno se comporten como partículas relativistas sin masa en reposo y viajen a 10^6 m/s requiere ser descrita como partículas relativistas llamadas fermiones Dirac carentes de masa

^[35], a estas partículas pueden ser visualizadas como electrones que perdieron su masa en reposo o como neutrinos que adquirieron la carga electrónica ^[36].

El origen de estas partículas se debe a la interacción de los electrones del carbono con el potencial (la energía de una partícula derivada de su posición) periódico dado por la estructura de panal del grafeno (simetría de cristal) produciendo cuasipartículas que, a bajas energías, se describen exactamente por la ecuación Dirac, por lo que son llamadas femiones Dirac carentes de masa ^[36], regidas por la siguiente ecuación para la expresión del espectro de energía:

$$E_{v\sigma} = \pm \sqrt{2|e|B\hbar v_f^2 \left(v + \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \right)} \dots\dots \text{Ecuación (1)}$$

Donde v_f es la velocidad del electrón, $v = 0, 1, 2, \dots$ es el número cuántico y el término con $\pm 1/2$ está relacionado con la quiralidad. El efecto Hall cuántico es la evidencia más directa para asegurar la existencia de los femiones Dirac carentes de masa en el grafeno

Sin embargo, el hecho de que posea un gap nulo impide su aplicación de manera directa, por lo que resulta necesario procesar el grafeno de modo que se abra un ancho de banda prohibida. Entre otras tentativas, una ruta que puede proporcionar buenos resultados consiste en trabajar con estrechas cintas de grafeno (*graphene nanoribbons*, GNR), estructuras que se pueden considerar unidimensionales. Debido al confinamiento cuántico de los electrones que se produce en estas estructuras unidimensionales, los GNR presentan un ancho de banda prohibida que es lo suficientemente grande (≥ 0.5 eV) como para permitir su aplicación en transistores que trabajen a temperatura ambiente ^[37].

Se sabe que la adsorción de moléculas sobre la superficie del grafeno da lugar a un dopaje del mismo, bien con electrones o huecos en función de la naturaleza del material adsorbido, y por tanto a pequeños cambios en su resistividad. Esto, unido a su elevada área superficial específica ($2600 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[38]), convierte al grafeno en un potencial candidato para la elaboración de sensores de gran sensibilidad (de gases ^[39], biosensores ^[40], etc.), pudiendo llegarse a niveles de detección de moléculas o átomos individuales ^[39]. La gran área superficial del grafeno y su gran conductividad lo postulan como posible sucesor del grafito en la

fabricación de ánodos de baterías de ion de litio ^[41] y en este caso particular será dopado con diversos óxidos metálicos para la captación de la luz solar.

Obtención de grafeno a partir de la oxidación del grafito

El grafeno obtenido a vía oxidación del grafito, es un método que hoy en día resulta muy prometedor con vistas a su producción y procesado a gran escala. Esto es debido a que se obtiene material estable en forma de dispersión acuosa u orgánica sin la necesidad de emplear surfactantes o estabilizadores, y con un bajo coste económico y ambiental. El óxido de grafito fue preparado por primera vez hace 150 años por el químico B. C. Brodie ^[42] por un método que fue perfeccionado cerca de un siglo más tarde por W. S. Hummers y R. E. Offeman ^[43] en el cual se utilizan compuestos altamente oxidantes (KMnO_4) en medio ácido (H_2SO_4). Después de la oxidación se obtiene un material que posee una estructura constituida por capas apiladas de óxido de grafeno. Estas capas presentan una gran cantidad de funcionalidades de oxígeno, por lo que son altamente hidrófilas ^[44]. Los grupos oxigenados y las moléculas de agua atrapadas ente las láminas generan un incremento considerable en las distancias entre láminas, lo que disminuye las fuerzas intermoleculares de Van der Waals, permitiendo ser exfoliado fácilmente en medio acuoso. De esta manera se obtiene una suspensión coloidal de láminas de grafeno (GO graphene oxide), que son estabilizadas gracias a la repulsión electrostática producida por las cargas negativas que adquieren en la dispersión debido a la ionización de los distintos grupos funcionales que presentan ^[45].

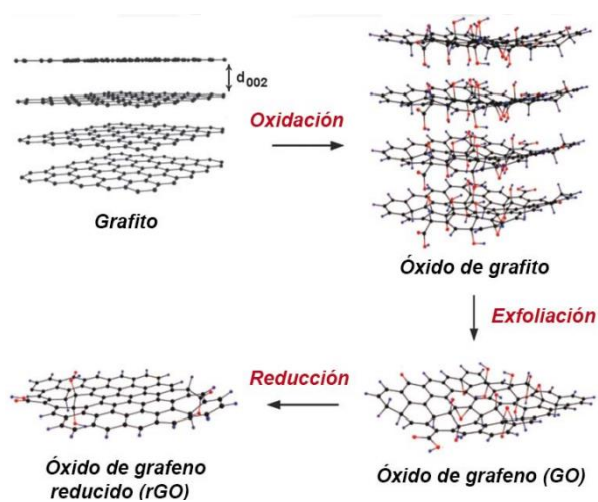


Figura 1.7: Oxidación del grafito ^[45]

Debido a la presencia de todos estos grupos tanto el GO como el óxido de grafito son eléctricamente aislantes, lo que limita su aplicabilidad. Por ello, que necesitan tratamientos de reducción para poder obtener láminas conductoras ^[46]. De los diferentes métodos existentes para efectuar la reducción controlada (reducción química ^[44 47], electroquímica ^[48] y térmica ^[49 50] el más extendido emplea hidracina (H_2N-NH_2) como agente reductor ^[51 52]. Tras el proceso de reducción química, es posible efectuar un tratamiento térmico adicional entre 150-1100 °C para incrementar la eficiencia de la reducción y mejorar la calidad estructural de las láminas ^[53].

Tras la reducción se incrementa enormemente la conductividad de las láminas, resultando ser hasta tres y cuatro órdenes de magnitud mayor que la original ^[54], presumiblemente como consecuencia de la restauración de la estructura grafitica original. Sin embargo, esta restauración no es completa y las funcionalidades oxigenadas introducidas en la fase de oxidación no son totalmente eliminadas de las láminas.

El óxido de grafeno reducido puede ser implementado de muchas formas, ya sea como un agente de dopaje uniéndolo con otro elemento, o siendo usado como relleno en polímeros para brindarle mejoras en sus propiedades mecánicas, térmicas o eléctricas. Puede ser usado también como filtro para la purificación de agua tanto en osmosis para desalinizar el agua de mar, como para retirar contaminantes como metales pesados, microorganismos, etc., del agua.

Óxido de Zinc

Propiedades del Óxido de zinc

El óxido de zinc es un semiconductor del grupo II-VI en años recientes ha generado un gran interés debido a sus propiedades físicas en el desarrollo de componentes para aplicaciones optoelectrónicas, además que posee un ancho de banda prohibida de 3.2 eV. Dependiendo de la morfología, el ZnO es un material prometedor en la fabricación de dispositivos nanométricos, tales como transistores ^[55], sensores de gas ^[56], ventanas ópticas, sistemas de emisión de luz, ente otros. En su forma más estable el ZnO posee una estructura cristalina tipo wurzita y de celda unitaria constituida por coordinaciones tetraédrales de átomos de zinc rodeados por oxígenos y viceversa (Figura 1.8)

En la estructura wurzita hexagonal cada anión se encuentra rodeado por cuatro cationes en las esquinas de un tetraedro, y viceversa. Esta coordinación tetraédrica es la típica del enlace covalente con hibridación sp^3 . Sin embargo, estos materiales también poseen un carácter sustancialmente iónico ^[58]. La estructura de celda unitaria o de “sal de roca” como su nombre lo indica está formada por un arreglo tetragonal con un eje de coordinación tetraédrico en el interior de la estructura. La estructura wurzita puede ser obtenida con el crecimiento del ZnO sobre sustratos con estructura cristalina cúbica, y la estructura de sal de roca puede obtenerse a presiones relativamente altas ^[59].

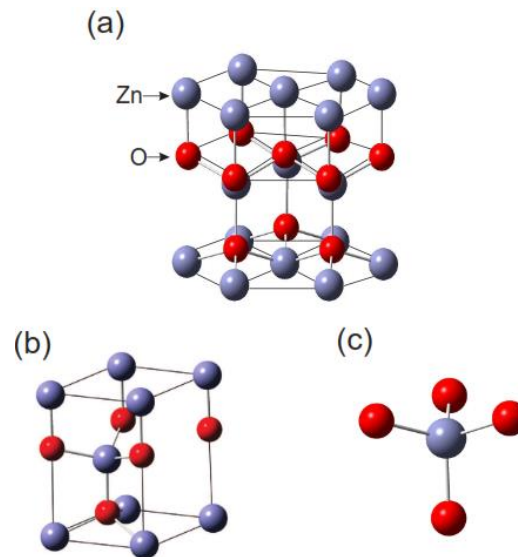


Figura 1.8: Estructura cristalina (a) Hexagonal wurzita, (b) celda unidad y (c) coordinación tetraédrica del ZnO ^[57]

Como se mencionaba el ZnO tiene un ancho de banda prohibida de 3.37 eV y una alta energía de enlace excitónica de 60 MeV. Debido a estas propiedades, el óxido de zinc es un material promisorio como emisor de luz ultravioleta (Uv) y como posible dispositivo utilizando efectos excitónicos, inclusive a temperatura ambiente. Es un semiconductor transparente atractivo para posibles aplicaciones novedosas en circuitos integrados de electrónica transparente, tecnología que se espera pueda reemplazar a las existentes. ^[60]

Propiedades electrónicas

Las propiedades del ZnO pueden variar de forma drástica por medio de la incorporación de impurezas o dopajes de diferentes elementos ^[58] como por ejemplo la incorporación de impurezas de metales alcalinotérreos en el ZnO, produce cambios en su estructura electrónica, incluyendo un aumento en su ancho de banda prohibida (E_g) ^[61]

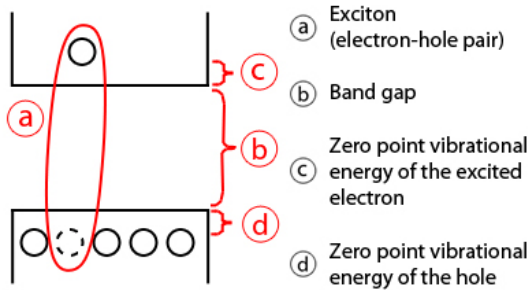


Figura 1.9: Fenómeno Excitón [62]

Anteriormente se mencionaba que una de las propiedades electrónicas del ZnO es su energía excitónica, un excitón es una cuasipartícula o excitación elemental, de los sólidos por un electrón y un hueco ligados a través de la interacción coulumbiana, se da únicamente en semiconductores y aislantes. Para entender la formación de un excitón podríamos decir que un

fotón alcanza un semiconductor, excitando un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción, el hueco que deja tras de sí el electrón en la banda de valencia, al tener una carga opuesta interacciona con él, atrayéndolo a través de la fuerza de Coulomb, de forma que quedan ligados el uno al otro como se muestra en la figura 1.9. El sistema que resulta de dicho vínculo es justamente el excitón, y posee una energía ligeramente menor que la de un electrón y un hueco libres [62]. Este es un fenómeno que ocurre en los semiconductores, y en el caso del ZnO que posee un enlace excitónico de 60 MeV, piezoelectricidad y luminiscencia, lo convierten en un prometedor material para dispositivos optoelectrónicos con un gran potencial en las aplicaciones de detector óptico, sensores de gas y celdas solares.

Trabajos recientes sobre el óxido de zinc han demostrado que a luz por encima del ancho de banda prohibida generalmente resulta en un aumento en la conductividad, debido a la fotoconductividad o photoconductivity (PC). Procesos fotoconductivos lentos y rápidos han sido identificados: los procesos rápidos producen un efecto pequeño y este es reversible in el vacío cuando la fuente de luz es removida. Los procesos rápidos pueden ser también observados usando luz con una longitud de onda más larga, por debajo del borde de absorción, y está muy relacionada a la excitación de los niveles energéticos en la banda prohibida (ancho de banda prohibida). En contraste los procesos lentos producen un efecto mucho más duradero, incrementando la conductividad en algunos casos por diversos ordenes de magnitud antes de saturarse, y es reversible en el vacío [63 64 65]. Este efecto lento es también conocido como fotoconductividad persistente o persisten photoconductivity (PPC), y como la PC se observa que el óxido de zinc tiende a ser un semiconductor tipo “n” lo que quiere decir que el ZnO se comporta como un material donador de electrones, y este tipo de semiconductores son los que conforma una parte de las celdas solares.

Aplicación de las celdas solares

La búsqueda de compuestos químicos que optimicen el almacenamiento de energía solar en paneles, es un reto que trasnocha a científicos de todo el mundo, incluidos a los de la Universidad Nacional de Colombia (UN). Investigadores del Laboratorio de Propiedades Térmicas y Dieléctricas de Compósitos de la UN en Manizales, en colaboración con la Universidad de Texas (San Antonio -Estados Unidos), estudian las propiedades del óxido de zinc (ZnO) a escalas nanométricas sobre dos sustratos: una placa de silicio y un vidrio conductor eléctrico denominado ITO (Indium Tin Oxide).

El óxido de zinc debido a sus propiedades electrónicas le convierte en un buen candidato para ser implementado en las celdas solares, el ZnO se ha utilizado para la fabricación de electrodos antes que el TiO_2 , a principios de 1969 Gerischer estudió la viabilidad del uso de electrodos cristalinos de ZnO sensibilizados por colorante en celdas solares (DSSC) figura 1.10 [66]. En 1976 Matsumura presentó un informe sobre la investigación de las características opto-electrónicas de un electrodo de ZnO, utilizando ZnO poroso como el electrodo para lograr una eficiencia de conversión de energía del 2.5% en la longitud de onda de 562 nm [67].

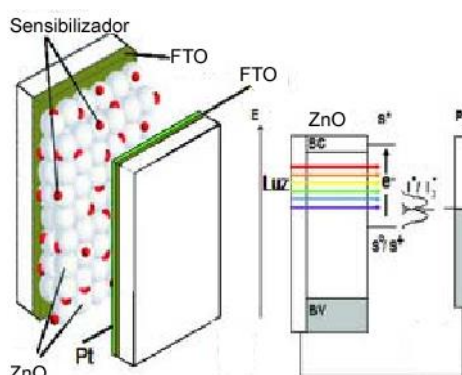


Figura 1.10: Experimento de Gerischer [66]

Se ha implementado el óxido de zinc en celdas solares actuales para mejorar el rendimiento de estas, formando multicapas de diferentes materiales para logra una mayor eficiencia en la conversión de la energía.

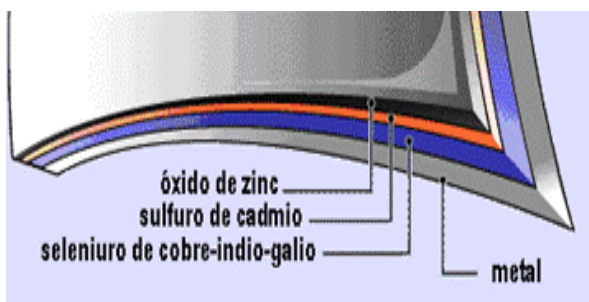


Figura 1.11: Celda solar [68]

Todo lo anterior posiciona al óxido de zinc como un material semiconductor óptimo para la transformación de luz solar en energía, sus propiedades cuánticas lo hacen viable para ser dopado con grafeno, para mejorar sus propiedades en la transformación de los fotones en energía eléctrica.

Dióxido de titanio

Propiedades del dióxido de titanio

El DEGUSSA P25 o dióxido de Titanio, TiO_2 , es un óxido metálico de transición que forma diferentes polimorfos: rutilo, anatasa y brookita ^[69], es un semiconductor, normalmente en su fase anatasa y rutilo, con una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, se utiliza en

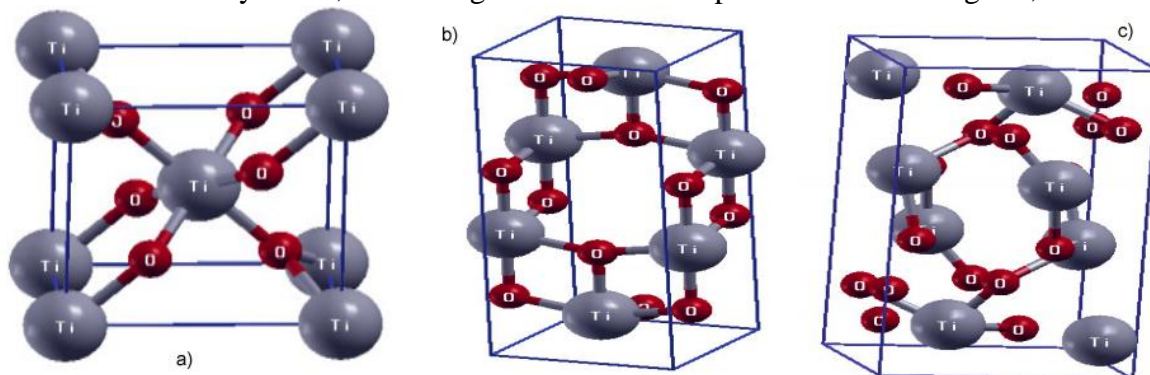


Figura 1.12: Celdas primitivas de a) Rutilo, b) Anatasa y c) brookita (celdas tetragonales simple, tetragonal centrada en el cuerpo y ortorrómbico) ^[68]

reacciones fotocatalíticas y fotoelectroquímicas, es usado en aplicaciones en la purificación del medio ambiente. El dióxido de Titanio, TiO_2 , es constituyente de los minerales que se encuentran en las rocas ígneas como óxidos de Fe-Ti, perovskitas (BaTiO_3) y se forma sustituyendo al Fe en algunas especies de silicatos como los olivinos y piroxenos ^[70]. La estructura cristalina del rutilo se describe comúnmente mediante cadenas de octaedros de donde el átomo de titanio (catión) se localiza en el centro de la celda unitaria y está rodeado por seis átomos de oxígeno (aniones). En el rutilo cada octaedro está en contacto con 10 octaedros vecinos, dos compartiendo las caras de los pares de oxígeno y ocho compartiendo las esquinas de los átomos de oxígeno. Tiene seis átomos por celda unitaria y todos los átomos de los mismos elementos son equivalentes por simetrías en las esquinas de un octaedro distorsionado ^[69].

Propiedades electrónicas

Un parámetro de gran importancia para todo material semiconductor es su espectro de absorción que es lo que define sus usos. Los semiconductores son útiles para la fotocatalisis deben tener un ancho de banda prohibida E_g comparable a la energía de los fotones de la luz UV o visible, con un valor de $E_g < 3.5$ eV. Muchos autores han determinado que la fase rutilo

presenta un E_g 3.06 eV y un indirecto de 3.1 eV, y que la fase anatasa solo muestra solamente un E_g indirecto de 3.23 eV [70 71].

El dióxido de titanio estequiométrico es prácticamente un aislante debido al ancho de su banda prohibida, sin embargo, por razones termodinámicas, es deficiente en oxígenos, lo cual originan estados deslocalizados cerca de la banda de conducción dándoles características de semiconductor. Como la mayoría de los óxidos de metales de transición, la estructura que posee el dióxido de titanio se aproxima a la que redice la teoría de campo cristalino [72]. Las bandas son originadas por los orbitales moleculares tipo t_{2g} y e_g asociados con el grupo de simetría puntual O_h (octaédrica).

Si la energía del fotón que incide sobre el semiconductor supera el ancho de banda prohibida de este, ocurre una absorción. Un electrón de la banda de valencia “BV” adquiere suficiente energía para ocupar estados en la banda de conducción “BC”. El par electrón-hueco “e-h” generado conforma una quasipartícula (exitón) con un tiempo de vida relativamente corto, debido a que pueden ocurrir los siguientes mecanismos [73].

1. El electrón generado se recombina en algún defecto superficial.
2. El electrón se recombina con centros al interior del material (bulk)
3. El electrón alcanza la superficie y reduce a la especie A (aceptora)
4. El hueco alcanza la superficie y oxida a la especie D (donadora)

En la figura 1.13 se representan los mecanismos anteriormente mencionados para una partícula idealizada de TiO_2 . Las especies A y D se encuentran en contacto con las interfaces, estas interfaces pueden provenir de una fase líquida o gaseosa. Estas propiedades sitúan al dióxido de titanio como un material idóneo para ser usado en el aprovechamiento de la luz solar para generar energía eléctrica.

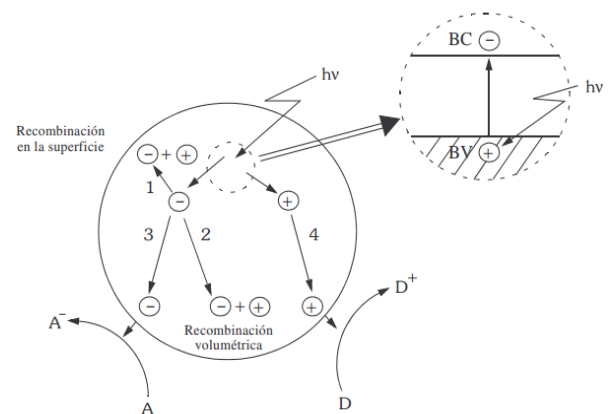


Figura 1.13: Esquema de los mecanismos producidos en el par electrón-hueco [74]

Óxido Cúprico

Propiedades del óxido cúprico

El óxido de cobre (II), también llamado antiguamente óxido cúprico (CuO) es un compuesto estable que sufre alteraciones en su estructura por encima de los 800 °C, es altamente soluble en soluciones ácidas, es el óxido de cobre con mayor número de oxidación, y en la naturaleza aparece en forma mineral y se le conoce como tenorita, El óxido de cobre (II) pertenece al sistema monoclinico, con un grupo cristalográfico de $2m$ o C_{2h} . El grupo espacial de su celda unidad es $C2/c$, y sus parámetros de red son $a = 4.6837(5)$, $b = 3.4226(5)$, $c = 5.1288(6)$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.54(1)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.^[75] El átomo de cobre está coordinado por cuatro átomos de oxígeno en una configuración aproximadamente cuadrangular plana.

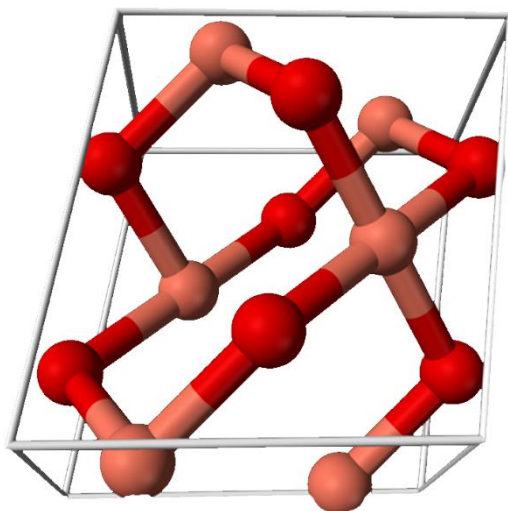


Figura 1.14: Estructura cristalina del óxido cúprico^[75]

El óxido de Cobre (II) u óxido cúprico tiene aplicación como un semiconductor tipo p, además posee un ancho de banda prohibida estrecha de tan solo 1.2 eV. El óxido cúprico es usado para producir pilas secas, también se ha utilizado en pilas húmedas como cátodo, con litio como ánodo, y dioxalano mezclado con perclorato de litio como electrolito^[76].

El CuO es un óxido metálico versátil al cual posee numerosas aplicaciones en diversos campos tales como el desarrollo de celdas solares, fotocatalisis, dispositivos de electrocromicos y sensores^[77]. En especial el óxido cúprico ha ganado gran importancia en aplicaciones en celdas solares, debido a su ancho de banda prohibida ya que este es pequeño confiriéndole un alto coeficiente de absorción de radiación en la región visible. Además de tener excelentes propiedades ópticas y eléctricas, este material tiene muchas ventajas, entre ellas su disponibilidad y abundancia, su naturaleza no toxica y su bajo costo de producción^[78].

Propiedades electrónicas

El óxido cúprico es un óxido de un metal de transición, el que posee una estructura monocíclica y un pequeño ancho de banda prohibida de 1.2 eV además de ser un material semiconductor tipo-p además de ser un atractivo candidato para la recolección de luz por medio de aplicaciones fotovoltaicas esto debido a su ancho de banda prohibida [79]. Los compuestos a partir de CuO son tecnológicamente bien conocidos, especialmente hablando en el aprovechamiento de la energía solar.

En 1986 Georg Bednorz y Alex Müller, al investigar compuestos basados en el óxido de cobre, descubren los superconductores de alta temperatura crítica (HTSC por sus siglas en inglés) [80], generando un enorme interés en este tipo de materiales”. Estos sistemas cuentan con una estructura cristalina en la que se observan capas de óxidos de cobre que controlan el comportamiento del material ante el paso de la corriente eléctrica. Su simple estructura cristalina y regulada concentración de huecos sobre los planos bidimensionales CuO, en un amplio régimen de dopaje, sugieren que una posible condensación de pares de huecos enlazados dé lugar a propiedades de transporte superconductoras guiadas sobre las capas CuO [81].

Para comprender su comportamiento semiconductor del CuO, hay que entender que la zona de Brillouin del cobre, se entiende que la zona de Brillouin es la celda primitiva de la red recíproca en el dominio de la frecuencia, esto quiere decir que dependiendo de la propagación periódica de los electrones induce la formación de la estructura cristalina, y esta puede ser descrita a partir de ondas de Bloch dentro de la zona de Brillouin [82].

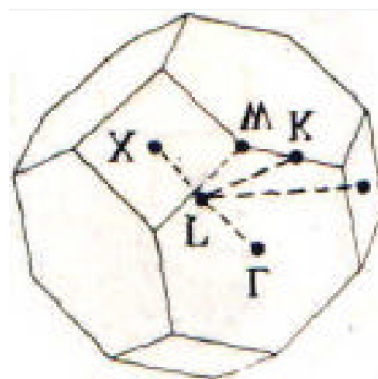


Figura 1.15: Zona Brillouin del cobre [82]

La superficie de Fermi del cobre está ligada a la zona de Brillouin, en la física de la materia condensada, la superficie de Fermi es una frontera abstracta en un espacio entre las bandas electrónicas, esta superficie es útil para predecir las propiedades térmicas, eléctricas, magnéticas y ópticas de los metales, semimetales, semiconductores y semiconductores dopados. La forma de la superficie de Fermi deriva de la periodicidad del enrejado cristalino

y de la ocupación de las bandas electrónicas, la existencia de la superficie de Fermi es una consecuencia directa del principio de exclusión de Pauli, el cual permite un máximo de un electrón por estado cuántico ^[83].

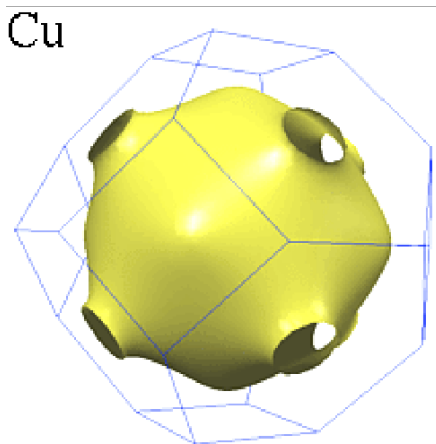


Figura 1.16: Superficie de Fermi del cobre ^[82]

Para los metales nobles como el cobre, la plata y el oro, poseen una estructura fcc (cubica centrada en las caras) cubo-octaedro de 14 caras, 8 hexagonales y 6 cuadradas a distancia. La esfera de Fermi radica completamente dentro de la PZB, y las distorsiones notables en la superficie de Fermi aparecerán en las 8 posiciones más cercanas dependiendo del potencial. Las superficies de Fermi del cobre, plata y oro son muy similares ya que pertenecen al mismo grupo y poseen una configuración electrónica similar, siendo las más grandes las

distorsiones de la superficie de Fermi para el cobre seguida de la plata y por ultimo del oro, es por esto que estos tres metales poseen excelentes propiedades de conductividad eléctricas y térmicas.

La zona de Brillouin y la superficie de Fermi del Cobre tiene una gran influencia al momento de que este se encuentra en su estado de oxidación denominado óxido cúprico, estas propiedades provocan que el crecimiento del cristal de CuO sea en forma de enrejillado confiriéndole propiedades cuánticas debido al movimiento e intercambio de los electrones en la estructura enrejada ^[84]. Cuando el oxígeno se incorpora a los sitios, el orden cuadru-polo induce a modular la carga y el ordenamiento de los cuatro átomos de oxígeno que están rodeando al mismo átomo de cobre Cu (Fig 1.17) que, a su vez, lleva una modulación de la energía en los átomos del cobre, las cargas parciales en los átomos de oxígeno inducen un efectivo cuadru-polo elemental en el sitio del enrejado del Cu. En conjunto, la modulación forma una estructura ajedrezada ^[85].

La teoría de Anderson “la localización por desorden” ayuda a comprender como es aplicado el modelo spin-fermion para el óxido cúprico, su teorema y ecuaciones permite que la superficie de Fermi pueda ser representada de una manera clara (figura 1.17b).

Para facilitar el análisis del teorema se muestra en la figura 1.17 c) donde se observa que la superficie de Fermi se encuentra un poco deformada, y los puntos que se encuentra en superficie de Fermi son conectados por el vector “Q”, y estos son importantes en el modelo, debido a que indican las propiedades cuánticas del CuO, la figura 1.17 b,c demuestra que existen ocho puntos de importancia sobre la superficie de Fermi, adema sindica la dirección de la propagación de estos campos. En b y c los electrones en los puntos son conectados por el vector Q en el cual interactúa según el modelo Bosónico crítico [85].

Debido a todo lo anterior el óxido cúprico es un excelente agente oxidante, su parte metálica el cobre permite la circulación de electrones, mientras que los oxígenos interactúan para remover electrones del medio en que se encuentren, y su estructura de enrejillado le confiere la capacidad de intercambio electrónico, debido a lo anterior el CuO es un material con una gran capacidad oxidante.

No solo la capacidad oxidante del óxido cúprico lo convierte en un material de estudio para ser funcionalizado con óxido de grafeno, sino que también el CuO es usado para la conversión de energía solar a eléctrica, siendo implementado en celdas solares, la funcionalización de estos dos óxidos puede derivar en un material con cualidades interesantes como mejoramiento en la conversión de la energía solar y como un potente oxidante.

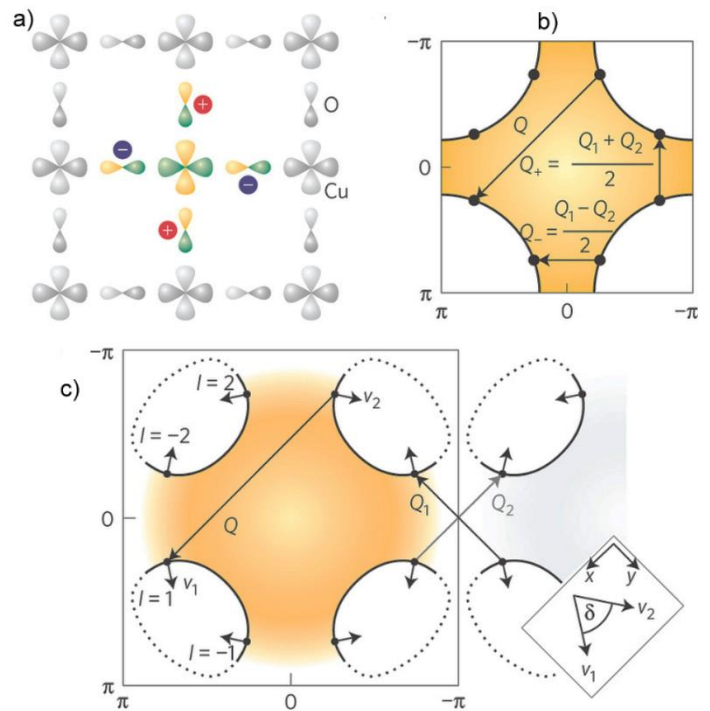


Figura 1.17: Espacio real del plano del CuO, Zona de Brillouin y superficie de Fermi para el modelo del Spin-Fermion. a) Orbitales en el plano del CuO,. b) Zona de Brillouin para el enrejillado cuadrado del Cu con átomos de oxígeno en su estructura, c) Zona de Brillouin del modelo del CuO mostrando los ángulos δ entre las velocidades de Fermi V_1 y V_2 . [85]

CAPÍTULO II

El desarrollo del presente trabajo fue llevado a cabo de la siguiente forma:

1. Síntesis del óxido de grafeno por medio de Hummers modificado
2. Caracterización del óxido de grafeno
 - Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier
 - Espectroscopia de Raman
 - Difracción de rayos X
 - Microscopía electrónica de barrido
 - Espectroscopia de Ultravioleta
3. Funcionalización del óxido de grafeno con los óxidos metálicos
4. Caracterización del óxido de grafeno dopado con los óxidos metálicos
 - Espectroscopia de Raman.
 - Difracción de rayos X.
 - Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier.
 - Microscopía electrónica de barrido.
5. Determinación del ancho de banda prohibida del óxido de grafeno dopado con los óxidos metálicos.
 - Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis.

2.1 Síntesis del óxido de grafeno a partir de grafito en polvo.

Para la síntesis del óxido de grafeno es necesario los siguientes reactivos:

- Grafito en polvo (<20 μm) marca Aldrich
- Ácido Sulfúrico, H_2SO_4 99%, marca Aldrich
- Permanganato de potasio, KMnO_4 99.2 %, marca Fermont
- Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 30 %, marca Fermont
- Cloruro de Sodio NaCl 99.7 % marca Fermont
- Isopropanol marca Analytyka 99%

Basado en la investigación de Hummers y Hofmann (1952) ^[43], método el cual se lleva a cabo la síntesis del óxido de grafeno a partir de oxidación de grafito, la cual es la siguiente: Se realiza una mezcla homogénea con de grafito en H_2SO_4 con una relación de 0.5:13 respectivamente y es colocado en un baño de hielo con agitación. Una vez que la solución este por debajo de los 5 °C se agrega lentamente a la solución 0.0949 moles de permanganato de potasio (KMnO_4), y se mantiene en agitación por 2 horas. Al término de las dos horas es retirado del baño de hielo y es puesto en un baño de calentamiento a 35 °C esto para promover la oxidación del grafito y es dejado en agitación por 2 horas. Al finalizar las 2 horas se le añade 270 ml de agua desionizada y es colocado en calentamiento a 90 °C y es mantenido a esta temperatura por 15 min, después se le añade 130 ml de agua desionizada y 25 ml de peróxido de hidrógeno, y es dejado en agitación por 24 horas.

Se implementa una nueva ruta en el método de síntesis de óxido de grafeno, en este punto la solución de óxido de grafito es lavada con solución salina y centrifugada, se requiere 1 litro de solución salina para promover el incremento del pH y la exfoliación, posteriormente se realizan 2 lavados con agua desionizada para remover cualquier tipo de sal residual en el material. Es agregado 500 ml de isopropanol a la solución y es puesta a secar a 70 °C por dos días. El material ya seco es pulverizado y guardado en un ambiente fresco y seco.

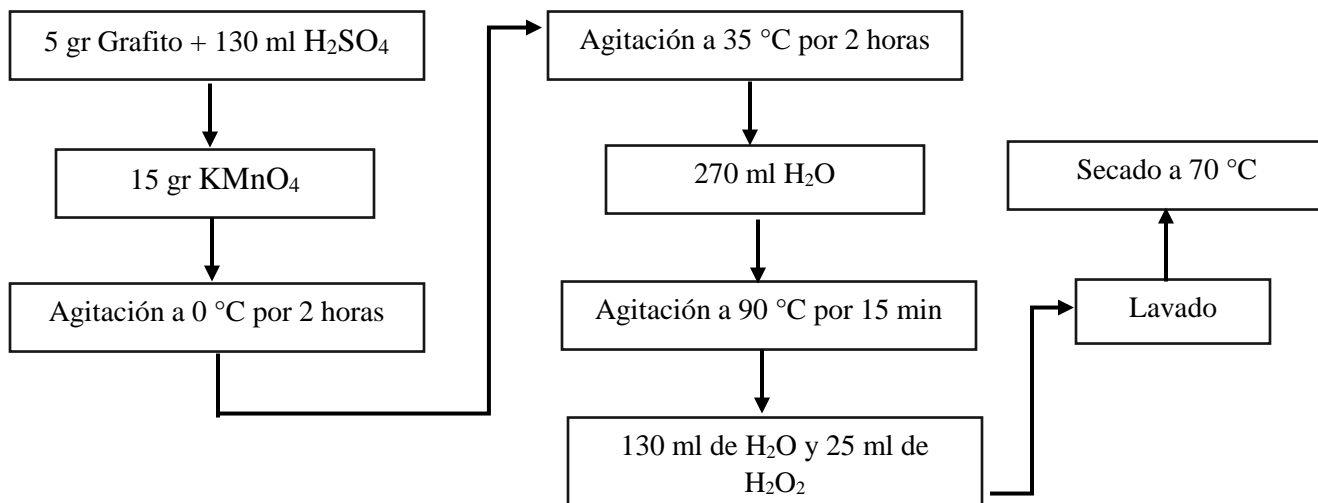


Figura 2.1: Proceso de síntesis del óxido de grafeno

2.2 Dopaje del óxido de grafeno con los óxidos metálicos

Para el dopaje del GO, son necesarios los siguientes reactivos:

- Etanol marca Analytyka 99%
- Óxido de Zinc (ZnO) marca Sigma Aldrich pureza 99.9%
- Óxido Cúprico (CuO) marca Sigma Aldrich pureza 99.9%
- DEGUSSA P25 Dióxido de Titanio (TiO₂)

Basado en la reducción química del óxido de grafeno por medio de una solución alcohólica (etanol) el procedimiento de dopaje es el siguiente: se solubiliza 1 g de GO en 100 ml de etanol, a la solución es agregada una relación de 0.5, 1 y 1.5 en base al grado de oxidación del GO, es homogenizado siendo sometido 10 min en ultrasonido, posteriormente es puesto en un equipo de reflujo o de volumen constante con agitación, y es calentado a 300 ° por 5 horas. La solución posteriormente es secada a 60 °, una vez seca es pulverizada y almacenada.

2.3 Espectroscopia Infrarroja a través de la transformada de Fourier

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica instrumental que proporciona un espectro de reflexión de las bandas de los grupos funcionales presentes en la estructura de un compuesto orgánico o inorgánico, esto permite una identificación de los materiales. Esta información es obtenida a partir de la radiación absorbida por el compuesto al haber sido sometido a la radiación infrarroja y la región del espectro IR comprende ente 2.5μ a 14.9μ que expresado en unidades de longitud de onda corresponde a 4000 cm^{-1} y 670 cm^{-1} . Los espectros infrarrojos (FTIR) del grafito y el óxido de grafeno son diferentes significativamente, esto es debido a la adición de grupos oxigenados a la red de átomos de carbono en la siguiente figura se observa un espectro de IR del grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.

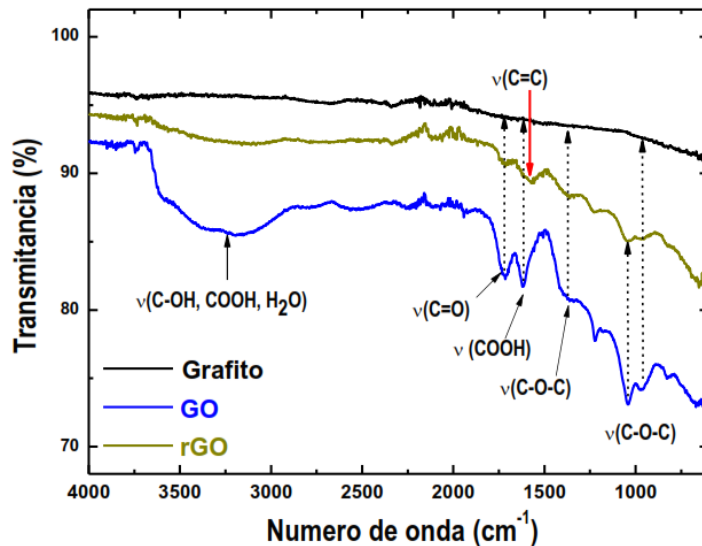


Figura 2.2: Espectro FTIR de Grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido

En la Figura 2.2 se observan las bandas características de los grupos funcionales del óxido de grafeno en el caso de la síntesis química el óxido de grafeno puede o no tener grupos hidroxilo los cuales aparecen entre $3000\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$, además de que se posee estiramientos C=O aproximadamente a $1750\text{-}1850 \text{ cm}^{-1}$, también se distinguen las vibraciones de los enlaces C=C entre $1500 \text{ y } 1600 \text{ cm}^{-1}$. Las absorciones de los grupos funcionales

característicos son asignados según la frecuencia característica de vibración como se indica en la tabla 2.1:

Tabla 2.1: Asignación de los grupos funcionales [87]

posición (cm ⁻¹)	Asignación de modos vibracionales	
	grupo funcional	posible representación
3000-3700	hidroxilos	C–OH y/o H ₂ O
1750-1850	carbonilos	C=O
1500-1750	carbonilos	O–C=O
1650-1750	carboxilos	COOH y/o H ₂ O
1500-1600	hibridación sp ²	C=C
1280-1320	epóxidos	C–O–C
800-900	epóxidos	

La espectroscopia de infrarrojo (FTIR) se llevó a cabo en un espectrómetro marca Perkin Elmer® modelo Spectrum 100 (Figura 2.3) con una radiación de laser en el rango de número de onda de 4000-380 con salida en porcentaje de transmitancia (%T).



Figura 2.3: Espectrómetro Spectrum 100

2.4 Espectroscopia de Raman

El efecto Raman consiste principalmente en la dispersión inelástica de un fotón provocada por su interacción con la materia. Cuando se induce radiación monocromática de frecuencia ν_0 sobre un material. Los fotones incidentes absorbidos excitan las moléculas del material llevándolas hasta un estado excitado virtual. Cuando este estado decae, los fotones emitidos poseen en su mayoría la misma cantidad de energía que los fotones absorbidos. Esto es conocido como dispersión elástica o de Rayleigh, y es la empleada en la obtención de difractogramas de rayos X. Sin embargo, una pequeña fracción de los fotones emitidos sufre un cambio de energía tras la dispersión ^[88], lo que se le conoce como dispersión inelástica, emergiendo con una frecuencia ν_R distinta a los fotones incidentes ν_0 . Este efecto es conocido como efecto Raman en honor a su descubridor, el físico indio Sr. C.V Raman ^[89].

En esta espectroscopia se aprovecha el efecto Raman para inferir diferentes propiedades de un material, tanto químicas como estructurales, ya que proporciona información de primera mano de las interacciones electrón-fotón, lo cual le permite ser muy sensible a la estructura cristalográfica y electrónica de la muestra. Los espectros de las distintas especies gráficas presentan una serie de bandas características en el rango de 800-2000 cm^{-1} , conocido como espectro de primer orden. Para el grafito prístino su espectro de Raman de primer orden presenta solo una banda muy estrecha e intensa localizada alrededor de 1580 cm^{-1} , esta banda es denominada banda “G” por su relación con el orden gráfico, y es debida al movimiento relativo de pares de átomos de carbono unidos mediante enlaces sp^2 a lo largo de la dirección del enlace ^[90], su presencia no indica la existencia de anillos aromáticos, solo la presencia de enlaces sp^2 . Conforme el grafito pierde su orden estructural (la introducción de defectos puntuales), Comienzan aparecer nuevas bandas en el espectro de primer orden, esto debido a la relajación de las reglas de selección que estas imperfecciones provocan. En materiales que no son tan lejanos al grafito ideal (grafito policristalino o con mínimos defectos superficiales), la banda que aparece en el de primer orden además de la banda “G” es una que se localiza en torno a 1360 cm^{-1} , denominada banda “D”: Además aparece una pequeña banda en torno a 1620 cm^{-1} denominada banda D’ ^[91], y que generalmente se presenta como un pequeño hombro en la vertiente de altas energías de la banda G. La banda D es originada normalmente por los movimientos radiales (conocidos como radial breathing modes) de los

átomos de carbono en los anillos aromáticos ^[90], aunque la naturaleza exacta de esta banda a un se encuentra en debate ^[92]. Las anchuras e intensidades de las bandas y más concreto de las bandas “D” y “G” permiten identificar las características del material en cuestión. Uno de los parámetros más empleados en muestras de origen grafitico es la intensidad relativa de la banda “D” respecto a la banda “G” (I_D/I_G), expresada como el cociente de sus áreas. Esta intensidad crece con el desorden que existe en la estructura de la red grafitica sirviendo como indicador de desorden en materiales grafiticos ^[93], Sin embargo, llega un punto en que el cociente de I_D/I_G disminuye al incrementarse el desorden debido a la desaparición de los anillos aromáticos, lo que lleva a la disminución de la banda “D” ^[92] (la existencia de la banda G no requiere de la presencia de anillos aromáticos). En el espectro de segundo orden (2300-3300 cm^{-1}), aparecen los sobre tonos de las bandas del espectro de primer orden. Uno de los rasgos más característicos en esta zona es una banda aproximadamente a 2700 cm^{-1} , denominada banda 2D por ser un sobretono de la banda D ^[94]. Las reglas de selección de Raman prohíben la presencia de la banda D en materiales perfectamente grafiticos, pero la banda 2D siempre se halla presente en los materiales reales. Además, se aprecia en la zona de los 3250 cm^{-1} la banda 2D’, un sobretono de la banda D’ ^[92] como se aprecia en al figura 2.4. En láminas de grafeno provenientes de la síntesis química su interpretación llega a ser complicada, sin embargo, su estudio aporta información sobre la estructura de las láminas.

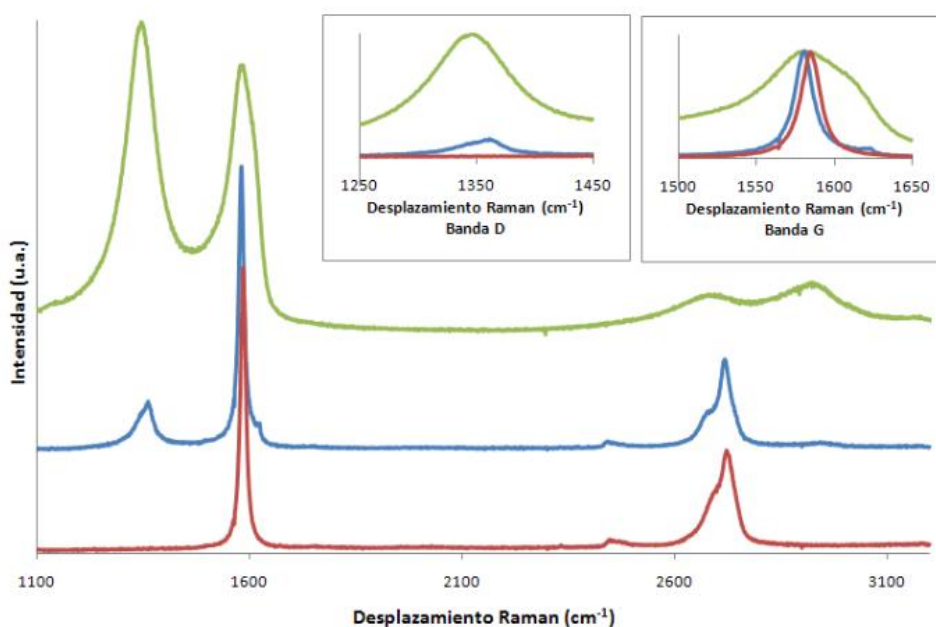


Figura 2.4: Espectros Raman de grafito (rojo), grafito tratado con plasma (azul) y óxido de grafeno (verde). En recuadros se muestra la aplicación de las banas D y G

El análisis se realizó en un microscopio con focal Horiba, modelo Xplora y se utilizó un láser de 532 nm, con un tiempo de exposición de 10 segundos, con objetivo de 50x (figura 2.5).



Figura 2.5: Microscopio con focal marca Horiba

2.5 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica cualitativa y cuantitativa que proporciona información no solo de la estructura cristalina de un material, sino que además el arreglo cristalino que este posee, no obstante, de identificar la estructura cristalina es capaz de identificar diferentes materiales cristalinos presentes en una muestra y cuantificarlos. Esta es una técnica esencial para la identificación del óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, debido a que muestra cómo se altera la estructura del grafito cuando es oxidado y exfoliado, en la figura 2.6 se muestran los patrones de difracción del grafito y óxido de grafeno.

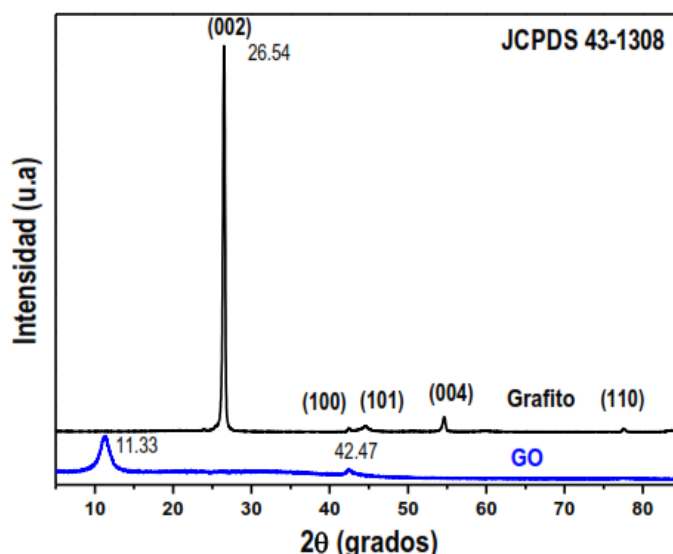


Figura 2.6: Difractograma de grafito y GO

El grafito muestra un pico prominente en el ángulo 26° plano (002) el cual es el pico característico del grafito ^[96] y 42° el cual indica una estructura tetraédrica y debido a la oxidación de este el pico localizado en 26° es desplazado a ángulos menores por consecuencia del incremento de la distancia interplanar entre láminas de grafeno esto a causa de la inclusión de oxígenos a la estructura este pico se desplaza alrededor $10-12^\circ$ dependiendo del grado de oxidación del grafito. En la figura 2.7 se muestran los planos del grafito siendo sometido a rayos X y dispersando los rayos en un determinado ángulo Θ , y además muestra

los planos del óxido de grafito dispersando los rayos, y dicha dispersión está relacionada directamente con la distancia interplanar.

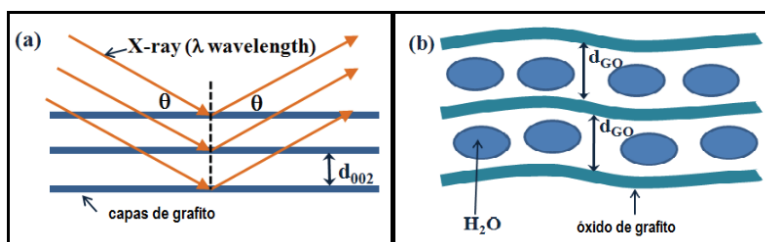


Figura 2.7: Representación de la distancia interplanar en el grafito a) y el óxido de grafito b)

La figura muestra como la incorporación de grupos funcionales altera la estructura cristalina del grafito, esto mismo podría introducir las distorsiones intrínsecas (plegados) en las capas de óxido de grafito y de grafeno^[97], una forma de conocer las distancias interplanares es por medio de la ecuación de Bragg y Scherrer^[98] la distancias interplanares varían entre 5.97 Å^[99] y 9.5 Å^[100]. Conociendo el ángulo de difracción del óxido de grafeno se podrá saber si el dopaje altera su estructura modificando así el pico en el plano (002), de ser así existe una interacción directa del GO con el óxido metálico.



La caracterización estructural se realizó en un difractómetro marca Siemens / Bruker D5000 X-ray (figura 2.8), con ánodo (tubo) de cobre que genera radiación con $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

Figura 2.8: Difractómetro de rayos X marca Siemens

2.6 Espectroscopia UV-vis.

Esta técnica de espectroscopia de absorción molecular está basada en la medida de la transmitancia (T) o de la absorbancia (Abs) de soluto en una solución que se encuentra en una cubeta o celda de anchura b. La concentración c está linealmente relacionada con la absorbancia según la ecuación de Lambert-Beer. Este análisis muestra gráficos en los cuales las bandas o picos son señales que registra el equipo cuando la radiación es absorbida, esta radiación absorbida indica el tipo de enlace que está presente en la muestra. El óxido de grafeno posee un pico de máxima absorción entre 230 nm y 300 nm, en la región cercana a los 230 nm describe la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces aromáticos C-C, y la región cercana a los 300 nm es atribuida a la transición $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=O, y dependiendo del grado de oxidación del óxido de grafeno el pico máximo de absorción se desplazará a lo largo de esta zona. [101]

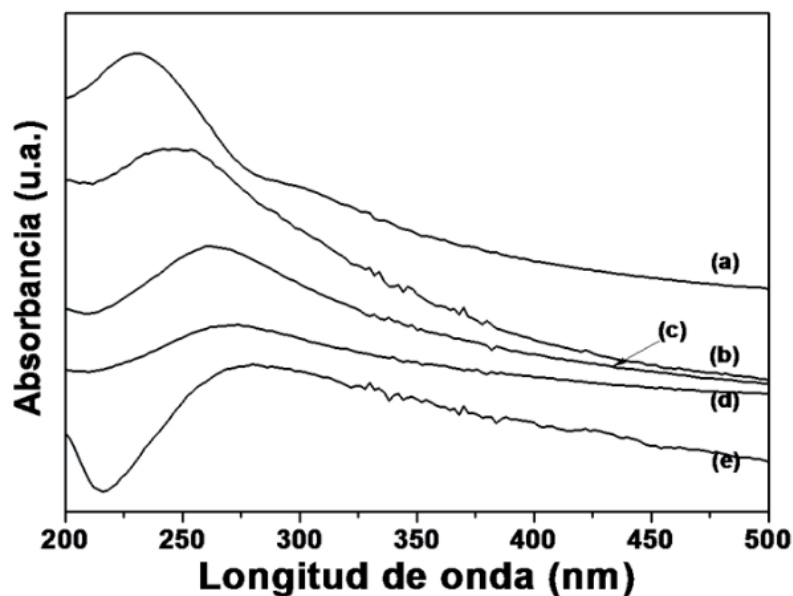


Figura 2.9: Espectro Uv-vis de a) GO, b) óxido de grafeno reducido, c) GO químicamente modificado con Boro Hidruro de sodio, d) GO químicamente modificado con ácido ascórbico e) óxido de grafeno térmicamente reducido

En la figura 2.9 se puede observar espectros de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido por diferentes medios y queda demostrado como se desplaza el pico máximo de absorción dependiendo de los enlaces presentes en la muestra. Esta técnica espectroscópica servirá de apoyo para identificar posibles enlaces químicos formados por el dopaje con los óxidos metálicos, lo que causará desplazamientos del pico máximo de absorción

Se utilizó un equipo espectrofotómetro UV-vis marca PerkinElmer con un rango de barrido de 190-900 nm (figura 2.10).



Figura 2.10: Espectrofotómetro Uv-vis

2.7 Espectroscopia de reflectancia difusa Uv-vis.

La espectroscopia por reflectancia difusa es muy similar a la espectroscopia Uv-vis, este equipo es un módulo el cual es útil cuando la muestras son demasiado oscuras y absorben gran cantidad de la radiación incidente, tiene lugar en todas las direcciones como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión como predominan cuando los materiales de la superficie reflectante son débiles absorbentes a la longitud de onda incidente y cuando la penetración de la radiación es grande en relación a la longitud de onda. Además, la espectroscopia Uv-vis por reflectancia difusa es ideal para la caracterización de propiedades ópticas y electrónicas de diversos materiales. Cuando un material semiconductor absorbe fotones con una energía mayor que su E_g los electrones son transmitidos de inmediato de la banda de valencia a la banda de conducción y es donde se produce un aumento repentino en la capacidad de absorción del material correspondiente a la energía de banda prohibida.^[103] Es una técnica muy útil para la caracterización de los materiales a base óxido de grafeno dopados con óxidos metálicos para determinar su energía de banda prohibida (ancho de banda prohibida) los datos experimentales tendrán que ser convertidos a valores de coeficiente de absorción $F(R)$ aplicando la ecuación (2) de Kubelka-Munk^[104].

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \dots \text{Ecuación (2)}$$

Donde R es la reluctancia de la muestra y esto se grafica contra la energía del fotón, la teoría de la absorción óptica interbandas, muestra que, en el borde de absorción, el coeficiente de absorción de un semiconductor puede ser expresado por medio de la ecuación (3):^[105 106]

$$[F(R)hv]^n = A(hv - E_g) \dots \text{Ecuación (3)}$$

Donde h es la constante de Planck ($4.135667 \cdot 10^{-15}$ eV*s), v es la frecuencia de la luz (s^{-1}), A es una constante, E_g es la banda de energía prohibida de la transición permitida (eV) y n es un número característico del proceso de transición. La función transformada de Kubelka-Munk puede ser constituida graficando $[F(R)]^{1/2}$ contra $h \cdot v$ para obtener los valores de E_g así como se muestra en la figura 2.11.

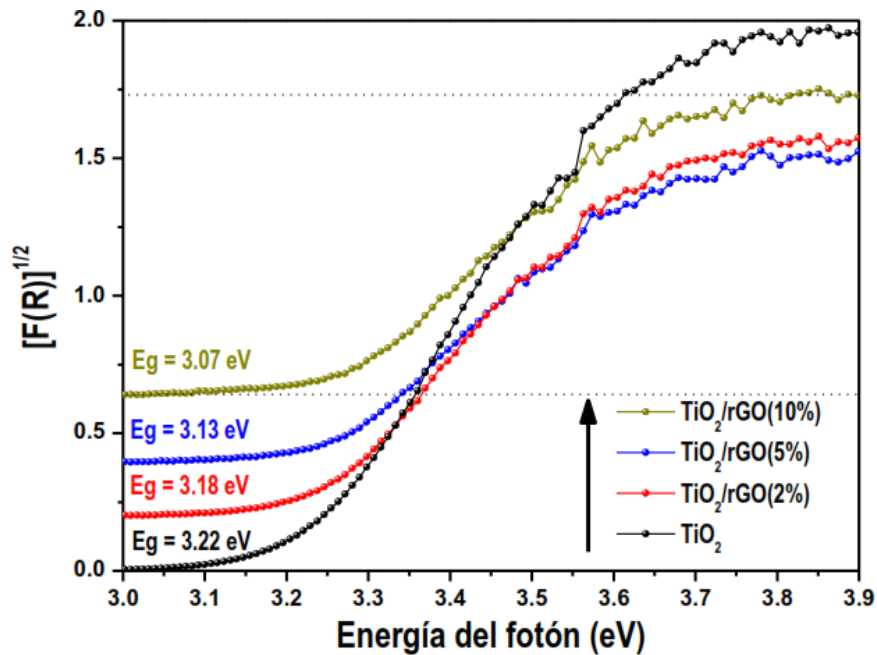


Figura 2.11: Espectro Kubelka-Munk y estimación del bangap del sistema TiO/rGO



2.12 Espectrómetro UV-vis
con reflectancia difusa

El estudio de las propiedades ópticas de los materiales funcionalizados con óxidos metálicos se llevó a cabo en un espectrómetro Varian UV-Vis Cary-Scan (figura 2.12).

2.8 Caracterización morfológica por medio de microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido o SEM se basa en el principio de la microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones, con esto se consiguen hasta los 100 Å de resolución. El funcionamiento consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra, dicha muestra (salvo que ya sea conductora) es recubierta generalmente con una capa fina de oro o carbón, lo que le otorga propiedades conductoras, a esta técnica se le denomina “sputtering” o pulverización catódica.

Esta técnica es importante para el estudio de la morfología de láminas del óxido de grafeno debido a que la oxidación química del grafito las láminas son expuestas a agentes ácidos que provocan rugosidades y malformaciones a las láminas.

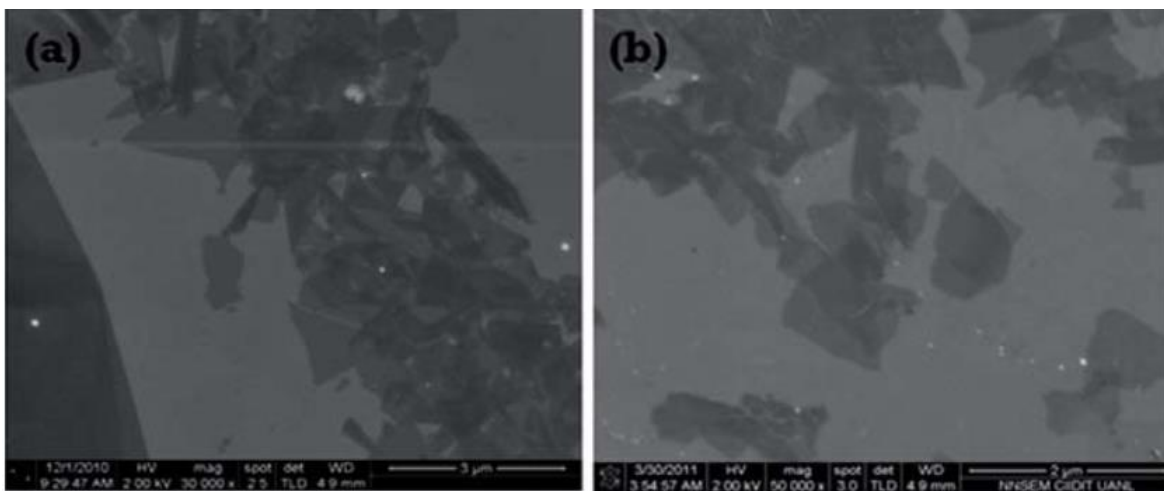


Figura 2.13: Micrografías de SEM de a) GO y b) rGO

La figura 2.13 muestra las láminas de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, en la cual se aprecian las hojuelas y su distribución, así mismo muestra las rugosidades del material, dobleces y malformaciones. El dopaje del óxido de grafeno podrá ser observado en las micrografías, se podrá apreciar la distribución de los óxidos metálicos, también se observará como este dopaje afecta la estructura de las láminas del óxido de grafeno y sus defectos.



Figura 2.14 Microscopio electrónico de barrido
Marca Jeol.

El estudio morfológico fue llevado a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca JOEL 760F (Figura 2.14).

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Materiales sintetizados

De acuerdo con la metodología expuesta en el capítulo II, se prepararon los siguientes materiales que aparecen a continuación:

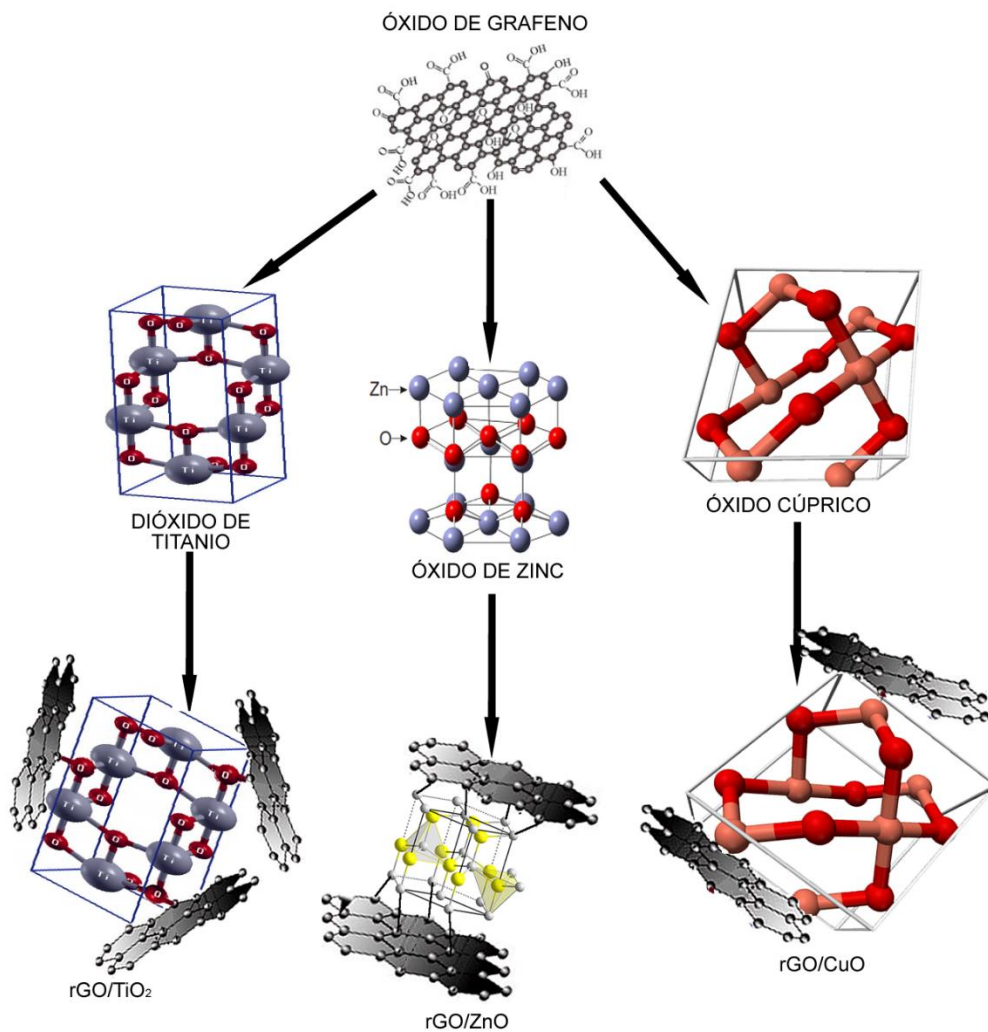


Figura 3.1: Dopaje del óxido de grafeno

Tabla 3.1: Descripción de los materiales dopados

Material	Descripción
Óxido de Grafeno (GO)	Material con una red hexagonal de átomos de carbono con grupos oxigenados anclados.
GO ₁ /ZnO _{0.5} GO ₁ /ZnO ₁ GO ₁ /ZnO _{1.5}	Compuesto monometálico basado en óxido de zinc soportado en óxido de grafeno con una relación en peso de acuerdo al grado de oxidación del grafeno 1:0.5, 1:1, 1:1.5
GO ₁ /CuO _{0.5} GO ₁ /CuO ₁ GO ₁ /CuO _{1.5}	Compuesto monometálico basado en óxido cúprico soportado en óxido de grafeno con una relación en peso de acuerdo al grado de oxidación del grafeno 1:0.5, 1:1, 1:1.5
GO ₁ /TiO _{2(0.5)} GO ₁ /TiO ₂₍₁₎ GO ₁ /TiO _{2(1.5)}	Compuesto monometálico basado en dióxido de titanio soportado en óxido de grafeno con una relación en peso de acuerdo al grado de oxidación del grafeno 1:0.5, 1:1, 1:1.5

3.2 ÓXIDO DE GRAFENO

Se sintetizó nueve lotes de óxido de grafeno partiendo del grafito, se parte de 5 gr de grafito, al final se incrementa ese peso debido a la oxidación, con la diferencia de peso realizó un balance estequiométrico teórico para calcular el número de moles de oxígenos que existía en cada lote como se muestra continuación:

Tabla 3.2: Peso de óxido de grafeno

Lote 1		Lote 2		Lote 3		Lote 4	
Peso grafito gr=	5.009	Peso grafito gr=	5.009	Peso grafito gr=	5.009	Peso grafito gr=	5.009
Peso final gr=	5.98	Peso final gr=	8.076	Peso final gr=	6.1736	Peso final gr=	7.0198
Peso teorico Oxígeno		Peso teorico Oxígeno		Peso teorico Oxígeno		Peso teorico Oxígeno	
O=	0.971	O=	3.067	O=	1.1646	O=	2.0108
C % =	83.7625418	C % =	62.0232789	C % =	81.1358041	C % =	71.3553093
O %=	16.2374582	O %=	37.9767211	O %=	18.8641959	O %=	28.6446907
PM Oxígeno	16	PM Oxígeno	16	PM Oxígeno	16	PM Oxígeno	16
PM Carbono	12	PM Carbono	12	PM Carbono	12	PM Carbono	12
Carbono mol	0.3130625	Carbono mol	0.3130625	Carbono mol	0.3130625	Carbono mol	0.3130625
Oxígeno mol	0.08091667	Oxígeno mol	0.25558333	Oxígeno mol	0.09705	Oxígeno mol	0.16756667
C/O =	3.86894954	C/O =	1.22489403	C/O =	3.22578568	C/O =	1.86828625

Lote 5		Lote 6		Lote 7		Lote 8	
Peso grafito gr=	5.009	Peso grafito gr=	5.009	Peso grafito gr=	5.009	Peso grafito gr=	5.009
Peso final gr=	6.8392	Peso final gr=	6.7561	Peso final gr=	6.5059	Peso final gr=	6.871
Peso teorico Oxígeno		Peso teorico Oxígeno		Peso teorico Oxígeno		Peso teorico Oxígeno	
O=	1.8302	O=	1.7471	O=	1.4969	O=	1.862
C % =	73.2395602	C % =	74.1404064	C % =	76.9916537	C % =	72.9005967
O %=	26.7604398	O %=	25.8595936	O %=	23.0083463	O %=	27.0994033
PM Oxígeno	16	PM Oxígeno	16	PM Oxígeno	16	PM Oxígeno	16
PM Carbono	12	PM Carbono	12	PM Carbono	12	PM Carbono	12
Carbono mol	0.3130625	Carbono mol	0.3130625	Carbono mol	0.3130625	Carbono mol	0.3130625
Oxígeno mol	0.15251667	Oxígeno mol	0.14559167	Oxígeno mol	0.12474167	Oxígeno mol	0.15516667
C/O =	2.05264452	C/O =	2.1502776	C/O =	2.50968669	C/O =	2.01758861

Lote 9	
Peso grafito gr=	5.009
Peso final gr=	6.3999
Peso teorico Oxígeno	
O=	1.3909
C % =	78.2668479
O %=	21.7331521
PM Oxígeno	16
PM Carbono	12
Carbono mol	0.3130625
Oxígeno mol	0.11590833
C/O =	2.70094903

Para aseverar que la síntesis del óxido de grafeno fue exitosa fue necesario conocer su composición, estructura y morfología, para ello se aplicaron las siguientes técnicas de caracterización:

3.2.1 Espectroscopia infrarroja a través de la transformada de Fourier

Se examinó diferentes muestras de GO para determinar la constancia del método y además de conocer los diferentes grupos funcionales que están anclados a la red hexagonal de átomos de carbono.

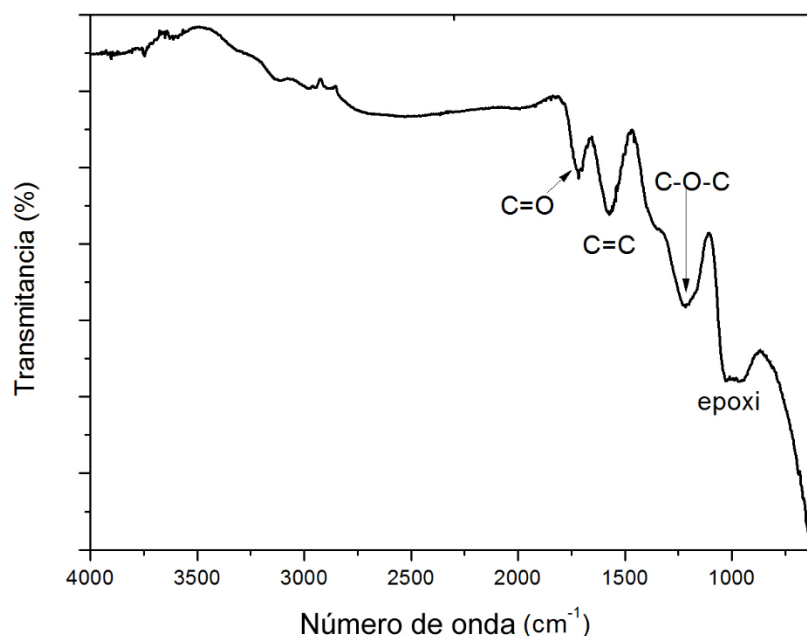


Figura 3.2: Espectro de infrarrojo del GO

La figura 3.2 corresponde al óxido de grafeno sintetizado, se observan las bandas de absorción de los estiramientos y vibraciones de los grupos funcionales, aproximadamente a 1723 cm^{-1} se encuentra una banda correspondiente al estiramiento C=O de los grupos carbonilo, alrededor de 1575 cm^{-1} aparecen la banda debida a la absorción de los estiramientos C=C que son característicos de un anillo aromático, a números de onda inferiores se encuentra la banda de absorción a 1205 cm^{-1} correspondiente a la tensión del grupo epoxi al igual que la banda de flexión del grupo epoxi a 960 cm^{-1} .

Los resultados del espectro de infrarrojo demuestran que el método es consistente además de concordar con la literatura respecto al óxido de grafeno^[86], un aspecto importante a denotar es la ausencia de grupos OH, estos grupos tiene sus bandas características de absorción, estiramientos O-H $\sim 36500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, torsión $1500-1300 \text{ cm}^{-1}$ y a 650 cm^{-1} ^[107]. El material debido a la carencia de las bandas correspondientes al OH tiende a asemejarse más a la estructura propuesta por Hofmann y Holst^[108] ellos propusieron un modelos sencillo con grupos epoxi distribuidos al azar a través del plano basal, básicamente una lámina de óxido de grafeno con sus átomos de carbono dispuestos en un arreglo hexagonal, con grupos oxigenados enlazados a los átomos de carbono Figura 3.3 .

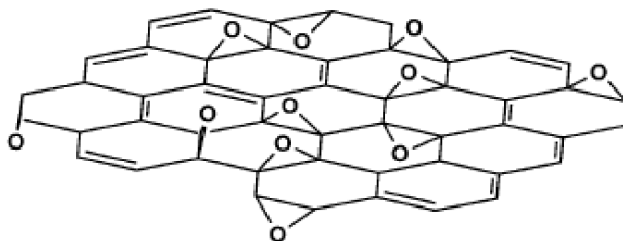


Figura 3.3: Estructura de Hofmann del GO

La estructura del óxido de grafeno varía ampliamente, existen diferentes modelos estructurales, dependiendo de la forma de obtención y la ruta utilizada la estructura posea diferentes grupos funcionales. La carencia de los grupos OH^- se presenta después de la reducción del óxido de grafeno, en dicha reducción la mayor parte de los grupos oxigenados se remueve, pero no en su totalidad además de una pérdida de peso del material debido a la reducción. Como se mostró en la tabla 3.2 se poseen diferentes grados de oxidación del carbono y un incremento de peso en el material sintetizado y al analizar los espectros de IR se puede inferir que se posee GO con carencia de grupos hidroxilo, idóneo para realizar ROP (ruptura de anillo) de los grupos epoxi donde se podrá incorporar los óxidos metálicos a las láminas de grafeno.

3.2.2 Análisis estructural por medio de Difracción de rayos X

Se estudió los patrones de difracción del óxido de grafeno los cuales se demuestran en la figura 3.4:

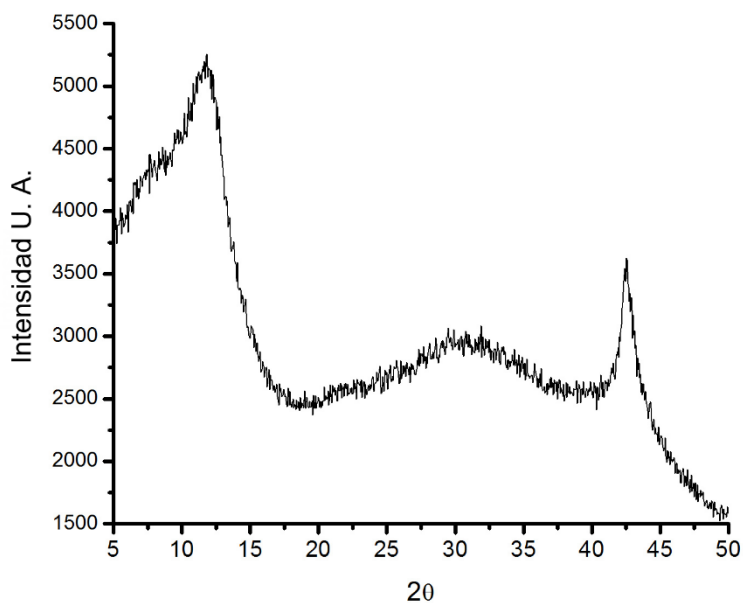


Figura 3.4: Diffractograma de óxido de grafeno

La figura muestra los patrones de difracción de una muestra de óxido de grafeno, inicialmente el grafito presenta dos picos de difracción a 2θ , el pico característico aparece en (002) 25° y el segundo a (100) 44° , debido a la oxidación del grafito el espacio interlamelar del grafito se incrementa, y debido a este incremento el pico característico se desplaza hacia ángulos menores el cual aparece aproximadamente a 12.23° , traduciéndose en un aumento del espacio basal (d_{hkl}) entre las láminas de 3.2 \AA del grafito a $\sim 7.15 \text{ \AA}$ lo cual fue calculado por medio de un programa computacional llamado X'Pert HighScore, dicha distancia entre planos basales de cada lámina confirma la oxidación del grafito y su exfoliación, lo correspondiente a lo reportado anteriormente^[100].

El óxido de grafeno no posee una estructura cristalina en si ya que está constituido por laminas con incrustaciones de oxígenos lo que le confiere un arreglo tridimensional y dicho arreglo tridimensional pertenece a la familia cubica tetragonal, donde $a = b \neq c$, se puede conocer el tamaño del arreglo tridimensional del óxido de grafeno gracias a las ecuaciones de Debye-Scherrer, la cual establece que el tamaño de grano será inversamente proporcional

al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, y se puede conocer el número de láminas aproximadas que puede poseer el arreglo tridimensional tanto para el eje c, como el eje a, además de que se puede conocer el número de láminas de grafeno que compone el arreglo tridimensional esto es por medio de las ecuaciones (4) y (5) postuladas por Bragg ambas se describen :

$$\tau_{c,a} = \frac{K*\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \dots \text{Ecuación (4)}$$

$$n = \frac{\tau_c}{d_{hkl}} + 1 \dots \text{Ecuación (5)}$$

Donde τ es el Tamaño del cristal o del arreglo cristalino en el eje a y c, donde K es una constante denominada factor de forma y está relacionada con el números de electrones que posee la especie, y este varía dependiendo de la dirección debido al tipo de enlaces que existen en un arreglo tridimensional, donde $K_a = 1.84$ y $K_c = 0.9$, la longitud de la onda es representada por $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, el ángulo de difracción del pico característico está representado por $\Theta = 12^\circ$, y $\beta_{1/2}$ representa la anchura a media altura o por sus siglas en ingles FWHM (Full Width at Half Maximum) la cual fue calculada a partir del software Origin utilizando una función Gaussiana, que da como resultado $\beta_{1/2} = 7.8488^\circ$ esto posteriormente es convertido a radianes $\beta_{1/2} = 0.1357 \text{ rad}$. Por lo tanto, el tamaño del arreglo cristalino será: $\tau_c = 10.43 \text{ \AA}$ y $\tau_a = 21.32 \text{ \AA}$. El factor “n” es el número de láminas que componen el arreglo tridimensional el cual es $n = 2.45$ láminas. La figura 3.5 ejemplifica el arreglo tridimensional del material.

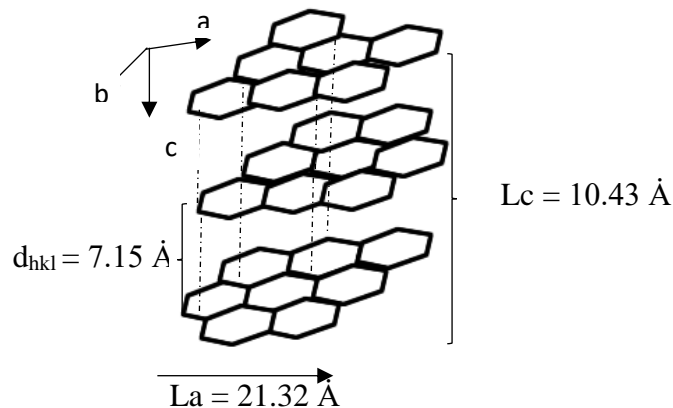


Figura 3.5: Ilustración del arreglo tridimensional

Hay que denotar que la ecuación de Scherrer es una “estimación” del tamaño de cristalitos, esto es debido a que los arreglos tridimensionales suelen tener secciones en las que ceden y puede haber zonas con mayor espacio basal y mayor distancia en los ejes c y a, o existen zonas colapsadas en las cuales el arreglo tridimensional cedió y se tiene un desorden en la estructura lo que conlleva a pérdida de espacios basales y distancias entre ejes. Hay casos en los que se crean puentes dentro de la estructura debido a pequeñas zonas colapsadas que unen los planos.

La distancia basal d_{hkl} es un promedio de las distancias basales de múltiples planos que existen en la muestra analizada, al igual que la L_c y L_a , esta técnica nos proporcionó información de fundamental importancia respecto a nuestro óxido de grafeno sintetizado.

3.2.3 Espectroscopia de Raman

En la Figura 3.6 se muestra el espectro de Raman del GO, donde se pueden observar las bandas D y G, la banda D aparece aproximadamente a 1313 cm^{-1} como un pico intenso y estrecho, esto es debido al proceso de oxidación del grafito, dicha oxidación provoca el rompimiento en los enlaces sp^2 del arreglo de átomos de carbono.

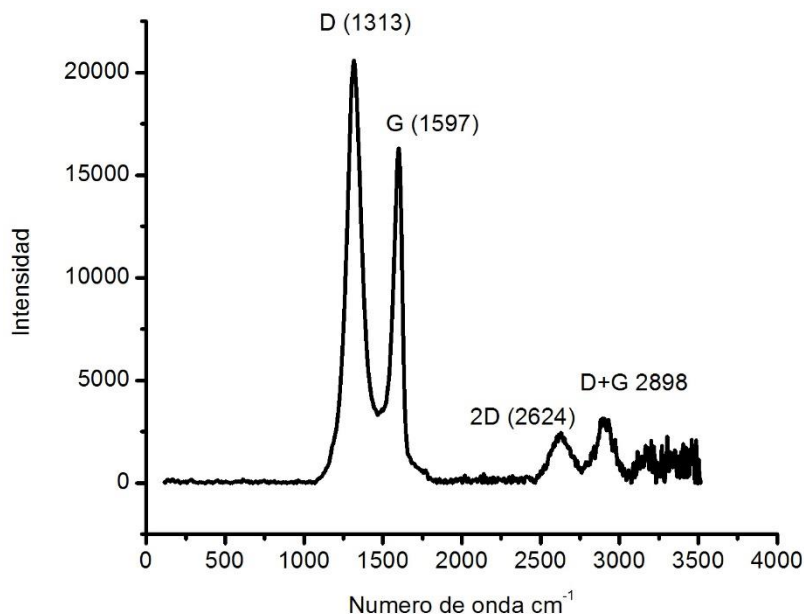


Figura 3.6: Espectro Raman del GO

Se observa en la figura 3.6 que la banda G es inferior a la banda D, y como se mencionaba anteriormente es debido a la pérdida de dominios de los enlaces de los átomos de carbono, la banda G se localiza a 1597 cm^{-1} .

El grafito dispone de un total de 12 modos vibracionales o ramas fonónicas de las cuales 3 son acústicas o desplazamientos de átomos en fase, y 9 ópticas o movimientos de átomos fuera de fase. Dentro de los modos vibracionales en una misma capa de átomos de carbono en hibridación sp^2 se encuentra una banda longitudinal óptica LO (figura 3.7). Dicha banda es denominada banda G, se presenta en los espectros de Raman $\sim 1582\text{ cm}^{-1}$ y es común tanto para el grafito, grafeno, óxido de grafeno y los nanotubos de carbono ^[109].



Figura 3.7: Movimiento atómico de carbonos en el mismo plano correspondiente a la rama E_{2g} activa en Raman

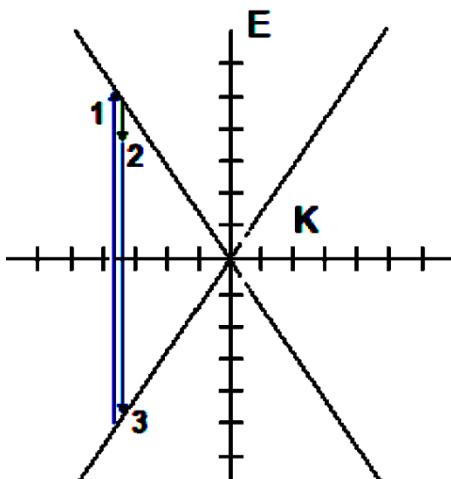


Figura 3.8: Representación de origen fenomenológico de la banda G

El origen de la banda G es explicado a través de un fenómeno en tres etapas de dispersión inelástica de resonancia simple representado en la figura 3.8. Primero un fotón de la radiación incidente proporciona un electrón hasta un estado excitado (etapa 1 figura), generando un par electrón-hueco. Posteriormente, dicho electrón es dispersado inelásticamente por un fonón de centro de zona, de un pequeño vector de onda, (etapa 2 figura) para después producir la recombinación del par electrón dispersado-hueco (etapa 3 figura). En términos más sencillos el electrón que se encuentra en estado basal al ser excitado da un salto energético dejando tras

de sí un hueco denominado “exitón”, al estar en un nivel energético mayor este electrón es disipado de un modo vibracional obedeciendo la estadística de Bose-Einstein^[110], desplazando hacia el centro del vector de onda, el excitón posee una cantidad energética quasi similar y posee una carga inversa al electrón excitado y por medio de la ley de atracción de cargas de Coulomb el electrón es atraído y regresa a su estado basal para recombinarse.

Para explicar el origen de las bandas D y D’ en el espectro de Raman del óxido de grafeno, es necesario explicar el fenómeno de Dispersión Raman Doble Resonante dentro de las propiedades vibracionales del grafito y el grafeno^[111]. Dada la estructura electrónica del grafeno^[109] es fácil encontrar las condiciones de Raman resonantes en los puntos K y K’ de la primera zona de Brillouin.

El proceso de dispersión doble resonante Raman consta de varias etapas que queda representado en la figura 3.9. Primero la absorción del fotón incidente del láser, produce una transición del electrón a un estado real de la banda de conducción, generando un par electrón-hueco y tiene lugar la primera resonancia.

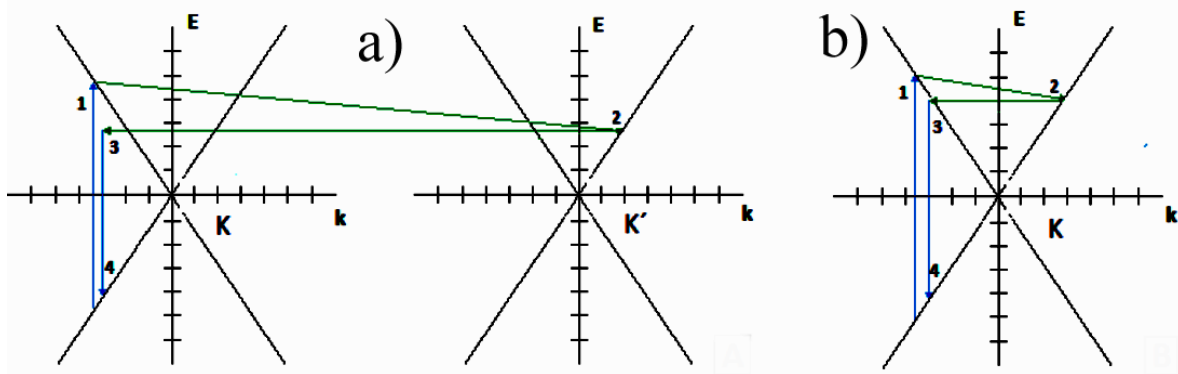


Figura 3.9: Representación del fenómeno de dispersión Raman doble resonante (DRRS) a) origen de banda D, b) Origen de banda D’

Como se muestra en la figura el electrón es dispersado de forma inelástica por un fonón a otro estado real dando lugar a una segunda resonancia. Esta segunda resonancia (etapa 2 figura 3.9) puede derivar de dos formas. Si el fonón que dispersa al electrón posee un vector de onda grande, este es capaz de dispersar el electrón desde un punto K a un punto simétrico K’ (origen de la banda D).

En caso que el electrón que dispersa tenga un vector de onda pequeño el electrón es dispersado en el mismo punto K (origen de la banda D'). Después de la segunda resonancia el electrón regresa de forma elástica a su estado, sin intercambio de energía. La presencia de defectos es la responsable de que el electrón se disperse sin la necesidad de la participación de un segundo fonón de la red. Además, que existe una dependencia lineal de las frecuencias de las bandas D y D' con respecto a la energía con la que se excite la muestra ^[112].

Las bandas 2D y 2D' también se fundamentan en el fenómeno de doble resonancia. El proceso comienza con la transición del electrón a un estado real por efecto de un fonón que incide, y como en el caso de la banda D, el electrón excitado experimenta una dispersión inelástica por un fonón de la red. Sin embargo, tras la segunda resonancia, se produce la transición inversa del electrón a través de una etapa de dispersión inelástica como se muestra en la figura 3.10, con la participación de un segundo fonón.

La dispersión inelástica de un segundo fonón es importante ya que explica por qué las bandas 2D son activas en Raman en ausencia de defectos a diferencia de la banda D. tras esto el proceso finaliza con la etapa de recombinación electrón hueco.

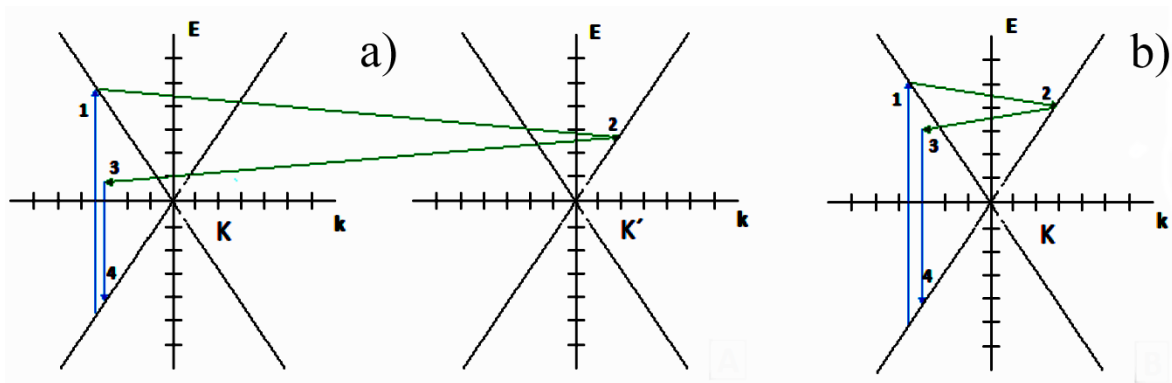


Figura 3.10: Representación del fenómeno de dispersión Raman doble resonante (DRRS) a) origen de banda 2D, b) Origen de banda 2D'

Tanto el espectro del grafeno monocapa como el del grafito poseen espectros Raman similares. Es por ello que es un aspecto importante a tener en cuenta en el estudio de estos espectros, la relación de intensidades entre las bandas G y 2D, que sirve como huella de identidad para diferenciar ambas formas.

El espectro de Raman del óxido de grafeno (figura 3.6) se observa una señal muy elevada de la banda D, debida a los defectos en la estructura cristalina. Se asocia a irregularidades que se presenta el material, donde existen átomos de carbono con hibridación sp^3 unidos a grupos funcionales oxigenados que favorecen el desorden y el pliegue de las capas. Por tanto, la intensidad de la banda D esto es un indicativo del grado de oxidación o presencia de carbonos sp^3 . Existe un modelo que relaciona el cociente de las intensidades de la banda D y banda G, con el tamaño medio de los agregados o regiones con hibridación sp^2 [113]. La ecuación 6 correspondiente es:

$$L_a = \frac{1000}{227 \left(\frac{I_D}{I_G} \right)} \dots \text{Ecuación (6)}$$

Donde I_D e I_G representan las intensidades de las bandas D y G respectivamente y L_a es el tamaño medio de los agregados sp^2 . Al obtener los valores de las intensidades de las bandas D y G son sustituidos en la ecuación (6), y se calculó un tamaño medio de los dominios sp^2 de 3.45 nm. La concentración de estos dominios sp^2 y su relación con los dominios sp^3 , permite controlar las propiedades electrónicas del óxido de grafeno, pasando de un aislante a un semiconductor y a metal.

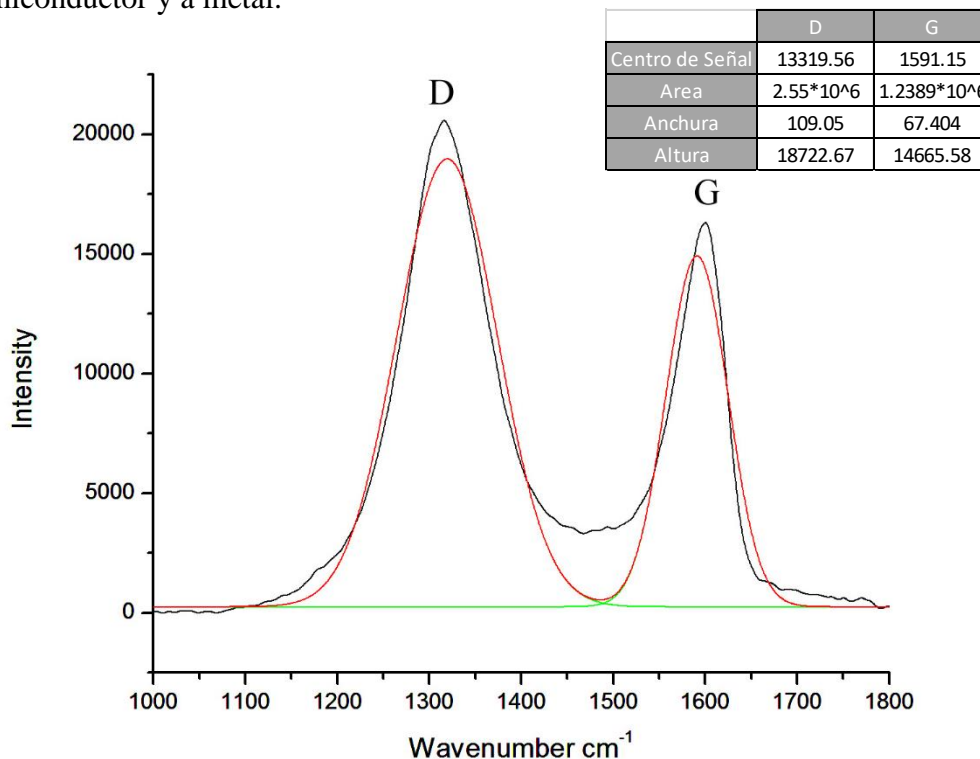


Figura 3.11: Ajuste espectro de Raman región bandas Dy G

Al comparar las bandas con el espectro IR del material se observa la frecuencia perteneciente a la flexión C-O-C de los grupos epoxi y concuerda con la señal de la banda D (1313 cm^{-1}), además se corrobora las señales en la espectroscopia de infrarrojo de los enlaces C=C que poseen una hibridación sp^2 que pertenecen a la señal de la banda G (figura 3.11). Por otro lado, la banda 2D cercana a los 2624 cm^{-1} se puede asociar a un sobretono de la vibración de elongación del enlace C-O, como se mencionaba anteriormente estas bandas son el resultado de una doble resonancia debido a la presencia de imperfecciones relacionadas con la banda D las cuales son atribuidas a los grupos epoxi.

3.2.4 Espectroscopia UV-visible

En la figura 3.12 se muestra el espectro UV-vis del óxido de grafeno, se observa la banda de absorción característica del material alrededor de 265 nm. Esto tiene que ver con los tipos de transiciones electrónicas que posee el óxido de grafeno.

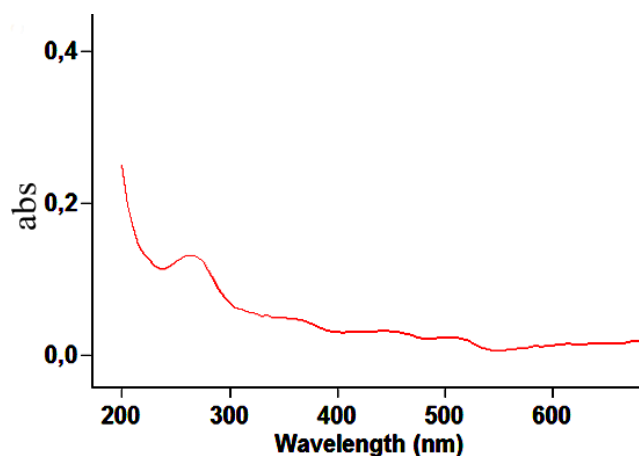


Figura 3.12: Espectro UV-vis del óxido de grafeno

Los desplazamientos de la banda de absorción del material es debido a las transiciones que posee, el óxido de grafeno posee transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ de los enlaces aromáticos C-C, y la región cercana a los 300 nm es atribuida a la transición $n \rightarrow \pi^*$ de los enlaces C=O, la banda se desplaza según el grado de oxidación del material, ya que esto dependerá el tipo de transiciones que estén presentes en este. En la figura 3.13 se muestra un esquema de las transiciones electrónicas.

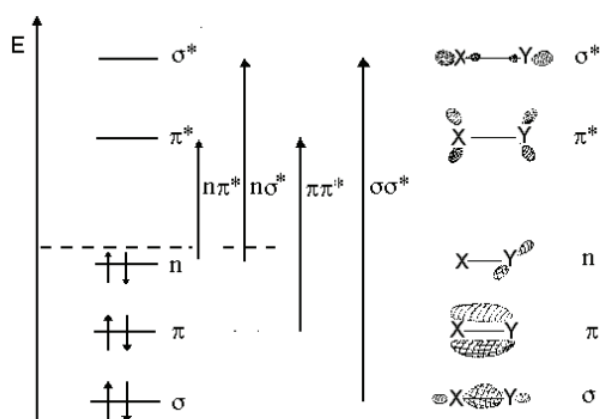


Figura 3.13: Esquema de transiciones electrónicas

El óxido de grafeno presenta señal muy similar a la que poseerían los compuestos insaturados conjugados, retomando la estructura del óxido de grafeno está conformado por átomos de carbono dispuesto en un arreglo hexagonal similar a los compuestos aromáticos, y esto tiene lógica ya que el benceno en los espectros Uv presenta 3 picos de absorción, su banda β que aparece a los 256 nm.

Esta banda es debido a las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$, además los grupos carbonilos adheridos a los átomos de carbono, este grupo presenta electrones de valencia en orbitales σ , un par de electrones en el orbital π y dos pares de electrones no enlazantes sobre el oxígeno. En efecto la presencia del oxígeno con sus pares electrónicos libres hace posible la existencia de transiciones $n\pi^*$ y $n\sigma^*$, estas transiciones presentan sus absorciones a 260-300 nm y 170-190 nm respectivamente.

El arreglo del óxido de grafeno de cierta forma es de un grupo insaturado es por eso que la interacción conjugativa entre los grupos insaturados tienen un acentuado efecto sobre la banda de absorción en UV. Dada la estructura molecular del óxido de grafeno el material presenta desplazamientos batocrómicos hacia número de ondas ligeramente mayores. Aunque hay que tener presente el efecto de la solvatación, aun en los solventes más inertes se observa una significativa pérdida de estructura fina vibracional. En solución las frecuentes colisiones reducen el tiempo de vida de los estados rotacionales ensanchando notablemente las líneas espectrales que integran cada componente vibracional de la banda electrónica, haciendo imposible su observación independiente. En el caso del grupo carbonilo la presencia de solventes polares hidroxílicos (como etanol o agua) el par libre de electrones del oxígeno carbonílico, que posee carácter básico, puede formar enlaces por puentes de hidrógeno con los grupos OH de las moléculas del solvente, entre más polar sea el solvente se registraran desplazamientos hipsocrómicos en la banda de absorción o desplazamientos batocrómicos entre menos polar este sea ^[114].

3.2.5 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la imagen 3.14 Muestras dos micrografías del óxido de grafeno sintetizado a 2,000(x2000) y 10,000 (x10000) aumentos ambas con un voltaje de 20 kV. En el a) se observa el material con un acercamiento de 10 μm y se puede observar claramente la entropía de las láminas del óxido de grafeno, una característica de este material, esto está asociado a la banda D que se presentaba en la espectroscopia de Raman, en la cual se observaba una banda con una gran intensidad referida a las irregularidades del material, a pesar de las irregularidades se pueden apreciar hojuelas de gran tamaño. En el b) es un acercamiento a una de las hojuelas con gran longitud, y se observa que, a pesar de poseer grupos oxidados incrustados a su estructura, las hojuelas carecen de grandes deformaciones.

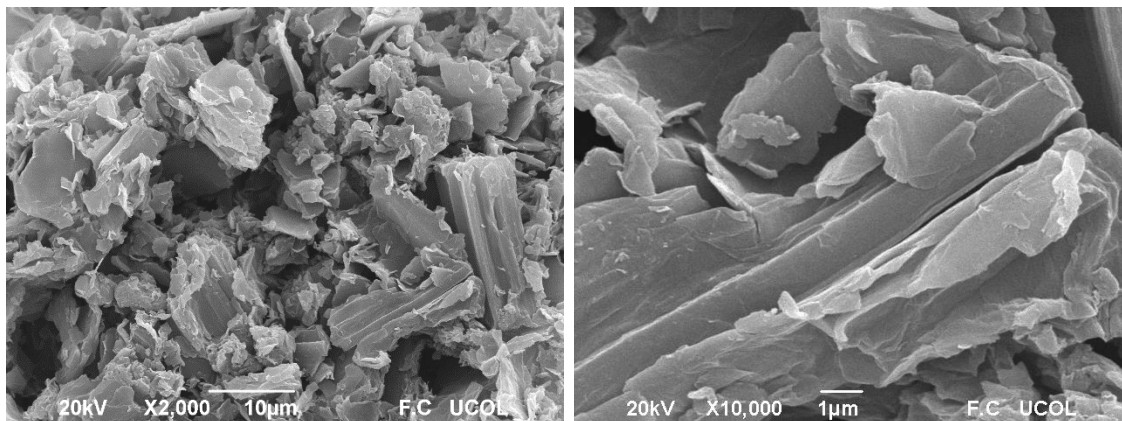


Figura 3.14: Micrografía SEM del GO ,a) x2,000 y 10 μm , b) x10,000 y 1 μ

Las micrografías corroboran lo mostrado con los espectros de Raman, se posee un material con una gran entropía o desorden de las hojuelas, que posee agregados de ~ 3.45 nm, y que existe la presencia de grupos oxigenados, la red de átomos de carbono mantiene un dominio en los enlaces sp^2 . La caracterización de rayos X también se relaciona, en el cálculo del tamaño del “cristalito” en el eje C se tiene un valor alto y al ser una estructura tetragonal $c = b$, al analizar el “cristal” en su totalidad como resultado se tendrá láminas de gran tamaño como se muestra en la micrografía.

También se llevó a cabo el análisis EDS donde se observan los elementos químicos que componen el material en una zona observada, como se muestra en la figura 3.15.

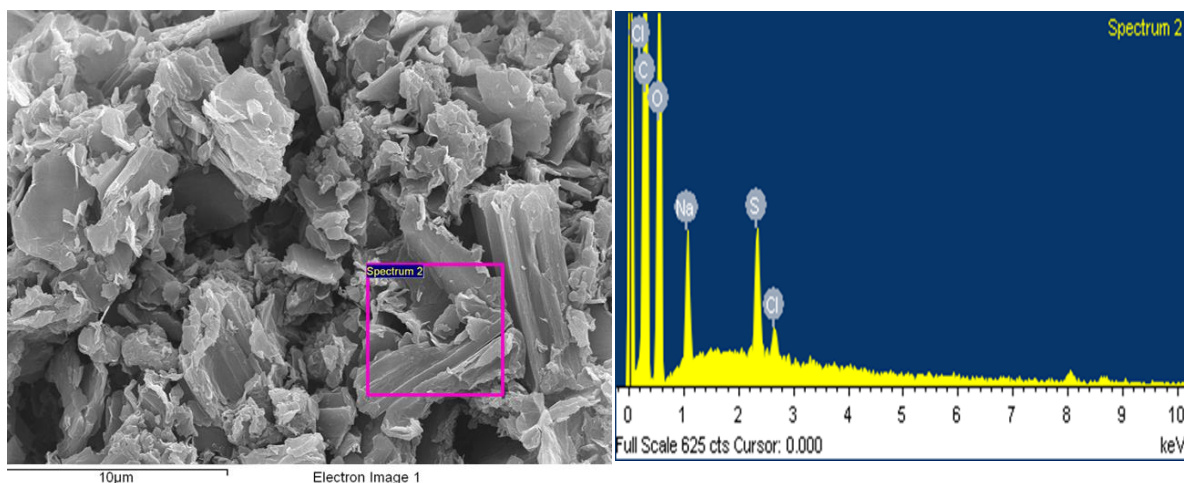


Figura 3.15: Análisis composicional por EDS del óxido de grafeno

Tabla 3.4: Análisis composicional de la lámina de óxido de grafeno por EDS

Elemento	% Peso	% Atómico
C	65.05	71.85
O	32.45	26.91
Na	1.33	0.76
S	0.91	0.38
Cl	0.26	0.1

El análisis composicional concuerda con el cálculo estequiométrico realizado para calcular teóricamente el peso del oxígeno presente en el óxido de grafeno, pero hay que tomar en cuenta cierta desviación estándar o error, ya que para que sea un análisis 100 % se debe realizar por lo menos 15 exploraciones a la zona y realizar un promedio, la zona elegida para el análisis fue al azar, esto con el fin de minimizar el error y tener así una aproximación lo más cercana posible. Algo que hay que notar es que aún está presente el azufre de la síntesis de oxidación, además de sodio y cloro muy posible contaminación por el ambiente, debido a que el experimento se realizó en una zona costera.

3.3 ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO CON ZnO

La funcionalización del óxido de grafeno con el óxido de zinc fue indispensable la presencia de grupos epoxi los cuales en la suspensión alcohólica a temperatura y en presencia del ZnO se llevará a cabo el “ROP” en estos grupos, para esta funcionalización era necesario tener una aproximación de los moles y peso de los oxígenos presentes en el material. Para disminuir el error en base a un software de computación de los lotes de óxido de grafeno sintetizado se buscó aquellos con un similar grado de oxidación, y estos lotes fueron V, VI, VIII.

3Tabla 3.5: Pesos de ZnO para el dopaje

				moles	gramos
ZnO	Moles de O de lote VI			0.01616225	0.25859594
0.5		1		1.5	
Peso gr	moles	Peso gr	moles	Peso gr	moles
0.12929797	0.00808112	0.25859594	0.01616225	0.3878939	0.02424337
				moles	gramos
ZnO	Moles de O de lote V			0.01672527	0.2676044
0.5		1		1.5	
Peso gr	moles	Peso gr	moles	Peso gr	moles
0.1338022	0.00836264	0.2676044	0.01672527	0.4014066	0.02508791
				moles	gramos
ZnO	Moles de O de lote VIII			0.01693713	0.27099403
0.5		1		1.5	
Peso gr	moles	Peso gr	moles	Peso gr	moles
0.13549702	0.00846856	0.27099403	0.01693713	0.40649105	0.02540569

Como se observa en la tabla se usó la misma relación molar del oxígeno presente en el óxido de grafeno, para las relaciones 1:0.5, 1:1, 1:1.5 de óxido de zinc que se agregaría para el dopaje, debido a que los sitios activos para el anclaje del ZnO serían los sitios oxidados en las láminas de GO y en base a estas relaciones se estudió el band gap que poseería el material dopado.

3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X GO/ZnO

En la figura 3.16 se muestran los patrones de difracción de las especies GO, ZnO y GO/ZnO de forma ascendente.

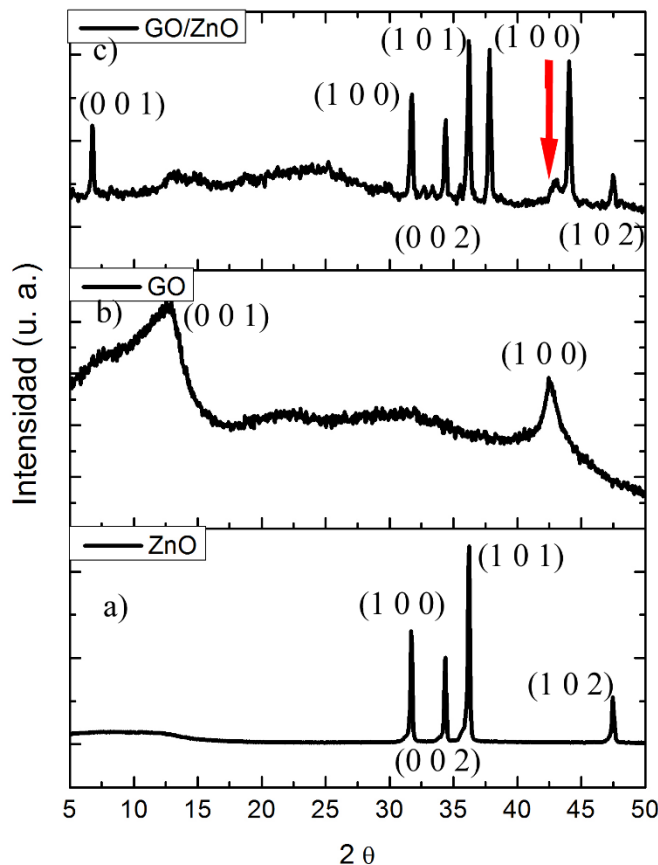


Figura 3.16: Patrones de difracción a) ZnO, b) GO e c) GO/ZnO

El inciso a) muestra los patrones de difracción del ZnO, el b) muestra los patrones del óxido de grafeno y se ven claramente sus picos característicos y que corresponden a la estructura wurzita, el inciso c) se observa en el difractograma que el pico del óxido de grafeno tiene un corrimiento hacia ángulos inferiores (6.81°) esto posiblemente debido a la incorporación de una estructura cristalina entre cada capa de grafeno, como consecuencia el espacio basal entre lámina y lámina es superior (12.97 \AA) además que el pico se hace más afilado y pequeño. En este caso el ZnO, los patrones de difracción del ZnO no se ven afectados, quien sufre un cambio es el GO, sin embargo, existe la aparición de 2 picos que no aparecen en los patrones

de difracción del ZnO y del GO. El primer pico aparece aproximadamente en 37.93° un pico alto y bien definido y el segundo pico aparece en 44.07° casi de la misma intensidad que el anterior, esto quiere decir que existe un arreglo tridimensional bien definido entre los cristales del óxido de zinc y las láminas de grafeno. La tabla 3.6 muestra las características de cada pico, junto con la determinación del tamaño de los cristales de ZnO y el arreglo del GO.

Tabla 3.6: Patrones de DRX ZnO, GO/ZnO

ZnO					
l miller	Anguo Θ	dhkl	FHWM	La \AA	Lc \AA
(1 0 0)	31.6938	1.46621008	0.16992	3.721	
(0 0 2)	34.3824	1.36408366	0.16917		6.172
(1 0 1)	36.2068	1.30407034	0.18409		
(1 0 2)	47.489	1.04499324	0.258		

GO/ZnO			
l miller	Anguo Θ	dhkl	FHWM
(0 0 1)	6.81129	12.97	0.182
(1 0 0)	31.816	2.82	0.2532
(1 0 1)	34.462	2.616	0.2368
(1 0 2)	35.956	2.4729	0.2298
(? ? ?)	37.93	2.37	0.325
(1 0 0)	43.08	2.1013	0.923
(? ? ?)	44.07	2.0534	0.39
(1 0 2)	47.44	1.9148	0.258

ZnO		GO	
La \AA	Lc \AA	La \AA	Lc \AA
3.40664619	7.153957	18.5218934	8.81994924

La información sugiere que si existe una relación directa con el arreglo tridimensional del GO ya que su tamaño de cristalito en el eje c se redujo de 10.43\AA a tan solo 8.819\AA una reducción notable aproximadamente 15.44% de su tamaño, las características del óxido de zinc no variaron considerablemente. Aproximadamente en los ángulos 13° y 24° se aprecia intentos de picos, el pico de los 13° debe ser remanentes del GO en la muestra y la señal en el ángulo 24° pertenece a la señal del óxido de grafeno reducido, esto demuestra que el material se redujo sin embargo debido a la presencia de un elemento extraño entre sus láminas este mantiene una estructura tridimensional bien definida.

Los patrones del GO/ZnO son prometedores, para comprender la formación de un arreglo tridimensional entre el ZnO y el GO al analizar la estructura del ZnO la estructura wurzita como se muestra en la imagen 3.17 se observan los átomos de zinc (esferas oscuras) y los átomos de oxígeno (esferas claras) forman una estructura hexagonal, muy parecida a la estructura que presenta el grafito ^[115], esta estructura es muy estable a las condiciones de reacción a las que se llevó el dopaje.

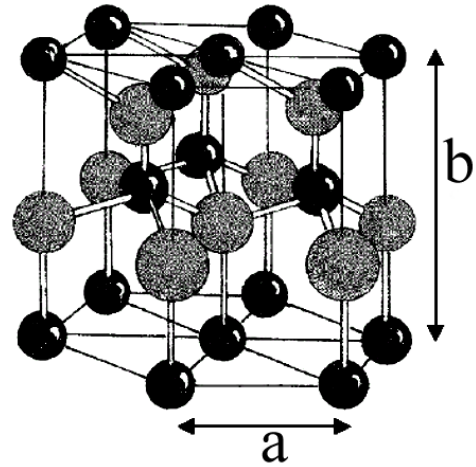


Figura 3.17: Estructura cristalina del ZnO

Pero la naturaleza semiconductor del material le permite la posibilidad de interactuar con los electrones presentes en el medio, en este caso los electrones presentes en la red hexagonal de grafeno, recordando la reacción esta se llevó en medio alcohólico y debido a la reducción del óxido de grafeno el alcohol etílico pasaría a formar ácido acético más agua, generando electrones libres en la red de grafeno, sitios idóneos para el anclaje del ZnO.

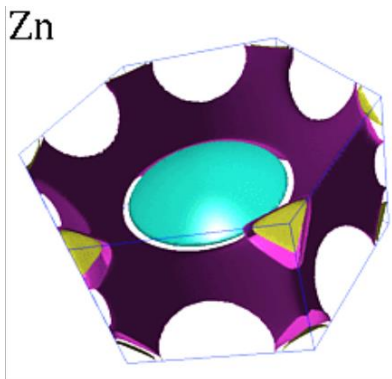


Figura 3.18: Superficie de Fermi del ZnO

Como se muestra en la figura 3.18 la superficie de Fermi del zinc se mantiene muy idéntica para el ZnO, la estructura cristalina del óxido de zinc en la primera zona de Brillouin (PZB) muestra 7 átomos de zinc en cada una de las bases, hay que tomar en cuenta que estos átomos están enlazados cada uno a un respectivo oxígeno, el zinc posee 2 electrones en su última capa de valencia, por ende, se tienen por cada base o cara 7 electrones disponibles para interactuar. Existen dos posibles interacciones que pueden ocurrir, ZnO puede ser reducido al anclarse al grafeno debido a la presencia de

electrones libres dejados por los oxígenos durante el proceso de oxidación del etanol. La segunda interacción es una oxidación de alguno de los átomos de las caras del ZnO hay existir 14 electrones disponibles la interacción, el proceso de oxidación del ZnO también es factible, de esta forma se anclaría directamente con un oxígeno de la red de átomos de carbono

ampliando el espacio basal entre lámina y lámina. Ambas interacciones son posibles y en efecto ocurren simultáneamente, debido a que el ZnO es electrónicamente estable por la resonancia que existe entre los electrones del zinc con los del oxígeno (Ü. Özgür y col., 2005), así que si este llega a ganar un electrón por estabilidad electrónica buscaría oxidarse y viceversa. Al analizar con detenimiento los patrones de difracción del peróxido de zinc (ZnO_2) que se muestran en la figura 3.19 se observan las 2 señales sin identificar que aparecen en el difractograma del GO/ZnO.

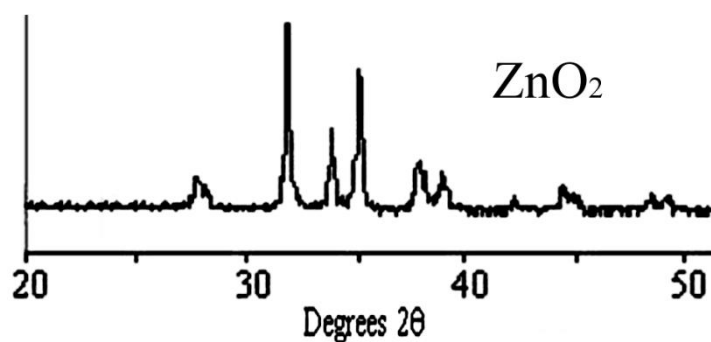


Figura 3.19: Patrones de difracción de ZnO_2 ^[116]

El difractograma mostrado es de la síntesis de ZnO_2 realizada por Chin Cheng en el 2005, la síntesis del peróxido de zinc se lleva a cabo a partir de la hidrólisis del ZnSO_4 con NH_4OH a $75\text{ }^\circ\text{C}$, la síntesis es completamente diferente a la realizada durante el dopaje, esto quiere decir que existe una interacción directa con al menos un átomo de zinc con los oxígenos de los grupos epoxi anclados a la red de grafeno, esto es factible según Ü. Özgür que el ZnO es capaz de oxidarse en una zona y ganar electrones (reducirse) en otra zona. Al anclar se el ZnO incrementa enormemente el espacio basal que existe en las láminas de grafeno, así como se ilustra en la figura 3.20 y queda plasmado numéricamente con la ecuación de Bragg.

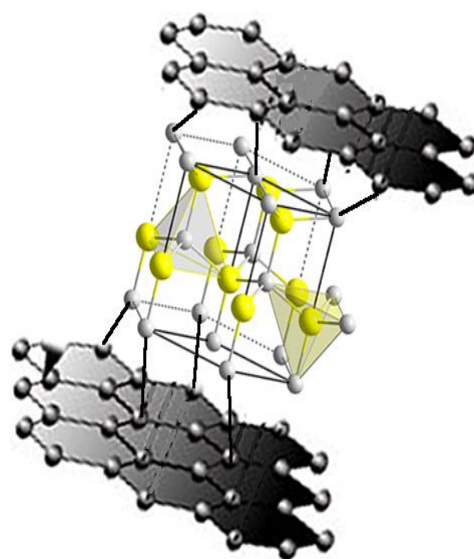


Figura 3.20: Representación estructural GO/ZnO

3.5 ESPECTROCOPIA DE RAMAN DE LA MUESTRA GO/ZnO

En la espectroscopia de Raman el material es sometido a una radiación comprendida en el espectro de infrarrojo, el material sometido a esta radiación generará movimientos vibracionales en los electrones presentes generando bandas de absorción en el espectro. Cada material presenta picos de absorción en regiones específicas debido a las dispersiones fonónicas. En la figura 3.21 se observan los espectros de óxido de grafeno con diferentes concentraciones de zinc.

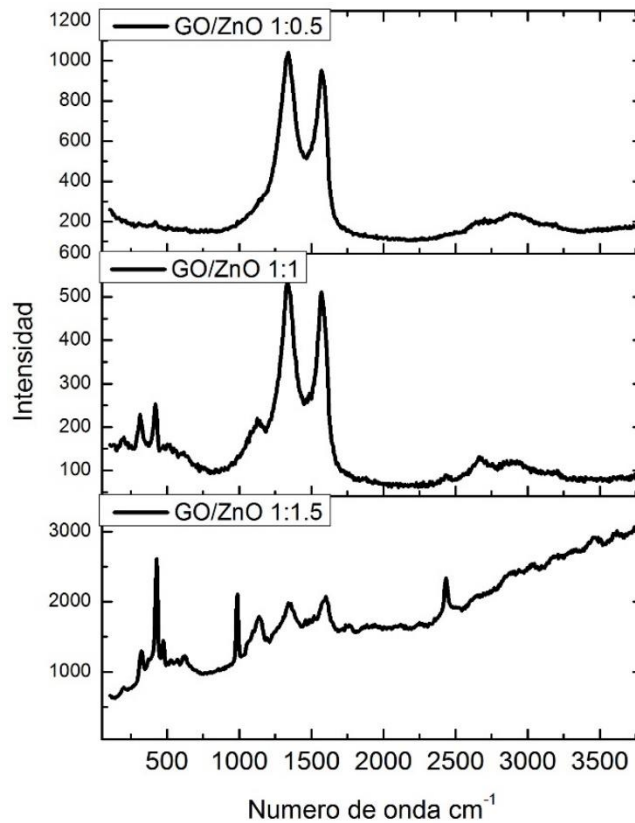


Figura 3.21: Espectros de Raman de GO/ZnO

Se aprecia como al incrementar la carga de óxido de zinc las bandas de absorción se van haciendo presentes. El óxido de grafeno con una carga de 0.5 de ZnO las bandas características del ZnO no son apreciables del todo debido a que es opacada por la intensidad de las bandas de absorción del grafeno, pero se infiere que si está presente en el material, debido a que el proceso de incorporación de los metales está basado en la reducción del grafeno, sería muy notable que decreciera la banda D ya que la dispersiones fonónicas

debidas a los oxígenos presentes en la red de átomos de carbono se verían disminuidas debido a la reducción, pero en el espectro se observa la banda D con una intensidad similar al material con una relación de carga de 1:1.

Si analizamos el espectro del ZnO como se muestra en la figura 3.22, se aprecia los movimientos vibratoriales pertenecientes a la molécula del óxido de zinc y además la frecuencia a la que absorbe el material. En la tabla 3.7 se muestran las bandas de absorción de los materiales de GO/ZnO 1:1 y GO/ZnO 1:1.5.

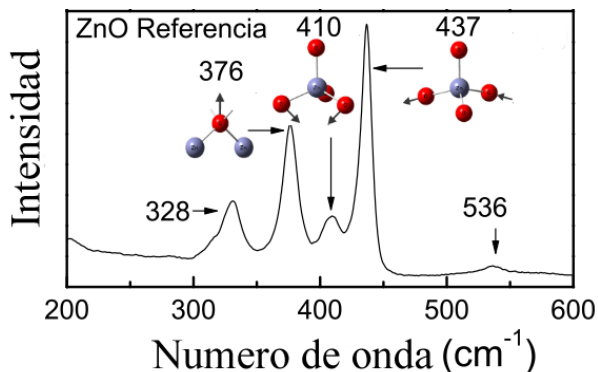


Figura 3.22: Espectros de Raman de ZnO

Tabla 3.7: Desplazamientos de Raman

GO/ZnO 1:1		GO/ZnO 1:1.5	
Intensidad	Desplazamiento Raman	Intensidad	Desplazamiento Raman
180	205	775.4	205.54
232.43	304.93	1278	317.35
251.36	427.39	2603.2	416.74
156.99	514.35	1437.7	464.66
221.91	1131.97	1221.31	626.16
533.8	1330.75	2088.52	997.09
515.24	1577.4	1791	1144.4
89.97	2441.7	1998.3	1355.59
132.04	26665.37	2088.52	1602.29
121.53	2887.22		

En la tabla 3.7 se muestra las frecuencias a las cuales los materiales presentan absorción, ambos materiales tienen consistencia entre sí, hay que mencionar que el óxido de zinc presenta el fenómeno de fluorescencia lo que provoca la aparición de múltiples bandas de poca intensidad. El desplazamiento de Raman que se encuentra alrededor de los 1100 esta banda es consecuencia de la presencia de carbonato CO_3^{2-} . El fenómeno de fluorescencia es responsable que el espectro del material GO/ZnO 1:1.5 presente mucho ruido a partir de los 2000 cm^{-1} . En el apartado anterior se mencionaba que existió un cambio en la estructura del óxido de zinc debido a los patrones de difracción, en este caso no es la excepción, debido a

corrimientos en las bandas de absorción de los materiales, y la aparición de una banda alrededor de los 200 cm^{-1} esto es consecuencia de una dispersión de fonones con mayor carga, esto quiere decir que al existir el existir esta dispersión diferente al ZnO de referencia la influencia del grafeno en el zinc es significativa para alterar el ciclo de dispersión fonónica del ultimo electrón de la capa de valencia.

Por espectroscopia de Raman no es posible determinar si el grafeno tiene influencia en el ZnO con una relación de 1:0.5, debido a que es una carga mínima de ZnO con respecto al grafeno y debido a esto solo se observan las dispersiones fonónicas por parte del grafeno, con forme se aumenta la carga de ZnO es más notable la presencia y actividad del ZnO. Los desplazamientos de Raman de los materiales con una relación 1:1 y 1:1.5 poseen una gran intensidad a comparación del ZnO de referencia, esto es una señal de que existe una interacción electrónica en otras palabras interacción química entre los compuestos.

Esta interacción química concuerda con la caracterización estructural del material, ya que en el análisis de difracción de rayos x se observa un cambio de la estructura cristalina del óxido de zinc la cual tiende a asemejarse a la estructura o composición del peróxido de zinc, esto basado en el desplazamiento Raman de la banda E_{2h} esta banda aparece a los 437 cm^{-1} en la referencia, pero en los materiales sintetizados sufre desplazamientos y ligeros ampliamentos, este desplazamiento está relacionada fuertemente con el isótopo del oxígeno presente en el material^[117].

Con lo anteriormente mencionado si, se analiza el desplazamiento de Raman del material rGO/ZnO 1:1 se observar que el desplazamiento de la banda E_{2h} es el más amplio de los materiales sintetizados, se atribuye esta amplitud a la interacción del zinc con los oxígenos presentes en el material, y dicha interacción afectaría directamente en las propiedades ópticas del material. En la muestra rGO/ZnO 1:1.5 el desplazamiento Raman de la banda E_{2h} también es notorio en este material, esto quiere decir que ambos materiales presentaran propiedades ópticas diferentes a las del óxido de zinc, ya que presentan una dispersión fonónica diferente a la del ZnO además, que el desplazamiento de la banda E_{2h} indica una clara interacción de los oxígenos, por medio de las técnicas de difracción de rayos x y Raman es notorio una modificación en la estructura y enlaces químicos del material sintetizado.

3.6 ESPECTROCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-vis GO/ZnO

La técnica de reflectancia difusa UV-vis complementada con la ecuación Kubelka-Munk permite identificar la cantidad de energía necesaria para que los electrones de valencia logren llegar a la banda de conducción, esta es una propiedad de los semi-conductores.

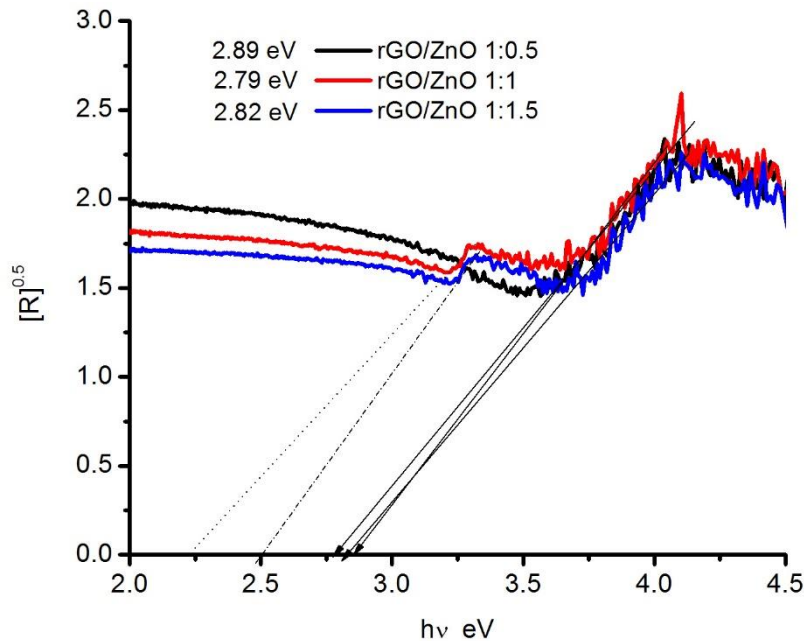


Figura 3.23: Espectro Kubelka-Munk y estimación del E_g en los sistemas rGO/ZnO

En la figura 3.23 se muestra en espectro UV-vis con el módulo de reflectancia difusa después de aplicar la ecuación Kubelka-Munk, como la gráfica lo indica los valores del E_g sufren un corrimiento hacia la región visible, los valores de E_g indican que la relación 1:1 de rGO/ZnO son los que tienen un ancho de banda prohibida inferior, la relación 1:1.5 de rGO/ZnO posee un valor ligeramente superior a la anterior muestra, mientras que la relación de rGO/ZnO de 1:0.5 es la que mayor ancho de banda prohibida presenta tendiendo más a la región Uv que la visible. Los materiales con la relación de carga 1:1 y 1:1.5 presenta una ligera y prematura activación esta activación en la región visible puede deberse al cambio de la estructura de los materiales, sin embargo, estas ligeras activaciones deberán ser estudiadas más a fondo para determinar su naturaleza. Recordando que el óxido de zinc posee un ancho de banda prohibida superior a 3.2 vemos que incluso el material con el ancho de banda prohibida más amplio sigue siendo inferior al del ZnO, los materiales sintetizados se acercan más a la región

visible, este es un claro ejemplo de que existe una interacción directa entre el óxido de grafeno y el ZnO. Como se muestra en la tabla 3.8 se pueden observar las propiedades ópticas de los materiales sintetizados junto a las propiedades del ZnO demás del porcentaje de mejora respecto al ancho de banda prohibida del ZnO, todos los materiales caen en la región visible.

Tabla 3.8 Propiedades ópticas

Muestra	Propiedades Ópticas		
	Eg (ev)	λ_{max} (nm)	% Eg
ZnO	3.3	370.94	
rGO/ZnO 1:0.5	2.89	424.57	12.42424242
rGO/ZnO 1:1	2.79	437.36	15.45454545
rGO/ZnO 1:1.5	2.82	433.13	14.54545455

En la sección donde se estudió los patrones de difracción se encontró que efectivamente existe un cambio en la estructura tridimensional del material, y que dicho cambio es debido a la existencia de enlaces químicos, dichos enlaces químicos quedaron confirmados por medio de la espectroscopia de Raman donde se aprecia el desplazamiento y amplitud del desplazamiento Raman de la banda E_{2h} , dichos enlaces químicos afectarían las propiedades ópticas del material sintetizado, y efectivamente por medio de la espectroscopia UV-vis con reflectancia difusa se confirma lo anterior mencionado tenemos un aminoramiento superior al 12% del ancho de banda prohibida en todos los materiales sintetizados. El mejoramiento del ancho de banda prohibida del 15.45% pertenece a la muestra de rGO/ZnO con una relación 1:1, vemos que una relación equitativa al grado de oxidación del grafeno es favorable en este caso, al ser superior la relación de rGO/ZnO se tiene una disminución de sus propiedades ópticas el cual posee un 14.54 % de mejoramiento en el ancho de banda prohibida respecto al ZnO, el material con una relación rGO/ZnO 1:0.5 sus propiedades ópticas son las más bajas con tan solo 12.42 %, pero a pesar de eso sigue siendo un ancho de banda prohibida muy inferior al del ZnO. Los materiales sintetizados presentan buenas propiedades ópticas para su futura implementación sea en celdas solares, en celdas ITO, o como fotocatalizadores para la degradación de colorantes, contaminantes o para la reducción de metales presentes en los mantos freáticos utilizando el sol como fuente de radiación para su activación.

3.7 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA POR SEM

En la figura 3.24 se observan imágenes de la Microscopía electrónica de barrido a diferentes aumentos, en estas imágenes se observa las láminas de grafeno con partículas de ZnO sobre ellas demostrando la funcionalización del ZnO con las láminas de grafeno, se aprecia una aparente distribución de los materiales, pocos aglomerados, las láminas de grafeno poseen pocas imperfecciones a pesar de la incorporación del ZnO a estas, a pesar de la entropía aparente del material se tienen buenas propiedades ópticas, en palabras de Benoit Mandelbrot en su artículo “¿Cuánto mide la costa de Gran Bretaña?” publicado en Science 1967 “ Existe orden en el caos y viceversa, las propiedades de la naturaleza se encuentran allí”

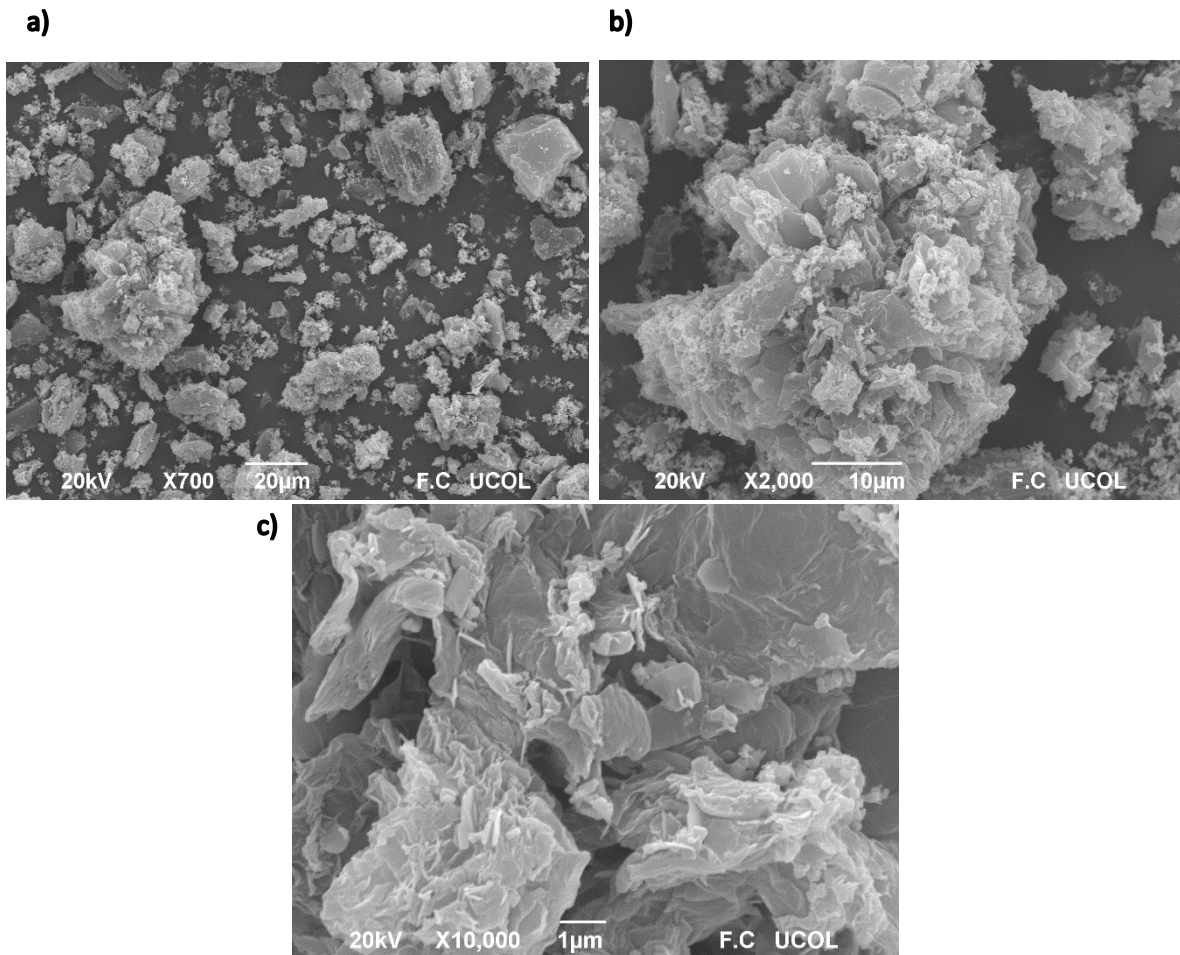


Figura 3.24: a) rGO/ZnO a 20 μm , b) rGO/ZnO 10 μm y c) 1 μm

3.8 ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO CON TiO₂

Al igual que en la funcionalización del GO con ZnO el dióxido de titanio fue funcionalizado de la misma manera, ambos óxidos metálicos poseen un peso atómico casi similar por lo tanto las relaciones molares se mantuvieron igual, el TiO₂ utilizado es de marca comercial conocido como DEGUSSA P25, este tipo de TiO₂ presenta una estructura mayoritariamente constituido por la fase anatasa y una pequeña parte de la fase rutilo, la fase anatasa presenta activación en la región UV debido a que posee un ancho de banda prohibida de 3.22 eV, además de que este material presenta una gran estabilidad química.

Tabla 3.8: Peso TiO₂ para la síntesis

				moles	gramos
DEGUSSA	Moles de O de lote VI			0.01616225	0.25859594
0.5		1		1.5	
Peso gr	moles	Peso gr	moles	Peso gr	moles
0.12929797	0.00808112	0.25859594	0.01616225	0.3878939	0.02424337
				moles	gramos
DEGUSSA	Moles de O de lote V			0.01672527	0.2676044
0.5		1		1.5	
Peso gr	moles	Peso gr	moles	Peso gr	moles
0.1338022	0.00836264	0.2676044	0.01672527	0.4014066	0.02508791
				moles	gramos
DEGUSSA	Moles de O de lote VIII			0.01693713	0.27099403
0.5		1		1.5	
Peso gr	moles	Peso gr	moles	Peso gr	moles
0.13549702	0.00846856	0.27099403	0.01693713	0.40649105	0.02540569

Se mantienen las relaciones 1:0.5, 1:1 y 1:1.5 para la carga de dióxido de titanio utilizado para el dopaje, esto con el fin de poder comparar las propiedades y características de los materiales funcionalizados, e identificar el material que posea mejores propiedades ópticas, más específicamente un ancho de banda prohibida menor. El TiO₂ marca DEGUSSA P25 es uno de los mejores productos en el mercado debido a sus propiedades ópticas y muy alta estabilidad química.

3.9 DIFRACCIÓN DE RAYOS X GO/TiO₂

En la figura 3.25 se muestran los patrones de difracción de las especies GO, TiO₂ (DEGUSSA P25) y rGO/TiO₂.

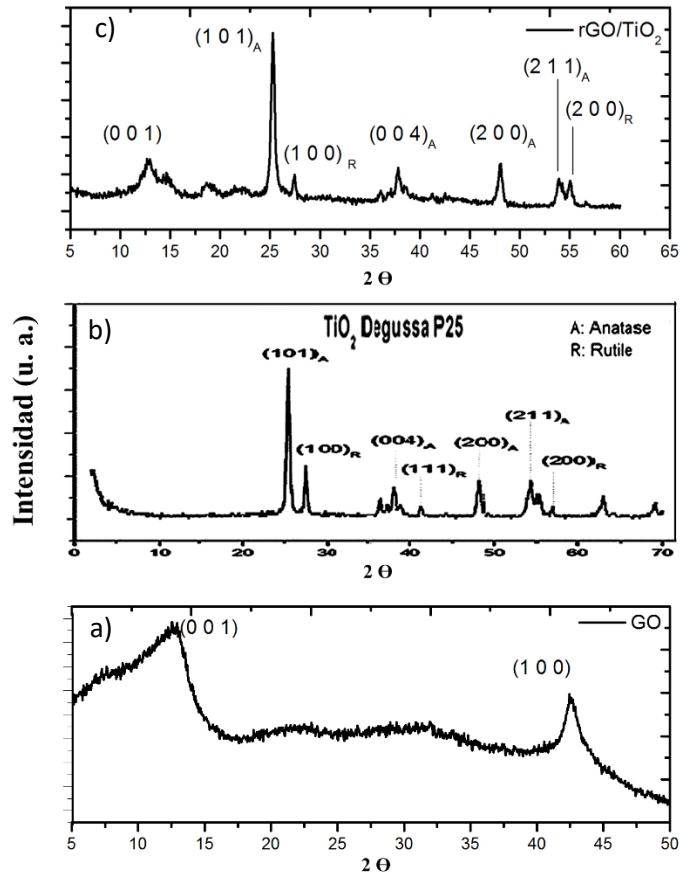


Figura 3.25: Patrones de difracción de a) GO, b) TiO₂ DEGUSSA P25 y c) rGO/TiO₂

En el inciso a se puede observar los patrones de difracción del GO precursor junto con sus índices de Miller, en el inciso b se tiene los patrones de difracción del DEGUSSA P25 junto con los índices de Miller pertenecientes a cada fase del material tanto para la fase anatasa como la rutilo. Pero es el inciso c que muestra una gran peculiaridad, al analizar los patrones de difracción del óxido de grafeno estos han cambiado demasiado a comparación del precursor, el pico característico del óxido de grafeno aparece a $2\theta = 12.76^\circ$ aunque no haya sufrido corrimientos a ángulos menores si sufrió un estrechamiento además de un pequeño brazo del lado derecho, además la aparición de un pico aproximadamente a $2\theta = 19^\circ$ este pico

puede atribuirse a los patrones de difracción de los materiales grafíticos, se tiene la disminución o casi desaparición de del pico en el ángulo $2\Theta = 44^\circ$, estos picos característicos del óxido de grafeno brindan mucha información de cada lámina unitaria, la reducirse a casi desaparecer el pico en el ángulo $2\Theta = 44^\circ$ se ha reducido o casi perdido el arreglo tridimensional de las láminas de grafeno, por ende la distancia en el eje “c” es muy pequeña algo que se refleja en la tabla 3.9, donde las características del material funcionalizado se agrupan, se aprecia que las distancias interplanares de cada ángulo de difracción con sus respectivos índices de Miller.

Tabla 3.9: Patrones de DRX GO/TiO₂

l miller	TiO ₂				a=b≠c	
	Anguo Θ	dhkl	FHWM	La Å	Lc Å	
(1 0 1)	25.6	1.78278856	0.47	3.79	9.81	Anatasa
(1 0 0)	27.63	1.66102583	0.49	4.59	2.95	Rutilo
(0 0 4)	37.85	1.25541158				
(1 1 1)	41.15	1.17063416				
(2 0 0)	48.1	1.03493512				
(2 1 1)	53.94	0.9528846				
(2 0 0)	55.06	0.93968955				

GO/TiO ₂			
l miller	Anguo Θ	dhkl	FHWM
(0 0 1)	12.76	6.89	0.48
(1 0 1)	25.6	3.52	0.48
(1 0 0)	27.63	3.24	0.48
(0 0 4)	37.85	2.38	0.48
(1 1 1)	41.15	2.19	0.48
(2 0 0)	48.1	1.89	0.48
(2 1 1)	53.94	1.7	0.48
(2 0 0)	55.06	1.66	0.48

TiO ₂		GO	
La Å	Lc Å	La Å	Lc Å
3.47590878	7.29940845	6.18163283	2.94363468

La información presentada por los difractogramas y la tabla demuestra que existe un arreglo tridimensional ligeramente diferente en el material funcionalizado, con respecto al dióxido de titanio se tiene la desaparición de un pico de la fase rutilo en el ángulo $2\Theta = 41^\circ$, además

de que existe un incremento en la intensidad del pico localizado en el ángulo aproximadamente a $2\Theta = 55^\circ$ perteneciente a la fase rutilo.

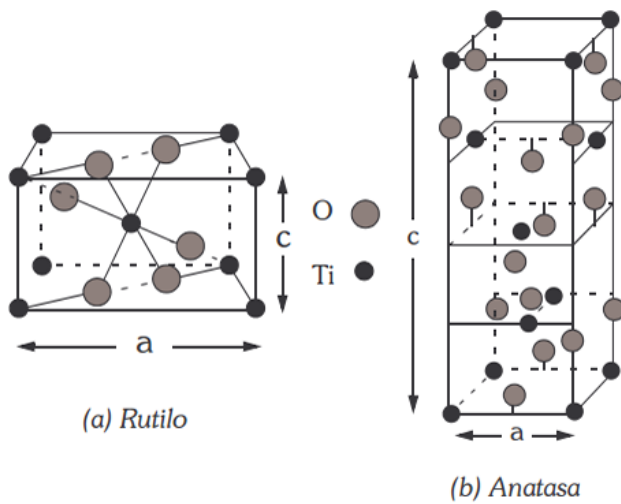


Figura 3.26: Celdas unitarias de a) Rutilo y b) Anatasa ^[118]

Al estudiar las estructuras de ambas fases de la figura 3.26 se aprecia la estructura tetragonal con seis y doce átomos de cada celda unitaria de la fase rutilo y anatasa respectivamente. Se aprecia que cada átomo de oxígeno está coordinado con tres átomos de titanio, ambas estructuras cristalinas pueden visualizarse alternativamente como cadenas de octaedro (TiO_6) compartiendo dos lados para la fase

rutilo y cuatro para la fase anatasa ^[118].

En ambas fases el octaedro TiO_6 está ligeramente distorsionado, con las distancias Ti-O apicales mayores que las distancias Ti-O ecuatoriales, y dicha distorsión es ligeramente mayor en la fase anatasa que en el rutilo. Al presentarse este arreglo se tiene átomos de titanio en las regiones extremas del cristal, los cuales debido a sus propiedades electrónicas pueden interactuar con otras moléculas.

Como se muestra en la figura 3.27 la estructura cristalina del titanio es hexagonal compacta y la superficie de Fermi del titanio permite la interacción en 4 pequeños puntos diferentes de la red tridimensional es por ello su resistencia a la corrosión y su poca conductividad, esta superficie de Fermi está relacionada con sus electrones de valencia. El dióxido de titanio presenta una distribución electrónica diferente, es por ello que a pesar de su ancho de banda prohibida se le consideraría como aislante, pero estas interacciones titanio-oxígeno generan un intercambio electrónico lo cual le da sus propiedades ópticas, el proceso de funcionalización con el óxido de grafeno no presenta

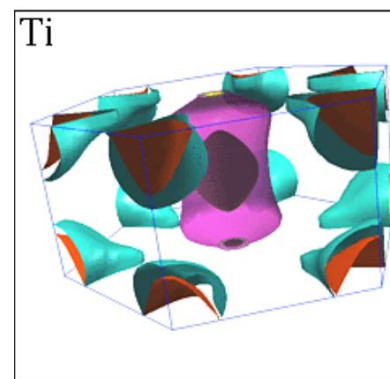


Figura 3.27: Superficie de Fermi del Titanio ^[82]

riesgo alguno para la estabilidad del dióxido de titanio, sin embargo genera un intercambio electrónico entre el óxido de grafeno y el TiO_2 en el momento en que el grafeno pierde sus oxígenos existen sitios activos en las láminas para que los cristalitas de TiO_2 interactúen generando algún tipo de enlace sea químico o electro estáticos debido a la ley de Coulomb y el principio de exclusión de Pauli^[83].

Es interesante el resultado obtenido en los patrones de difracción debido a la gran estabilidad del DEGUSSA P25 no se esperaría que casi desapareciera un pico de la fase rutilo y la variación de intensidad de otros dos, esto marca una actividad entre el grafeno y los cristales del TiO_2 , recordando que las distancias del Ti-O en los ecuadores es diferente a la de los extremos esto permitiría una interacción con las láminas de grafeno, un posible intercambio electrónico.

Analizando la información obtenida de las ecuaciones de Scherrer y Bragg se observa una ligera disminución de casi 2 \AA en el tamaño del cristalito a lo largo del eje “c”. La figura 3.28 es una representación estructural utilizando el tamaño del cristalito de la fase anatasa y de las láminas de grafeno obtenidas a partir de los patrones de difracción, naturalmente la estructura del TiO_2 sufre ligeros cambios debido a su estabilidad, pero es muy notorio el cambio que sufre los patrones de difracción del óxido de grafeno además de una notoria reducción de su tamaño a lo largo del eje “c” y a lo largo del eje “a”.

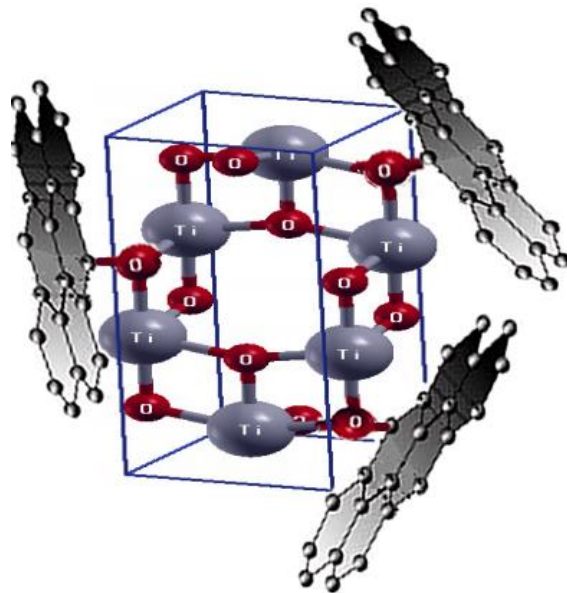


Figura 3.28: Representación estructural del rGO/ TiO_2

La reducción del tamaño del cristalito del TiO_2 será un factor que afectara sus propiedades ópticas, debido a que el comportamiento semiconductor ya sea tipo “p” o “n” dependerá directamente del tamaño de partícula ya sea superior o inferior a 5 nm respectivamente ^[119] siendo un tamaño de partícula inferior su ancho de banda prohibida también sería inferior.

3.10 ESPECTROCOPIA DE RAMAN DE LA MUESTRA GO/TiO₂

En la figura 3.29 se observan los desplazamientos de Raman de las muestras de rGO/TiO₂ con sus diferentes cargas.

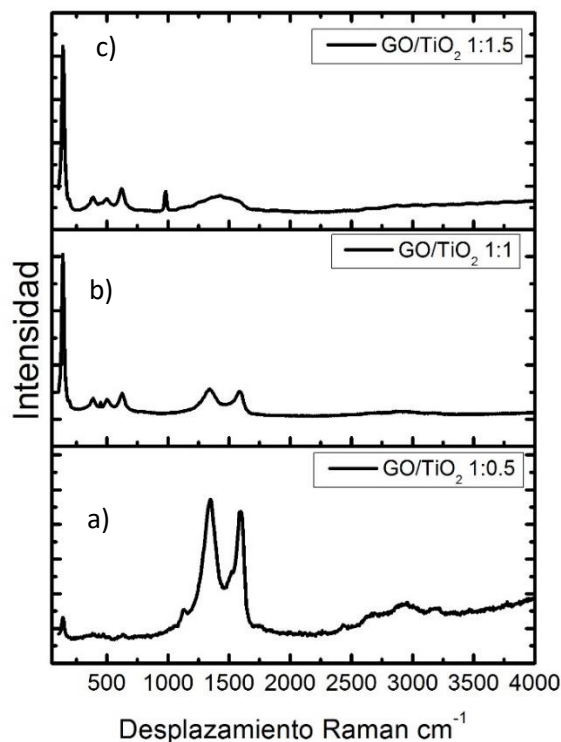


Figura 3.29: Desplazamiento Raman de las especies rGO/TiO₂ a)1:0.5, b) 1:1 y c) 1:1.5

Como se aprecia en la figura 3.29 se tiene que el material con una relación de 1:0.5 son casi imperceptibles las bandas del desplazamiento Raman del TiO₂ solo un ligero pico alrededor de los 144 cm⁻¹ el cual indica las interacciones covalentes con los átomos de titanio, posteriormente se presentan las dos bandas características del GO la banda D y G, con un ligero brazo la banda D alrededor de los 1100 cm⁻¹ esta banda es muy peculiar ya que indica la presencia de carbonato, CO₃²⁻[120]. En el espectro con una relación 1:1 se aprecia mejor las bandas características del TiO₂, además de las bandas D y G pertenecientes al GO además de la casi desaparición de las bandas 2D alrededor de los 3000 cm⁻¹.

El espectro con una relación de carga de 1:1.5 es el más prometedor debido a que se aprecian completamente las bandas características del TiO₂ más específico el DEGUSSA P25. Se observa la banda característica de las interacciones covalentes entre los Ti-Ti las cual aparece como un pico agudo e intenso alrededor de los 144 cm⁻¹, además se observan las bandas pertenecientes a los enlaces Ti-O alrededor de los 407, 450, 508 y 630 cm⁻¹, además de la presencia de un pico cerca de los 1100, este pico anteriormente mencionado pertenece a los carbonatos CO₃²⁻ formados durante la síntesis, lo interesante es que las bandas D y G desaparecen y en su lugar aparece un pico ancho alrededor de los 1421 cm⁻¹ este pico es debido a una hibridación casi total de los dominios sp³ y sp² del carbón, existe una interacción directa entre el TiO₂ y el grafeno, corroborado por la aparición del pico perteneciente a los carbonatos.

La Figura 3.30 se muestra los desplazamientos de Raman de las dos fases pertenecientes del DEGUSSA-P25 en el espectro se aprecian los desplazamientos de originados por los enlaces Ti-Ti, Ti-O, O-O para ambas fases, y estos concuerdan con los desplazamientos de Raman de los materiales y en la tabla 3.10 se observa los desplazamientos de los espectros de las muestras.

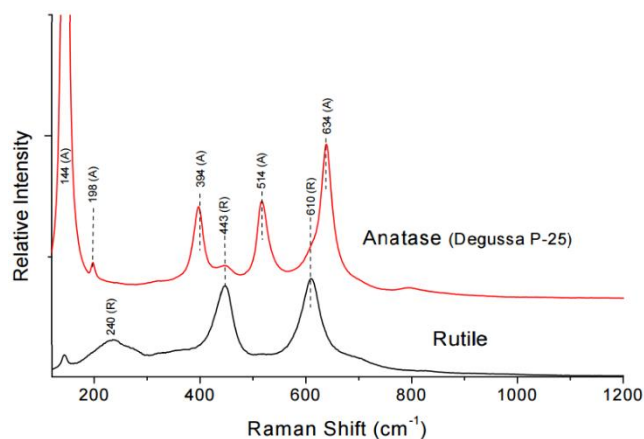


Figura 3.30: Desplazamiento Raman del DEGUSSA-P25

Tabla 3.10 Desplazamientos Raman de las especies rGO/TiO₂

	GO/TiO ₂ 1:1		GO/TiO ₂ 1:1.5		
	Intensidad	Desplazamiento Raman	Intensidad	Desplazamiento Raman	
Ti-Ti	6058.2	144.98	21420	144.15	Ti-Ti
O-O	709.01	199.68	3620.2	199.68	O-O
O-O	770.4	390.71	3620.21	390.71	O-O
Ti-O	606.55	446.24	3483.6	501.77	Ti-O
Ti-O	709.01	501.77	4795.08	626.16	Ti-O
Ti-O	959.01	626.166	4371.58	1098.78	CO ₃
GO	1081.96	1341.4	3893.44	1419.14	GO
GO	1040.98	1585.73			

3.11 ESPECTROCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-vis GO/TiO₂

Esta técnica como anteriormente se demostró es de gran utilidad para determinar las propiedades ópticas del material, y en especial el ancho de banda prohibida, debido a que nos indicaría la actividad del material en relación a la radiación electromagnética. En la figura 3.31 se observa los espectros de UV-vis de reflectancia difusa después de la aplicación de la ecuación Kubelka-Munk.

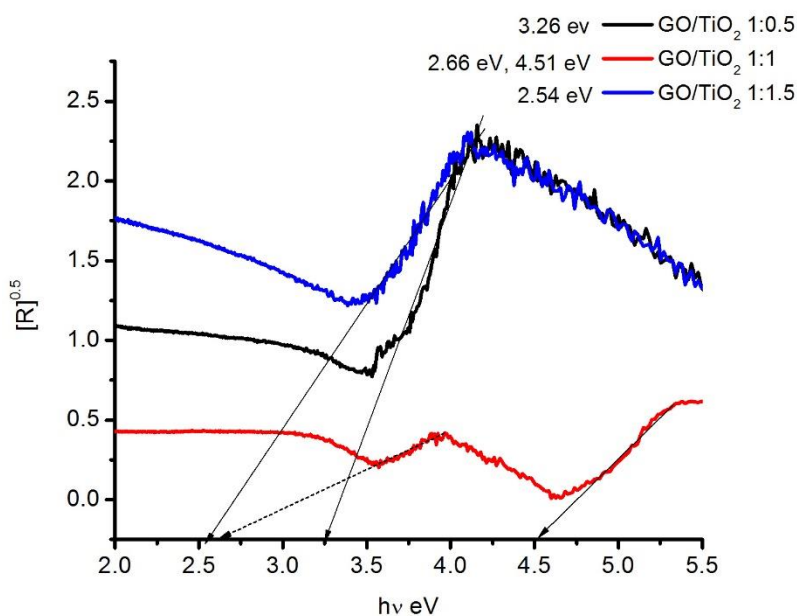


Figura 3.31: Espectro Kubelka-Munk y estimación del E_g en los sistemas rGO/TiO₂

En la figura 3.31 se observan comportamientos muy interesantes de los materiales, el material rGO/TiO₂ con una relación de 1:0.5 casi no tiene cambio aparente en el ancho de banda prohibida del DEGUSSA-P25, pero hay un cambio notable en los materiales con las cargas 1:1 y 1:1.5. El material con una relación 1:1 presenta un fenómeno curioso una doble activación del material, este presenta una activación en la zona visible y una segunda activación en la región ultravioleta. Sin duda el material con un ancho de banda prohibida excelente para su activación en la región visible es el rGO/TiO₂ con una relación de 1:1.5. Teniendo en cuenta que el DEGUSSA-P25 es un material muy estable es muy alentador obtener resultados de esta índole, ya que efectivamente existe una modificación directa al material.

Tabla 3.11 Propiedades ópticas

Muestra	Propiedades Ópticas		
	Eg (ev)	λ_{max} (nm)	% Eg
DEGUSSA-P25	3.2	382.6	
rGO/TiO2 1:0.5	3.26	379.82	
rGO/TiO2 1:1	2.66	452.7	16.875
* rGO/TiO2 1:1	4.51	229.24	
rGO/TiO2 1:1.5	2.54	468.03	20.625

En la tabla 3.11 se comparan las propiedades ópticas del DEGUSS-P25 y de los materiales rGO/TiO₂, la reducción del ancho de banda prohibida es significativo en los materiales con una relación de 1:1 y 1:1.5. El material con una relación de 1:1 se tiene un aminoramiento superior al 16 % en relación al ancho de banda prohibida del DEGUSSA-P25 y una clara activación en la región visible. El material con una relación de 1:1.5 es el que mejor rendimiento obtuvo al presentar un aminoramiento del 20 % de su ancho de banda prohibida en relación al DEGUSSA-P25. Anteriormente se analizó los patrones de difracción del material funcionalizado, se observó un claro cambio en los patrones del óxido de grafeno, el pico característico que aparece en $2\theta=12^\circ$ sufrió una contracción y disminución de su intensidad además de la desaparición del pico en $2\theta=44^\circ$ en este existe un obvio cambio en el arreglo tridimensional del óxido de grafeno, respecto a los patrones de difracción del TiO₂ se aprecia que uno de los picos de la fase rutilo localizado en $2\theta=41^\circ$ es casi imperceptible, lo que indica una clara transformación del arreglo tridimensional. Los desplazamientos de Raman arrojaron resultados muy interesantes en especial con el material con una relación 1:1.5 siendo que este fue el que mejor ancho de banda prohibida presenta, se observa claramente que las bandas D y G del grafeno colapsan y forman una banda ancha aproximadamente a 1430 cm^{-1} esto es debido a las hibridaciones que presentaron los enlaces sp^2 . En base a los análisis realizados se puede aseverar que la funcionalización del GO y el DEGUSSA fueron exitosas, y con los estudios de reflectancia difusa queda refutado, el aminoramiento del ancho de banda prohibida, permitiendo que el material presente su activación en la región visible del espectro electromagnético convirtiéndolo en un material extraordinario para la fotocatalisis o el desarrollo de células solares.

3.12 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA POR SEM

En la figura 3.32 se muestran micrografías por SEM del material rGO/TiO₂ a diferentes aumentos, en a) se aprecia que existe una gran cantidad de TiO₂ sobre las láminas de grafeno, básicamente no se aprecian las láminas, en b) se aprecia como casi en su totalidad el TiO₂ se ha adherido a las láminas, se observa una aparente distribución homogénea, en c) se aprecian las pequeñas esferas, dichas esferas son características del TiO₂, en esta imagen se aprecia más claramente la distribución del TiO₂ sobre el grafeno, las láminas de grafeno quedan cubiertas en su totalidad, las imágenes de SEM solidifican el resultado obtenido en DRX, Raman y reflectancia difusa, que se tuvo una funcionalización de TiO₂-Grafeno.

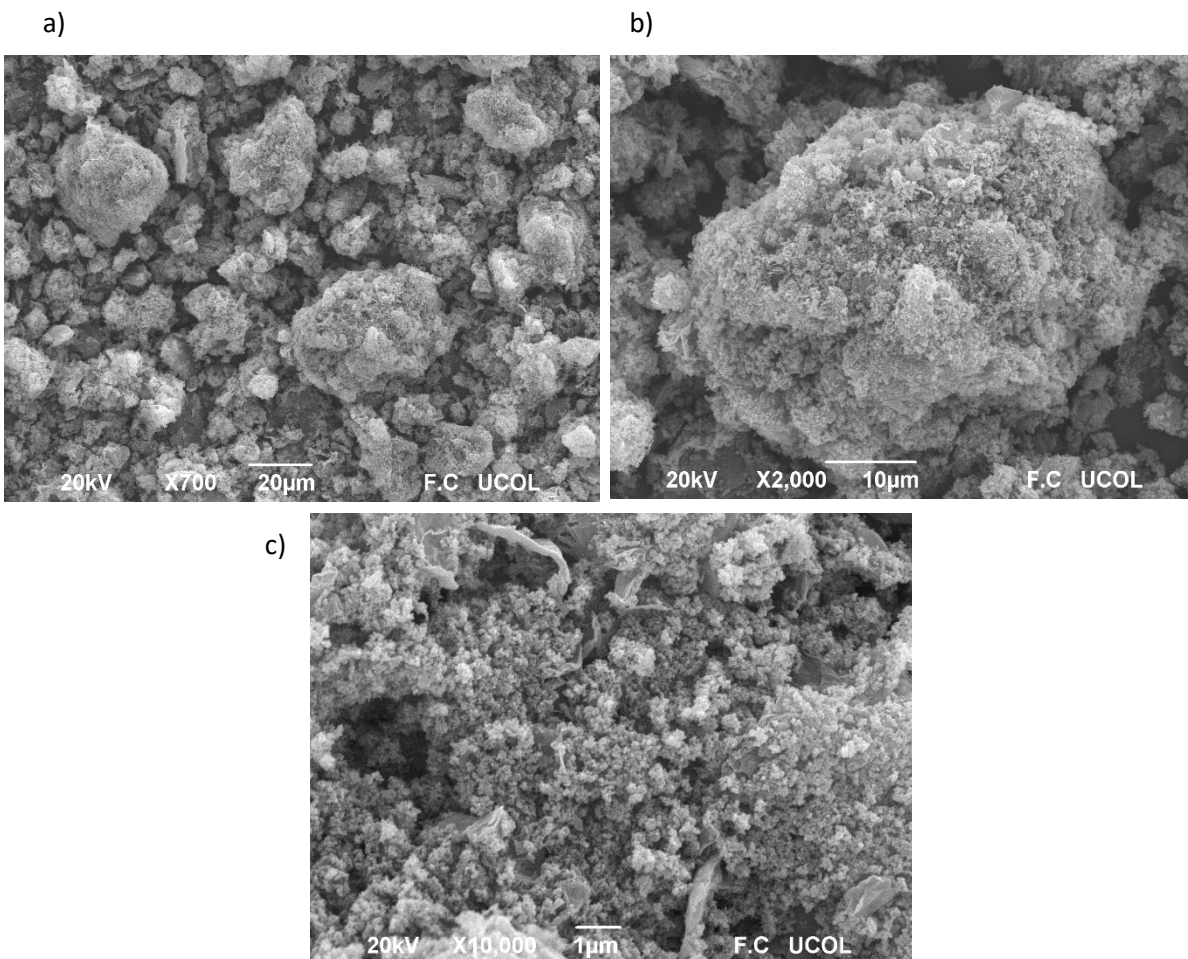


Figura 3.32: Micrografía SEM de rGO/TiO₂
a) 20 μm, b) 10 μm y c) 1 μm

3.13 ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO CON CuO

El óxido cúprico fue funcionalizado de la misma manera que el ZnO y el DEGUSSA-P25, este óxido metálico posee un peso molecular similar a los otros dos, es un poderoso oxidante, y posee un ancho de banda prohibida de aproximadamente 1.4-2 eV todo depende de la pureza y forma de obtención de este, además que también un factor que afecta el ancho de banda prohibida de este es el tipo de estructura que posea el CuO ^[121]. El óxido cúprico ha sido usado ampliamente en el efecto fotoeléctrico precisamente porque requiere poca energía de fermi para el libre paso de electrones entre sus átomos. En la tabla 3.12 se muestran los pesos utilizados de CuO.

Tabla 3.12: Peso CuO para la síntesis

				moles	gramos
CuO	Moles de O de lote VI			0.01616225	0.25859594
0.5		1		1.5	
Peso gr	moles	Peso gr	moles	Peso gr	moles
0.12929797	0.00808112	0.25859594	0.01616225	0.3878939	0.02424337

				moles	gramos
CuO	Moles de O de lote V			0.01672527	0.2676044
0.5		1		1.5	
Peso gr	moles	Peso gr	moles	Peso gr	moles
0.1338022	0.00836264	0.2676044	0.01672527	0.4014066	0.02508791

				moles	gramos
CuO	Moles de O de lote VIII			0.01693713	0.27099403
0.5		1		1.5	
Peso gr	moles	Peso gr	moles	Peso gr	moles
0.13549702	0.00846856	0.27099403	0.01693713	0.40649105	0.02540569

Al igual que con los otros dos óxidos metálicos se utilizó la misma relación de carga y relación en moles, con el fin de poder comparar los tres materiales y poder analizar sus propiedades ópticas de cada uno, con el fin de determinar cuál es el material idóneo para el aprovechamiento de la luz solar, aunque no solo sus propiedades ópticas son de importancia si no también sus propiedades estructurales.

3.14 DIFRACCIÓN DE RAYOS X GO/CuO

En la figura 3.33 se muestran los patrones de difracción del óxido de grafeno precursor, el óxido cúprico y del rGO/CuO.

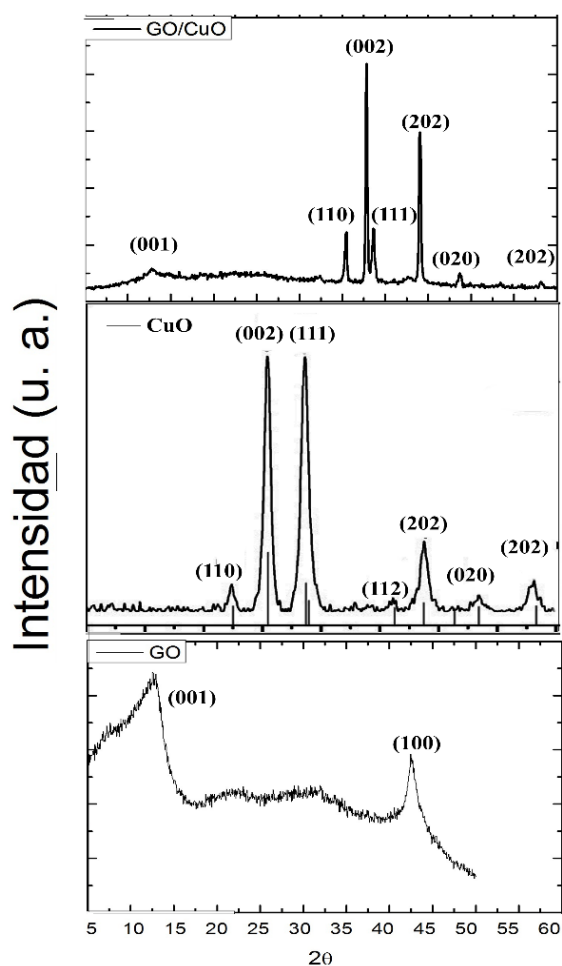


Figura 3.33: Patrones de difracción de las especies, a) GO, b) CuO y c) rGO/CuO

En la figura 3.33 se observan los índices de Miller de cada especie, respecto al material rGO/CuO se aprecia una notoria disminución del patrón de difracción característico del óxido de grafeno el cual aparece en aproximadamente $2\theta = 12^\circ$, y no es el único patrón de difracción que sufrió una notoria modificación, el patrón localizado aproximadamente entre $2\theta = 44^\circ$ también ha sufrido una disminución considerable al grado de ser casi imperceptible en el plano difractográfico.

Tabla 3.13: Patrones de DRX GO/CuO

CuO		
l miller	Anguo Θ	dhkl
(1 1 0)	32.5	3.78
(0 0 2)	35.3	2.55
(1 1 1)	38.3	2.33
(1 1 2)	46.1	1.96
(2 0 2)	48.1	1.87
(0 2 0)	53.94	1.71
(2 0 2)	57.6	1.59

$a \neq b \neq c$

FHWM	La Å	Lb Å	Lc Å
0.24	4.65	3.41	5.1

GO/CuO			
l miller	Anguo Θ	dhkl	FHWM
(0 0 1)	12.76	6.87	0.48
(0 0 2)	35.58	2.53	0.48
(1 1 1)	38.1	2.36	0.48
(1 1 2)	44.3	2.03	
(2 0 2)	48.1	1.86	
(2 0 2)	58.1	1.58	

CuO			GO	
La Å	Lb Å	Lc Å	La Å	Lc Å
4.48637725	3.55167006	5.22051171	6.21970668	2.96176509

En la tabla 3.13 se muestran los picos de difracción tanto del CuO como del rGO/CuO y es notoria la disminución o ausencia de dos picos de difracción del óxido cúprico, además del corrimiento de uno, los pico situados aproximadamente $2\Theta=32.5^\circ$ y $2\Theta= 53.9^\circ$ están ausentes en el difractograma del rGO/CuO por los índices de Miller podemos intuir que ha perdido tamaño de cristal a lo largo de los tres ejes a, b y c, mostrando que existe un reordenamiento en el arreglo tridimensional de los materiales, y los sustenta el corrimiento a ángulos menores del pico localizado $2\Theta= 46.1^\circ$ a $2\Theta= 44.3^\circ$, los difractogramas muestran que ambos materiales sufrieron cambios en su arreglo tridimensional tanto el óxido de grafeno como en óxido cúprico, este cambio repercutirá en las propiedades ópticas del material.

Se han realizado múltiples estudios respecto a las propiedades ópticas del CuO, Sriram 2014 es su artículo “structural and electronic Properties of CuO, CuO₂ and Cu₂O Nanoclusters- a DFT Approach” asevera que el ordenamiento de la red cristalina del CuO influye notoriamente en sus propiedades ópticas [122].

La estructura del CuO es muy diferente a la de los otros dos óxidos metálicos debido a que la estructura del óxido cúprico es monocíclica y sus distancias a lo largo de los ejes a, b y c son diferentes esto permitiría que existan diferentes puntos en los cuales el óxido de grafeno pueda interactuar directamente en la red tridimensional del CuO, y esto queda confirmado en los patrones de difracción del rGO/CuO en donde es muy notorio el cambio de la red.

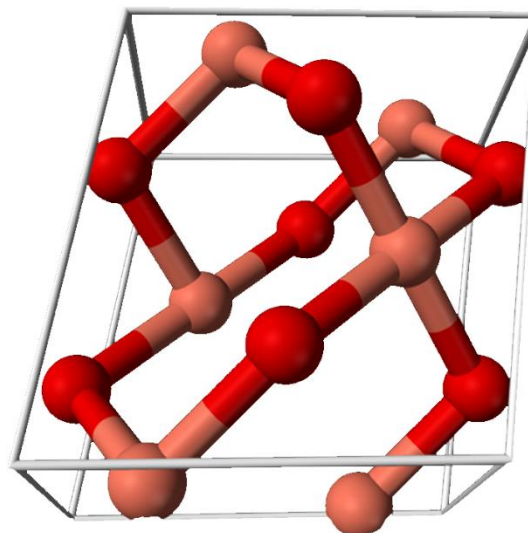


Figura 3.34: Estructura cristalina del CuO

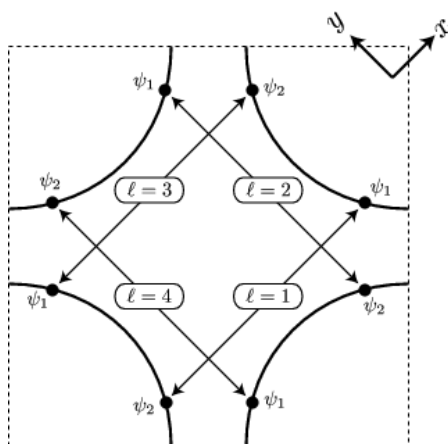


Figura 3.35: Superficie de Fermi CuO

Como se mencionó en el capítulo anterior la superficie de Fermi del CuO es muy peculiar, su gran capacidad oxidante está ligada a las interacciones de los enlaces de oxígeno y cobre, los cuales crean pequeños vacíos electrónicos, por esta razón busca sustraer electrones del sistema o ambiente en que se encuentre, y dependiendo del desarrollo del cristal de CuO el ancho de banda prohibida variara, debido a las interacciones que ocurran entre el metal y el oxígeno.

Recordando que la funcionalización es a partir de la reducción química del GO creando radicales libres en la red de átomos de carbono, estos radicales libres son propicios para que el óxido metálico interacciones con el grafeno, creando complejos oxidados con de carbón-oxígeno-cobre.

3.15 ESPECTROCOPIA DE RAMAN DE LA MUESTRA GO/CuO

Debido a las propiedades electrónicas del óxido cúprico, cuando es analizado por la espectroscopia de Raman los fonones producido por los movimientos o saltos de los electrones a través de un plano se disipan rápidamente a un nivel de energía cuasi igual al del electrón por consecuencia de su superficie de Fermi, es por esto que en espectroscopia el CuO tiene desplazamientos de Raman poco intensos. De todas las muestras rGO/CuO (figura 3.36) solo la relación 1:1.5 es la que presenta ligeros desplazamientos de Raman pertenecientes al óxido cúprico.

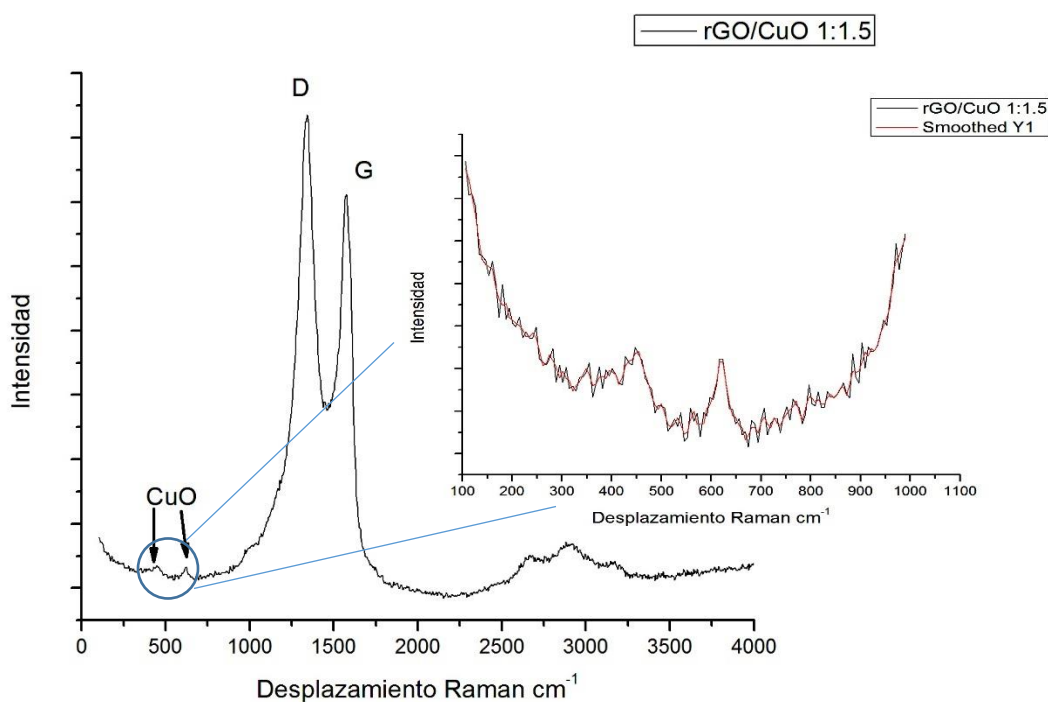


Figura 3.36: Desplazamientos de Raman rGO/CuO

En la figura 3.36 demuestra que solo el material con mayor carga de CuO son moderadamente perceptibles sus las bandas. Las bandas del óxido de grafeno siguen presentes, tanto la banda D como la banda G, hay un pequeño brazo que sobresale alrededor de los 1100 cm⁻¹ esta banda ya había aparecido anteriormente en los espectros de Raman de los anteriormente analizados óxidos metálicos el cual pertenece a los movimientos rotacionales del CO₃²⁻.

En el acercamiento se observan dos bandas pertenecientes al CuO una localizada en 450 cm^{-1} y en 622 cm^{-1} , lo interesante es que al comparar los desplazamientos de Raman del rGO/CuO con los desplazamientos de Raman del CuO que se muestra en la figura 3.37, en ella se observan tres pequeñas bandas aproximadamente a 283, 333 y 622 cm^{-1} , se tiene un desplazamiento de Raman hacia números de onda mayores, se tiene la ausencia de las bandas a 283 y 333 cm^{-1} , en su lugar tenemos una banda a 450 cm^{-1} .

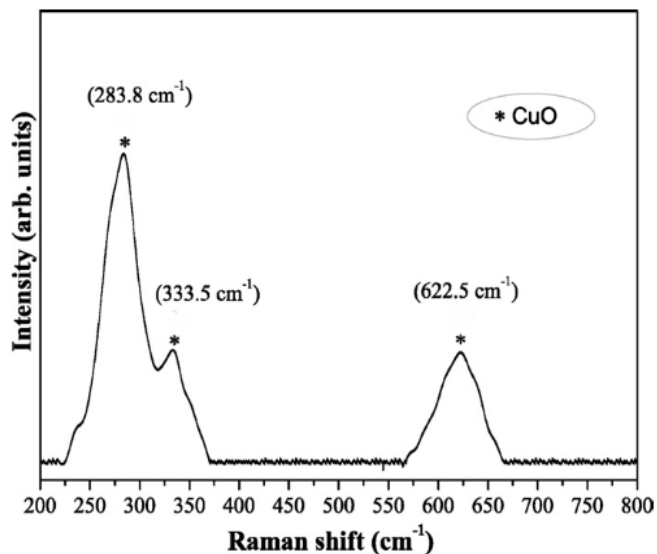


Figura 3.37: Desplazamientos de Raman CuO

El CuO pertenece al grupo de C_{2h}^6 con dos moléculas por cada celda primitiva, sabemos que la incorporación de las láminas de grafeno crearían interacciones entre C-O-Cu y dichas interacciones son las responsables del desplazamiento a números de onda superiores, esto es significativo, ya que infiere que las propiedades electrónicas y ópticas del material (óxido cúprico) han sido modificadas. Relacionando con los patrones de difracción en los cuales se aprecia la desaparición de dos picos del CuO y el corrimiento de otros dos, y el espectro de Raman está claro que existe un arreglo tridimensional diferente al del CuO y GO, además de que existen interacciones muy fuertes entre estos dos materiales, la espectroscopia de Raman lo confirma con los desplazamientos sufridos por el material, en además remarca una fuerte interacción Cu-O por la banda localizada alrededor de 450 cm^{-1} .

Lo anterior concuerda con lo descrito por N. R. Dhineshbabu 2015, en su trabajo estudia el efecto de una síntesis sobre el CuO en sus propiedades estructurales, electrónicas y ópticas, un parámetro muy importante a tomar en cuenta es que, dependiendo de la cantidad de electrones disponibles en el medio, el CuO se re arreglara para formar complejos o estructuras de mayor tamaño, concordando con Sriram 2014 quien desarrollo diferentes nano estructuras de CuO.

3.16 ESPECTROCOPIÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-vis GO/CuO

Con esta técnica se determinó las propiedades ópticas del material, más en específico el ancho de banda prohibida de este, en la figura 3.38 se muestra el espectro de reflectancia difusa.

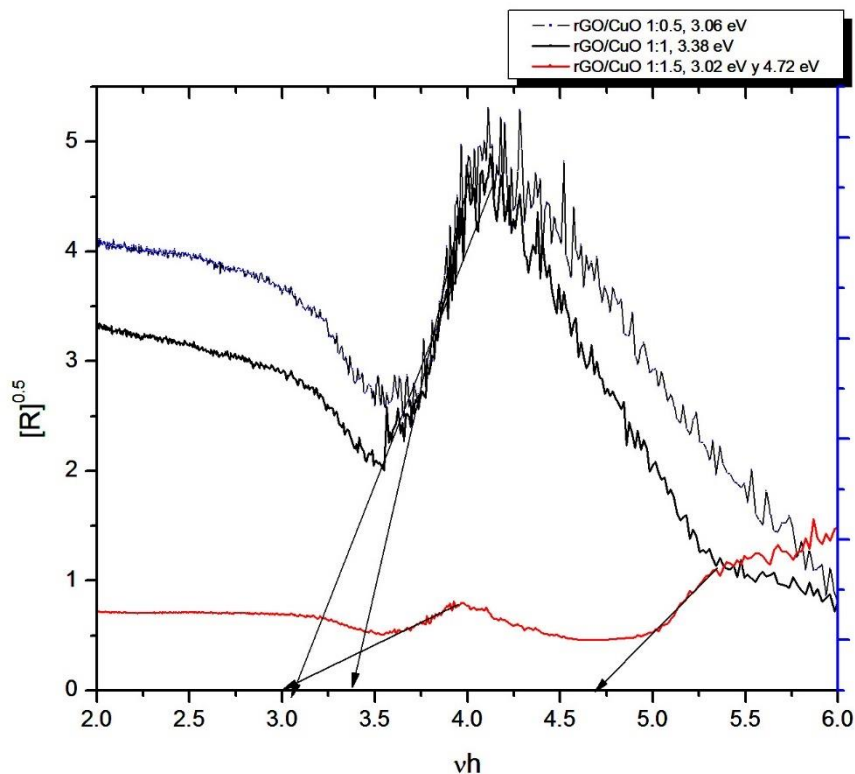


Figura 3.38: Espectro Kubelka-Munk y estimación del E_g en los sistemas rGO/CuO

En la figura podemos observar que todos los materiales caen por encima de 3eV necesarios para su activación, esto quiere decir que solo son activos en luz UV, esto es un cambio significativo, ya que el CuO tiene un ancho de banda prohibida aproximado a 1.4-2 eV, aquí se aprecia que existió un corrimiento hacia mayores frecuencias de activación. Los análisis de Raman y difracción de rayos X mostraron que efectivamente si hay una interacción directa con el CuO y el óxido de grafeno, y los patrones de difracción demuestran que existe un arreglo tridimensional nuevo, todo esto es evidencia para sustentar el que exista un incremento en el ancho de banda prohibida del rGO/CuO en todas las relaciones, pero al igual que el rGOTiO₂ 1:1.5 el rGO/CuO 1:1.5 posee una doble zona de activación.

3.17 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA POR SEM

En la figura 3.39 se aprecian las micrografías de los sistemas rGO/CuO a diferentes aumentos a) se tiene 20 μm de aumento y puede observarse múltiples láminas de grafeno cubiertas en su totalidad por el óxido metálico, b) micrografía a 10 μm de aumento se aprecia una lámina de grafeno con partículas de CuO sobre toda la superficie de esta, c) micrografía a 1 μm de aumento y se pueden apreciar las pequeñas esfericidadades partículas de CuO sobre las láminas de grafeno, se aprecia una distribución uniforme del material además de una deformación de las láminas.

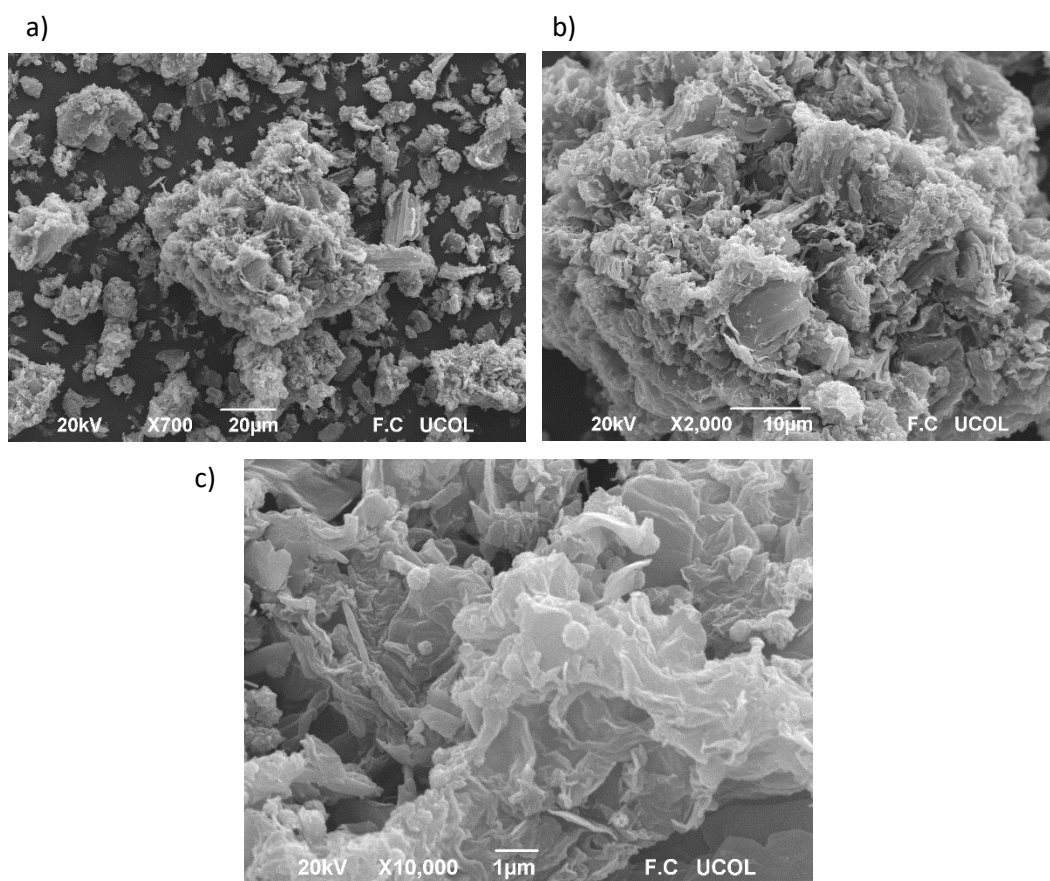


Figura 3.39: Micrografía SEM de rGO/TiO₂
a) 20 μm , b) 10 μm y c) 1 μm

4 CONCLUSIONES

La funcionalización del óxido de grafeno con los óxidos metálicos resulto exitosas, y se observó una mejora en las propiedades ópticas del óxido de zinc y el dióxido de titanio reduciendo significativamente el ancho de banda prohibida de estos dos en un 15 % y 20% respectivamente, de esta manera los materiales rGO/ZnO y rGO/TiO₂ son materiales activos en la región de luz visible. Por el contrario, los materiales de rGO/CuO donde se tiene un gran incremento de su ancho de banda prohibida, estos materiales solo son activos en la luz visible, pero se observó que poseen una gran capacidad oxidante, superior a la del peróxido de hidrogeno y que al mismo CuO. En pocas palabras la funcionalización de grafeno con los óxidos metálicos mejora las propiedades de estos, en el caso del ZnO y TiO₂ sus propiedades fotocatalíticas, y en el caso del CuO su capacidad como oxidante.

Los patrones de difracción obtenidos por los materiales mostraron la desaparición de algunos picos al igual que algunos corrimientos, esto es una clara señal de que existe un arreglo tridimensional, en el caso del rGO/ZnO se aprecia que los patrones de difracción son muy semejantes a los del peróxido de zinc, esto es una clara alteración de su estructura cristalina influenciada por las láminas de óxido de grafeno. Los patrones de difracción del rGO/TiO₂ se observa como desaparecen varios picos de la fase rutilo además del corrimiento de uno, vemos que a pesar de ser un material muy estable existe una interacción directa entre el óxido de grafeno y el dióxido de titanio. Los patrones de difracción del rGO/CuO también demostraron que existe un cambio en la estructura cristalina del CuO ya que se tiene la desaparición de dos picos en los patrones de difracción y además dos picos tiene corrimientos hacia ángulos menores, la información indica que existe un arreglo tridimensional diferente entre las láminas de grafeno y la estructura del CuO.

En la espectroscopia de Raman de los materiales rGO/ZnO muestran desplazamientos de las bandas de Raman correspondientes a los enlaces Zn-O esto es de crucial importancia porque infiere a que el movimiento rotacional causado por la radiación incidida genera una disipación fononica diferente a la disipación de los enlaces Zn-O, en otras palabras existe un elemento familiar pero ajeno, en este caso la presencia de otro oxígeno, y queda claro con las bandas de los enlaces O-O típicas del ZnO también sufren un desplazamiento, desplazamiento debido a la presencia de un oxígeno más, la aparición de la banda

correspondiente a los carbonatos CO_3^{2-} es evidencia clara, y esto está sustentado por la información brindada por los difractogramas.

El espectro de Raman del material rGO/TiO₂ se tienen desplazamientos en los enlaces Ti-O esto es algo muy importante, ya que al igual que con el rGO/ZnO estos desplazamientos indican la presencia de un oxígeno más, es por esta razón que las dispersiones fonónicas en los enlaces generan estos desplazamientos, también los enlaces O-O sufren desplazamientos por la presencia del oxígeno, y la aparición nuevamente de la banda de los carbonatos CO_3^{2-} rectifica este hecho.

El material rGO/CuO es el que posee un espectro de Raman bastante peculiar, debido a las propiedades del CuO el espectro es casi imperceptible solo sobresalen las bandas D y G pertenecientes al GO, pero las dos pequeñas bandas analizadas pertenecen a los enlaces Cu-O y O-O, no se ve afectada la banda correspondiente a los enlaces Cu-O pero sufre un desplazamiento mayor a los 150 cm^{-1} un desplazamiento considerable, recordemos que en los patrones de difracción el CuO sufrió un cambio significativo, alterando su estructura cristalina, la presencia de oxígenos ajenos al CuO es la responsable del desplazamiento de la banda a los 450 cm^{-1} .

Respecto a las propiedades ópticas los espectros de reflectancia difusa son los que brindan la información decisiva respecto a si el material puede ser prometedor para su uso en las celdas solares. Los materiales rGO/ZnO mostraron una disminución del ancho de banda prohibida mayores al 12% desplazándolos hacia la región visible, este es un material idóneo para su uso en celdas solares, sus patrones de difracción mostraron una estructura cristalina diferente a la del ZnO, su espectro de Raman muestra que existen desplazamientos debido a las dispersiones fonónicas en los enlaces O-O.

El rGO/TiO₂ demostró unas propiedades ópticas muy superiores, teniendo un aminoramiento del 20 % del ancho de banda prohibida del DEGUSSA-P25, este material es altamente activo en luz visible, sus patrones de difracción y espectro de Raman demuestra que existe una interacción directa con el grafeno, y es más que notoria al saber que el DEGUSSA-P25 solo es activo en luz ultravioleta, este material presenta las propiedades ópticas idóneas para las celdas solares del futuro.

Las muestras rGO/CuO son muy diferentes a las otras dos ya que en vez de sufrir un aminoramiento de su ancho de banda prohibida se obtuvo un incremento considerable, estos materiales quedaron por encima de los 3 eV necesarios para la conducción de electrones, siendo que solo son activos en la región UV, los patrones de difracción muestran una notoria alteración de su estructura cristalina, y el espectro de Raman muestra que efectivamente que la modificación estructural es debido a la presencia de oxígeno en la estructura, pero su capacidad oxidante se incrementó, esto quiere decir que el desplazamiento de electrones es superior al CuO y esta propiedad es muy característica del grafeno.

Con lo anterior solo queda mencionar que el “Desarrollo de nanomateriales de óxido de grafeno dopados con óxidos metálicos, síntesis y caracterización” fue todo un éxito y que se obtuvieron materiales idóneos para la fotocatalisis, y para su implementación en el desarrollo de celdas solares.

Bibliografía

- [1] Smith, Van Ness, Abbott “Introducción a la termodinámica en ingeniería química” Quinta edición, Editorial McGrawHill, pág. 22.
- [2] Campbell, Reece “Biología” Séptima edición, Editorial Medica Panamericana, pág., 181-185.
- [3] “Another Crisis for the Shah”. Time. 13 de noviembre de 1978.
- [4] Hagfeld A.,”Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells, Practical Handbook of Photovoltaics” Elsevier Ltd. 2012
- [5] Javier María Méndez Muñiz, Rafael Cuervo García “Energía solar fotovoltaica” Segunda edición, Editorial FC 2007, pág 27-36
- [6] “Celdas Solares” Artículo publicado por el sitio web Textos científicos, Accedido el 1 de abril del 2016, disponible en <http://www.textoscientificos.com/energia/celulas>.
- [7] Geim, A. K. “Carrier multiplication in graphene” Science 2009, 325, 1530-1534
- [8] Park, S.; Ruoff, R. S. “Chemical methods for the production of graphenes” Nat. Nanotechnol. 2009,4, 217-224.
- [9] Eda, G.; Chhowalla, M. “Chemically derived graphene oxide: Towards large-area thin film electronics and optoelectronics” Adv. Mater. 2010, 22, 2392-2415.
- [10] Becerril, H.A., Mao, J., Lui, Z., Stoltenberg, R.M., Lui, Z., Chen, Y., “Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors”. 2008 ACS 2008(2), 463-470.
- [11] Boehm, H.P., “Graphite oxide and its membrane properties”. J Chim. Phys. Rev. Gen Colloides, 58 (12), 110-117.
- [12] Disponible en http://la-quimica-y-tu.blogspot.mx/2011_05_01_archive.html

- [13] Stoller, M. D.; Park, S.; Zhu, Y.; Ruoff, R. S. "Graphene-based ultracapacitors" *Nano Lett.* 2008, 8, 3498-3502.
- [14] Zapiain, Salinas, Javier Tesis doctoral "Propiedades de los materiales, estructura de los materiales" Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Publicado el 15 de enero, 2016.
- [15] Fowler, J. D.; Allen, M. J.; Tung, V. C.; Yang, Y.; Kaner, R. B.; Weiller, B. H. "Practical chemical sensors from chemically derived graphene" *ASC Nanotechnology* 2009, 3, 301-306.
- [16] Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Piner, R. D.; Kohlhaas, K. A.; Kleinhammes, A.; Jia, Y.; Wu, Y.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. "Synthesis of graphene-based anode sheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide" *Carbon Elsevier*, 2007, 45, 1558-1565.
- [17] Wu, J.; Agrawal, M.; Becerril, H. C. A.; Bao, Z.; Liu, Z.; Chn, Y.; Peumas, P. "Sensing and energy harvesting of fluidic flow by InAs nanowires, carbon nanotubes and graphene" *ACS Nano*, 2010, 4, 43-48.
- [18] Wang, S. J.; Geng, Y.; Zeng, Q.; Kim, J-K. "Fabrication of highly conducting and transparent graphene films" *Carbon Elsevier*, 2010, 48, 1815-1823.
- [19] Juan M. D. Tascón "Materiales de carbón: estructuras y formas" *Optica Pura y Aplicada Oviedo*. 2007, 40(2) 149-159.
- [20] Shengli Liu.; Carl R.; Loper Jr." The formation of kish graphite" *Carbon Elsevier* 1991, 29, 547-555.
- [21] Disponible en http://www.cubaeduca.cu/medias/cienciatodos/Libros_3/ciencia3/111/htm/sec_7.htm
- [22] Disponible en <https://es.dreamstime.com/foto-de-archivo-libre-de-regalas-estructura-del-tomo-del-grafito-image6544235>.
- [23] Gómez-Navarro, C.; Witz, R.T.; Bittner, A. M.; Scolari, M.; Mews, A.; Burghard, M.; Kern, K. "Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets" *Nano Lett* 2007, 7, 3499-3503.

- [24] Paredes, J. I.; Villar Rodil, S.; Solís- Fernández, P.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D. “ Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide” *Langmuir* 2009, 25, 5957-5968.
- [25] P., Solís-Fernández; J., I., Paredes,; S., Villar Rodil; L., Guardia; M., J.; Fernández Merino, G. Dobrik; L., P., Biró; A., Matrínez Alonso,; J., M., D., Tascón, “Global and local oxidation behavior of reduced graphene oxide” *J. Phys. Chem. C.* 2011, 115, 7956-7966.
- [26] Geim, A., K.; Novoselov, K., S. "The rise of graphene," *Nat.Mater* 2007 .6,183-191.
- [27] Meyer, J.,C.; Geim, A.,K.; Katsnelson, M.,I.; Novoselov, K., S.; Booth, T.,J.; Roth, S. "The structure of suspended graphene sheets" *Nature* 2007, 446, 60-63.
- [28] Castro E.,V.; Peres, N.; Santos, J., L.; Guinea, F.; Neto, A., C., "Bilayer graphene: gap tenability and edge properties" *J. Phys. Conf. Ser.* 2008, 129, 12-22.
- [29] Wallace. P., R., "The Band Theory of Graphite" *Phys.Rev.* 1947 71,622-634.
- [30] Neto A.H.C., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S. and Geim A.K., "The electronic properties of graphene" *Rev. Mod. Phys.* 2009, 81,109-162.
- [31] Stampfer, C.; Schurtenberger, E.; Molitor, F.; Güttinger, J.; Ihn, T.; Ensslin, K., “ Tunable graphene single electron transistor” *Nano Lett.* 2008, 8, 2378-2383.
- [32] Disponible en <http://w2.fisica.unam.mx/gluon/articles/13>
- [33] Gaim, K. A.; A., H., MacDonald. “Graphene: exploring flatland” *Physics Today*, 2007, 6, 35.
- [34] Artús, P.; R., Crehuet. “Mecánica cuántica un viaje al universo subatómico” *Oceano*, 2001, 74-76.
- [35] Geim Andre, “Electrons lose their mass in carbon shests” *Nature materials*, 2005, 438, 165-167.

- [36] Katsnelson; Mikhail, I., “ Graphene: Carbon in two dimensions” *Materials today*, 2007, 10, 20-27.
- [37] Han, M., Y.; Ozyilmaz, B.; Zhang, Y., B.; Kim, P. “ Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons” *Phys. Rev. Lett.* 2007, 98, 206805.
- [38] Stankovich, S.; Dikin, D., A.; Dommett, G., H., B.; Kohlhaas, K., M.; Zimney, E., J.; Stach, E., A.; Piner, R., D.; Nguyen, S., T.; Ruoff, R., S. “Graphene-based composite materials” *Nature* 2006, 442, 282-286.
- [39] Schedin, F.; Geim, A., K.; Morozov, S., V.; Hill E., W.; Blake, P.; Katsnelson, M., I.; Novoselov, K., S., “Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene” *Nat. Mater.* 2007, 6, 652-655.
- [40] Shan, C.; Yang, H.; Song, J.; Han, D.; Ivaska, A.; Niu, L., “ Direct electrochemistry of glucose oxidase and biosensing for glucose based on graphene” *Anal. Chem.* 2009, 81, 2378-2382.
- [41] Yoo, E., Kim, J.; Hosono, E.; Zhou H., S.; Kudo, T.; Honma, I. “Large Reversible Li Storage of graphene nanosheet Families for use in rechargeable lithium ion batteries”. *Nano Lett.* 2008, 8, 2277-2282.
- [42] Brodie, B., C., “ On the Atomic weight of graphite” *Phil. Trans. R. Soc.* 1859, 149, 249-259.
- [43] Hummers, W., S.; Offmen, R., E., “Preparation of graphitic oxide” *J. Am. Chem.* 1958, 80, 1339
- [44] Stankovich, S.; Pine, R., D.; Chen, X.; Wu, N.; Nguyen, S., T.; Ruoff, R., S., “ Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)” *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 155-158.
- [45] Hernandez, Y., Nicolosi, V., Lotya, M.; Blighe, F., M.; Sun, Z., Y., De, S.; McGovern, I., T., Holland, B., Bryne, M., Gun’ko, Y., K.; Boland, J., J.; Niraj, P.; Duesberg, G.; Krishnamurthy, S.; Goodhue, R.; Hutchison, J.; Scardaci, V., Ferrari, A., C.; Coleman, J., N.,

“High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite” *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3, 563-568.

[46] Li, D.; Muller, M., B.; Gilje, S.; Kaner, R., B.; Wallace, G.; G. “Processable aqueous dispersion of graphene nanosheets” *Nat. Nanotechnol.* 2008, 3, 101-105.

[47] Si, Y.; Samulski, E., T. “Synthesis of water soluble graphene”, 2008 *Nano Lett.* 8, 1679-1682.

[48] Guo, H., L.; Wang, X., F.; Qian, Q., Y.; Wan, F., B.; “A green approach to the synthesis of graphene nanosheets” *ACS Nano* 2009, 3, 2653-2659.

[49] Schniepp, H., C.; Li, J., L.; McAllister, M., J.; Herrera, Alonso, M.; Adamson, D., H.; Prud'homme, R., K.; Carr, R.; Saville, D., A.; Aksay, I., A. “Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide” *J. Phys. Chem.* 2006, B110, 8535-8539.

[50] McAllister, M. J.; Li, J., L.; Adamson, D. H.; Schniepp, H., C.; Abdala, A., A.; Lui, J.; Herrera, Alonso, M.; Milus, D., L.; Carr, R.; Prud'homme, R., K.; Aksay, I. A. “Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite” *Chem. Mat.* 2007, 19, 4396-4404.

[51] Ohta, T.; Bostwick, A.; Seyller, T.; Horn, K.; Rotenberg, E. “Controlling the electronic structure of bilayer graphene” *Science* 2006, 313, 951-954.

[52] Emtsev, K., V.; Bostwick, A.; Horn, K.; Jobst, J.; Kellogg, G., L.; Ley, L.; McChesney, J., L.; Ohta, T.; Reshanov, S., A.; Rohrl, J.; Rotenberg, E.; Schmid, A., K.; Waldmann, D.; Weber, H., B.; Seyller, T. “Towards wafer-size graphene layer by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide” *Nat. Mater.* 2009, 8, 203-207.

[53] Gao, X.; Jang, J.; Nagase, S. “Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: Reaction mechanisms, product structures, and reaction design” *J. Phys. Chem.* 2010, C 114, 832-842.

[54] Gómez Navarro, C.; Weitz, R., T.; Bittner, A., M.; Scolari, M.; Mews, A.; Burghard, M.; Kern, K. “ Electronic transport properties of individual chemically reduced graphene oxide sheets” *Nano Lett*, 2007, 7, 3499-3503.

[55] F., M. Li.; Hsieh, G.; Dalal, S.; Newton, M., C.; Stott, J., E.; Hiralal,P.; Nathan, A.; Warburton, P., A.; Unalan, H., E.; Beecher, P.; Flewitt, A., J.; Robinson, I.; Amaratunga, G.; Miline, W., I. “Zinc oxide Nanostructures and high electron mobility nanocomposite thin film transistors” *Transactions on electron devices*, 2008, 55, 3001-3011.

[56] O. Lupan , G. A. Emelchenko, V. V. Ursak i, G. Chai, A. N. Redkin, A. N. Gruzintsev, I. M. Tiginyanu, L. Chow, L. K Ono, B. Roldan Cuenya, H. Heinrich, E. E. Yakimov. “Synthesis and characterization of ZnO nanowires of nanosensors applications” *Materials Research Bulletin*, 2010, 45, 1026-1032.

[57] A. Lodoño, Calderón; J., F., Jurado; C., Vargas Hernández. “Estudio vibracional de nanoestructuras de ZnO sintetizadas por reacción en estado sólido” *Revista Colombiana de Física*, 2012, 44, 71-72.

[58] Özgür, Ü.; Alivov, Ya, I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M., A.; Doğan, S.; Avurtin, V.; Cho. S-J.; Morkoç, H. “ A comprehensive review of ZnO materials and devices” *J. App. Phys.* 2005, 98, 41301-41304.

[60] Pallab, Bhattacharya; Roberto, Fornari; Hiroshi, Kamimura. “Comprehensive semiconductor science and technology” Elsevier, 2011, 1, 304-310.

[61] Klingshirn, C. “ ZnO: Material, Physics and applications” *Chemical Physics*, 2007, 8, 782-803.

[62] Van Driel, A., F. “Frecuency-Dependent spontaneous emission rate from CdSe and CdTe Nanocrystals influence of dark state” *Physical Review letter* 2005, 95, 23.

[63] Hannes, Raebiger; Stephan, Lany; Alex, Zunger. “Electronic structure, donor and acceptor transitions, and magnetism of 3d impurities in In₂O₃ and ZnO” *Physical review* 2009, 79, 191.

- [64] B. Claflin; D., C., Look “Uv light-induced Changes to the surface conduction in hydrothermal ZnO” J. Vac. Sci. Technol. 2009, 27, 1722.
- [65] Donald, C., Reynolds; Thomas, C., Collins. “Zinc oxide materials for electronic and optoelectronic device applications” Editorial Wiley, 2006, 16, 95.
- [66] Gerischer, H.; Tributsch, H.; Bunsenger, B. “ Elektrochemische Untersuchungen über den Mechanismus der Sensibilisierung und Übersensibilisierung an ZnO-Einkristallen” Physical Chemistry, 1969, 73, 251-256.
- [67] Mutudnmura, ; Matsudaira, S.; Tsubomura, H.; Takata, M.; Yanagida, H.; “ Dye sensitization and Surface structures of semiconductor electrodes” Ind. & Eng. Chem. Product research and development, 1980, 19, 415-421.
- [68] Disponible en <http://www.geocities.ws/cytparatodos/celdasolar/index.htm>.
- [69] G. Tuesta, Erika, Gutarra Abel “ Aplicaciones electrocómicas y fotocatalíticas del dióxido de titanio” REVCUNI 8(2) 2004.
- [70] Welte, A.; Waldauf, C.; Brabec, C.; Wellman, P. “Application of optical for the investigations of electronic and structural properties of sol-gel processed TiO₂ films” 2008, Thin Solid Films, 516, 7256-7269.
- [71] Monllor-Satoca, D.; R., Gonzalez, Hidalgo, M.; Slvador, P.; “ The Direc-indirect model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interactions of dissolved pollutant species with the semiconductor Surface” Catal. Today 2007, 129, 247-255.
- [72] P., A., Cox. “ Transition Metal Oxides, an Introduction to their electronic structure and properties” Clarendon Press, Oxford 1992.
- [73] A., Mills; S., Hunte; “Nanostructures Titanium Dioxide Materials: Properties, preparation and applications” J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 1997, 108, 1-35.

- [74] A., Linsebigier; G., Lu; J., T., Yates “Photocatalysis onTiO₂ surfaces: Principles, mechanisms and selected results” Chemical Reviews, 1995, 95, 735-758.
- [75] Forsyth, J., B.; Hull, S.; J., Phys “ The effect of hydrostatic pressure on the ambient temperature structure of CuO” Condens, Matter 1991, 3, 5257-5261.
- [76] A., E., Rakhshani “Preparation, characteristics and photovoltaic properties of CuO” Solid state electon, 1987, 29, 7.
- [77] J., Li; G., Vixkelethy, P., Revesz, J., W., Mayer; “Crucial Issues in semiconductor materialsand processing technologies” J. Appl. Phys. 1991, 69, 1020.
- [78] W., M., Sears; E., Fortin. “Preparation and properties of CuO/Cu photovoltaic cells” Solar Energy Mater, 1984,10, 93.
- [79] N., R., Dhineshababu; V., Rajendra; N., Nithyavathy; R., Vetumperumal. “Study of structural and optical properties of cupric oxide nanoparticles.
- [80] Essic, J.; Mather, R. “Characterization of a bulk semiconductors band gap via near-absorption edge optical transmission experiment”. Am. J. Phys. 1993, 61, 646–649.
- [81] Radhakrishnan, A., A.; Beena, B., B. “Structural and optical absorp- tion analysis of CuO nanoparticles”. 2014 Ind. J. Adv. Chem. Sci. 2,158–161.
- [82] V. M. Martínez, “Transición de fase cuántica dentro del domo superconductor”, Tesis de Diploma, Facultad de Física, Universidad de La Habana, 2012.
- [83] J., M., Ziman. “Electrons in Metals: Ashort guie to the Fermi surface” Taylor & Francias, London 1963.
- [84] Efetov, K. B. Supersymmetry in Disorder and Chaos (Cambridge Univ. Press, 1997).
- [85] K., B., Efetov; H., Meier; C., Pépin. “Pseudogap state near a quantum critical point” Nature Physics, 2013, DOI: 10.1038, 1-2.

[86] Reinaldo David Mat3n3z Orozco “ S3ntesis y caracterizaci3n de materiales compuestos de 3xido de grafeno con nanop3rticulas de plata y con di3xido de titanio” Instituto Potosino de Investigaci3n y tecnolog3a A.C., 2011

[87] Acik, M.; Mattevi, C.; Gong, Ch.; Lee, G.; Cho, K.; Chowalla, M.; Chabal, Y., J. “ The roll of intercalated water in multilayered graphene oxide” ACS Nano, 2010, 4, 10, 5861-5868.

[88] Letokhov, V., S. “Raman spectroscopy” Opt. Laser Technol. 1978,10 , 129-137.

[89] Raman, C., V.; and Krishnan K., S. “ A nex type of secondary radiation” Nature, 1928, 121, 501-502.

[90] Ferrari, A., C.; and Roberson, J. “Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon” Phys. Rev. 2000, B 61, 14095-14107.

[91] Nemanich, R., J; and Solin, S., A. “First-and second order Raman scattering from finite-size crystals of graphite” Phys. Rev. 1979, B20, 392-401.

[92] Ferrari, A., C. “Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects” Solid State Commun 2007, 143, 47-57.

[93] Cuesta, A.; Dhamelincourt, P.; Laureyns, J.; Martinez-Alonso, A.; and Tascon J., M., D. “Raman microprobe studies on carbon materials” Carbon 1994, 32, 1523-1532.

[94] Ferrari, A., C.; Meyer, J., C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K., S.; Roth, S.; Geim, A., K. “Raman spectrum of graphene and graphene layers” Phys. Rev. Lett. 2006, 97, 187401.

[95] Sol3s, Fernandez, Pablo “Modificaci3n superficial de materiales de carbon: graffito y grafeno” Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingenieria Metal3rgica, Universidad de Oviedo, 2011, 52.

[96] McAllister, M., J.; Li, L-J.; Adamson, D., H.; Schniepp, H., C.; Abdala, A., A.; Liu, J.; Herrera-Alonso, M.; Milius, D., L.; Car, R.; Proud’homme, R., K.; and Akasay, I., A. “Single

sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite” Chem. Mater. 2007, 19, 4396-4404.

[97] Fujimoto, H. “Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures” Carbon, 2003, 41, 1585-1592.

[98] Cullity, B., D. “Elements of X-ray diffraction” 2^a Ed. Addison-Wesley. 1978

[99] Szabo, T.; Berkesi, O.; Dekany, I. “DRIFT Study of deuterium-exchanged graphite oxide” Carbon 2005, 43, 3186-3189

[100] Marcano, D., C.; Kosynkin, D., V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L., B.; Lu, W.; Tour, J., M. “Improved synthesis of graphene oxide” ACS Nano 2010, 4, 4806-4814.

[101] Luo, Z., T.; Lu, Y.; Somers, L., A.; Johnson, A., T., C. “ High Yield Preparation of macroscopic graphene oxide membranes” J. Am. Chem. Soc. 2009, 131(3), 898-899.

[102] C., B., Andrés.; Selene, S., G.; Wencel, J., H.; Rodolfo, C., S. “Obtención de grafeno mediante la reducción química del óxido de grafito” Ingenierías, 2001, 14, 52, 38-39.

[103] Streetman, B., G. “Solid state electronic devices” 4th Edition, Ed. Prentice hall 1995

[104] PIKE TECHNOLOGIES “Diffuse Reflectance Theory and Applications” Application Note, 2011 PIKE TECHNOLOGIES All right reserved. 6125 Cottonwood Drive Madison, WE 53719.

[105] Kortum, G., F., A. “Reflectance Spectroscopy: Principles, methods, applications” Springer-Verlag, New York, 1969.

[106] Burgeth, B.; Kisch, H. “Photocatalytic and photoelectrochemical properties of titania chloroplatinate (IV)” Coordination Chemistry Reviews, 2002, 230, 41-47.

[107] Robert Thornton Morrison; Robert Neilson Boyd “Química orgánica” 5^o Edición Editorial Addison Wesley Longman, 1998, 565-568.

- [108] A. Bacheva, M. Bekelmishev, A. Belov, A. Benrishev A. Berkovich, E.; Budynina, A. “Hoffman Structural model of GO sheet” Moscow state University, Chemistry Department. 2013.
- [109] del Corro Garcia Elena Tesis doctoral “Respuesta Mecánica del grafito bajo condiciones extremas”. Facultad de CC. Químicas, Universidad de Complutense de Madrid (2011).
- [110] Alessandro Michalangeli Tesis doctoral “Bose-Einstein condensation: analysis of problems and rigorous results” International School for Advanced Studies, Mathematical Physics Sector, octubre 2007.
- [111] J. Maultzch, S. Reich, C. Thomsen “ Doble-resonant Raman Scattering in graphite: Interference effects, selection rules, and phonon dispersion”. Physical Review B- Condensed Matter and Materials Physics. Vol 70 Issue 15 pp. 155403-1-155403-9 (2004).
- [112] M.J. Mathews, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M. Endo. “Origin of dispersive effects of the Raman D band in carbon material” Physical Review B. Vol 59 No 10 pp, 6585-6588. (1999).
- [113] F. Tuinstra, J.L. Koenig. “Raman Spectra of graphite”. Journal of Chemical Physic vol 53 pp, 1126-1130. (1970).
- [114] Yolanda Rios “Espectroscopía UV-vis” Centro de investigaciones Químicas, UAEM, 2008, 30-56.
- [115] Pérez Taborda, Gallego Luis, Stiven Roman, “Películas nanoestructuradas de óxido de zinc (ZnO)” Universidad Tecnológica de Perieira. 2008, ISSN 0122-1701.
- [116] Chin Cheng Hsu, N.L Wu “ Sythesis and photocatakytic activity of ZnO/ZnO₂ composite” Journal of photochemistry and Photobiology A: Chemistry 172 (2005) 269-274.
- [117] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, S.P.S. Porto “ First-Order Raman Effect in Wurzite-Type Crystals” Phys. Rev. 181, 1351-Published 15 May 1969.

- [118] A. Gutarra, "Electrochromism in titanium dioxide and titanium oxyfluoride thin films", Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Ingeniería 1997.
- [119] Juan M. Coronado, Fernando Fresno, María D. Hernandez-Alonso, Raquel Potela "Desing of advance photocatalytic Materials for energy and environmetal Applications" Springer ISBN:978-1-4471-5060-2.
- [120] Porter JF, Y Li, CK Chan. "The effect of calcination on the microstructural characteristics and photoreactivity of DEGUSSA P-25 TiO₂" Journal of Materials Science 34: 1523-31.
- [121] Fatih, Bayansal; Turan, Taşköprü; Bünyamin, Şahin; Hacı Çetinkara. " Effect of Cobalt Doping on Nanostructured CuO thin films" Metallurgival and Materials Transactions A (2014) 45: 3670. doi:10.1007/s11661-014-2306-1.
- [122] Sriram, Subramanian; Rubalya, Valantina; Chandiramouli, Ramahatan. "Structural and electronic properties of CuO, CuO₂ and Cu₂O Nanoclusters a DFT Approach" Departament of physics, School of electrical and electronics engineering, Tamilnadu, India, ISSN 1392-1920, vol 21, No 2, 2015.
- [123] N. R. Dhineshababu, V. Rajendran; N. Nithyavathy; R. Vetumperumal. " Study of structural and optical properties of cúpric oxide nanoparticles" Appl. Nanosci. DOI 10.1007/s13204-015-0499-2.