



**FACULTAD DE CIENCIAS**

**PROGRAMA DE LICENCIATURA EN CIENCIAS MENCIÓN  
BIOLOGÍA O QUÍMICA**

**TITULO**

**SÍNTESIS DE SISTEMAS BASADOS EN DIÓXIDO DE  
TITANIO Y GRAFENO PARA APLICACIONES  
FOTOCATALÍTICAS**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE  
LICENCIADA EN CIENCIAS MENCIÓN QUÍMICA**

**NOMBRE ALUMNA**

**FERNANDA CAROLINA OLIVARES SALGADO**

**PROFESOR GUÍA**

**RODRIGO ALEJANDRO SEGURA DEL RÍO**

**Valparaíso, Chile**

**2014**

Esta Tesis titulada "Síntesis de sistemas basados en dióxido de titanio y grafeno para aplicaciones fotocatalíticas", fue presentada por *Fernanda Carolina Olivares Salgado* ante la Universidad de Valparaíso como requerimiento parcial para la obtención del grado académico de Licenciada en Ciencias con Mención en Química.

La comisión examinadora ha decidido aprobar esta tesis de grado con calificación:


..... 7,0 .....

  
Dr. Rodrigo Segura del Río  
Director de Tesis  
Instituto de Química y Bioquímica,  
Facultad de Ciencias  
Universidad de Valparaíso

  
Dr. Ricardo Henriquez Correa  
Profesor Informante  
Departamento de Física,  
Universidad Técnica Federico  
Santa María

  
Dr. Diego Sierra Castro  
Profesor Informante  
Instituto de Química y Bioquímica,  
Universidad de Valparaíso



  
Dra. Marcela Zahr Tajmouch  
Directora Programa Licenciatura en  
Ciencias mención Biología o Química

Valparaíso, 04 de Marzo del 2015

## **AGRADECIMIENTOS**

La autora de esta tesis agradece el apoyo financiero del proyecto Fondecyt #1121203.

Al Dr. Rodrigo Segura por darme la oportunidad de trabajar en su laboratorio.

Al Dr. Ricardo Henríquez por su gran disposición, colaboración y apoyo brindado a lo largo de este trabajo.

A la Dra. Carolina Garín por su gran disposición y por colaborar en esta investigación.

A Macarena Moreno por la amabilidad y por hacer gratas las instancias en las que se trabajo en conjunto.

## DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado a un grupo de personas que contribuyo directa o indirectamente en este proceso. En primer lugar quiero agradecer nuevamente a Rodrigo Segura por guiarme en este hermoso camino que es la ciencia, por la paciencia y el apoyo entregado, por hacer tan agradable el ambiente de trabajo, y por enseñarme tantas cosas académicas y sobre cómo enfrentar la vida.

En general quiero agradecer a mi familia por entregarme valores, y por compartir mis alegrías. A mi papá, Claudio Olivares por inspirarme y desafiarme a dar lo mejor de mi y a superarme cada día. Por su amor, comprensión, apoyo y por permitirme ser parte de la hermosa familia que hemos formado a lo largo de los años. A mis abuelos Pedro Olivares y Judith Cortés, por darme la oportunidad de aprender de sus experiencias y por darme el privilegio de formar una bonita amistad. También a mis abuelos Irene Oporto y José Salgado por entregarme todos los días su apoyo y su preocupación, por cuidarme y quererme. A mi hermana Camila Olivares por existir, porque tengo el privilegio de poder compartir hermosos momentos de esta vida contigo. A Rosa Araya por quererme, cuidarme y por compartir los momentos importantes de mi vida, tanto como los cotidianos. A mis madrinas Carolina Quiroga y Eliana Salgado y a mi tío Andrés Salgado por su apoyo, por su preocupación y cariño.

También quiero agradecer a mis amigas, a Constanza Ruiz y a Macarena Garate por ser mis compañeras de vida, mis grandes apoyos en el día a día, por ayudarme a ver las cosas buenas de la vida y tener siempre una sonrisa y alegría que entregarme. También quiero agradecer A Patricia Diaz y a Khatherine Alvarez por sus consejos tanto académicos como no académicos. Y además agradecer a mis amigos en general, Roberto Olavarría, Alex Jun, Jesús Olivares, German Jujihara, Fernando Hinostroza, Paz Morales y Carol Vargas.

Finalmente quiero dedicar esta tesis a la mujer más maravillosa que he tenido el placer de conocer, a mi mayor pilar, y a la única persona que nunca ha dejado de creer en mi. Mi tesis está dedicada a mi mamá Rosa Salgado que es la persona más importante y que más amo en esta vida.

## RESUMEN

En la actualidad los problemas energéticos son un foco de estudio en la sociedad, la búsqueda de fuentes energéticas renovables y limpias son el objetivo principal para resolver esta problemática. Con respecto a esto, la energía solar incluye las características necesarias para la generación de nuevos combustibles que no agoten los recursos naturales ni contaminen el medio ambiente. Una de las aplicaciones de la energía solar que se está estudiando son los sistemas de fotocátalisis, estos permiten la obtención de hidrógeno a partir de la fotodisociación de la molécula de agua. En este trabajo se desarrolló un sistema compuesto por grafeno y  $\text{TiO}_2$  con el objetivo de contribuir en la búsqueda de sistemas de fotocátalisis con mejores eficiencias que las conocidas en la actualidad.

El grafeno presenta diversas características que lo convierten en un material de interés, entre estas una alta conductividad eléctrica. En este trabajo se sintetizó este material mediante la técnica CVD usando como sustrato láminas de cobre. Como precursor de carbono se utilizó acetileno, también se incluyó en el proceso hidrógeno molecular y como gas de arrastre se utilizó argón a una temperatura de síntesis de  $1000^\circ\text{C}$ , logrando obtener grafeno de pocas capas. Una vez sintetizado este material, fue transferido a láminas de silicio. Para la caracterización del grafeno previa y posterior a la transferencia se utilizó espectroscopia Raman y microscopia electrónica de barrido.

Luego el  $\text{TiO}_2$ , conocido semiconductor con propiedades fotocatalíticas, fue sintetizado también utilizando la técnica de deposición química en fase vapor sobre láminas de silicio como sustrato. Como precursor de este material se utilizó tetraisopropóxido de titanio (IV), como gas de arrastre argón a una temperatura de  $500^\circ\text{C}$ . Y a partir de las características de síntesis se obtuvo principalmente la fase cristalina anatasa, conocida por ser la fase más fotoactiva de este material.

Finalmente se sintetizaron nanoestructuras híbridas, depositando capas de dióxido de titanio sobre grafeno previamente transferido a láminas de silicio. Para la caracterización de los sistemas se utilizó espectroscopias Raman, ART-FTIR y UV-visible de reflectancia difusa. Para evaluar las propiedades fotocatalíticas los materiales en la descomposición del agua se realizaron medidas de fotocorriente en donde se lograron estudiar las propiedades eléctricas del sistema y de los materiales por separado. A partir de esto se comprobó la fotoactividad del material híbrido y se obtuvo que la respuesta de fotocorriente del sistema es equivalente a la suma de las respuestas en corriente de los materiales por separado.

# ÍNDICE DE CONTENIDOS

	<i>Página</i>
<b>Capítulo I, Introducción</b>	1
<b>Capítulo II, Análisis Bibliográfico</b>	4
2.1 Semiconductores con propiedades fotocatalíticas para la fotoelectrólisis del agua	4
2.2 Propiedades y métodos de obtención del TiO <sub>2</sub>	8
2.3 Propiedades y métodos de obtención del grafeno	14
2.4 Nanoestructuras híbridas basadas en dióxido de titanio y grafeno	20
<b>Hipótesis y objetivos</b>	22
<b>Capítulo III, Materiales y métodos</b>	23
3.1 Deposición química en fase vapor (CVD)	23
3.2 Síntesis de grafeno	24
3.3 Transferencia de grafeno a otros sustratos	26
3.4 Deposición del dióxido de titanio	28
3.5 Técnicas de caracterización	31
3.5.1 Espectroscopia Raman	31
3.5.2 Espectroscopia ART-FTIR	33
3.5.3 Espectroscopia UV-visible	36
3.5.4 Microscopia óptica	37

3.5.5	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	38
3.5.6	Evaluación fotocatalítica de nanoestructuras híbridas basadas en TiO <sub>2</sub> y grafeno	39
<b>Capítulo IV, Resultados y discusión</b>		<b>42</b>
4.1	Obtención de grafeno en sustratos de cobre	42
4.2	Transferencia de grafeno a otros sustratos	47
4.3	Síntesis y caracterización de dióxido de titanio	53
4.4	Obtención de nanoestructuras híbridas basadas en grafeno y dióxido de titanio	62
4.5	Evaluación de la capacidad fotocatalítica de los sistemas Si-TiO <sub>2</sub> y Si-Grafeno-TiO <sub>2</sub> en la descomposición de la molécula de agua, mediante mediciones de fotocorriente.	68
<b>Conclusiones</b>		<b>74</b>
<b>Referencias</b>		<b>77</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

	<i>Página</i>
<b>Figura 2.1.</b> Principio de la disociación del agua en fotocatalizadores semiconductores. (Esquema modificado de la referencia [11])	5
<b>Figura 2.2.</b> Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores. (Esquema modificado de la referencia [13])	8
<b>Figura 2.3.</b> Estructura cristalina de los alótropos de TiO <sub>2</sub> a) rutilo, b) anatasa y c) brookita.	10
<b>Figura 2.4.</b> Estructuras cristalinas en diagrama de bolas y barras para (a) rutilo y (b) anatasa	11
<b>Figura 2.5.</b> Algunas formas alotrópicas del carbono	16
<b>Figura 2.6.</b> Representación grafica sobre la producción en masa de grafeno en términos de calidad y precio ( <i>Nature</i> , 490, 192, 2012).	17
<b>Figura 3.1.</b> Sistema CVD para síntesis de grafeno e híbridos grafeno-TiO <sub>2</sub>	23
<b>Figura 3.2.</b> Esquema de sistema CVD para síntesis de grafeno	25
<b>Tabla 3.1</b> Variación de parámetros de tiempo y flujo para la síntesis de grafeno.	25
<b>Figura 3.3.</b> Perfil de temperatura de síntesis de grafeno/grafito: Zona (A) secado/desgasificado de los sustratos en condiciones de vacío, (B) zona de reducción	26
<b>Figura 3.4.</b> Esquema de sistema CVD con dos zonas de calentamiento	28

para la deposición de  $\text{TiO}_2$

<b>Figura 3.5</b> Perfil de temperatura de deposición del dióxido de titanio	30
<b>Tabla 3.2</b> Variación de parámetros de tiempo y flujo para síntesis de dióxido de titanio	31
<b>Figura 3.6.</b> Espectrómetro Raman para la caracterización de grafeno y dióxido de titanio.	33
<b>Figura 3.7.</b> Espectrómetro infrarrojo para la caracterización de nanoestructuras híbridas basadas en grafeno y dióxido de titanio.	35
<b>Figura 3.8.</b> Espectrómetro ultravioleta-visible para la caracterización de dióxido de titanio.	37
<b>Figura 3.9.</b> Microscopio óptico para evaluación preliminar de grafeno, $\text{TiO}_2$ y nanoestructuras híbridas.	38
<b>Figura 3.10.</b> Arreglo experimental para la evaluación foto catalítica de nanoestructuras híbridas basadas en $\text{TiO}_2$ y grafeno.	40
<b>Figura 3.11.</b> Celda electroquímica compuesta de por un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo.	40
<b>Figura 3.12.</b> Arreglo experimental utilizado para realizar medidas de fotocorriente a las nanoestructuras híbridas y a los materiales por separado.	41
<b>Figura 4.1.</b> Imágenes de microscopía óptica de (a) cobre recocido a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ x 20 min, (b), (c), (d) y (e) depósito con 1 min de descomposición de acetileno y 5, 20, 100 y 0 sccm de $\text{H}_2$ respectivamente y (f) y (g) depósito con 3 y 10 min de descomposición de acetileno con 5 sccm de	44

H<sub>2</sub> respectivamente. Todos los depósitos fueron hechos a 1000 °C con 2 sccm de acetileno. Cabe destacar que todas las imágenes poseen la misma magnificación especificada en (a).

**Figura 4.2.** Espectros Raman para descomposición de acetileno (1, 3 y 10 min) con 5 sccm de H<sub>2</sub> (cuadrante (a), (d) y (b) respectivamente) y descomposición de acetileno (1 min) con 20 sccm de H<sub>2</sub> (cuadrante (d)). 46

**Figura 4.3.** Imágenes de la degradación de una lámina de cobre en una disolución de nitrato de hierro (III) y liberación de la lámina Grafeno-PMMA. 48

**Figura 4.4.** Imagen óptica para una muestra de grafeno-PMMA transferido a una gradilla de cobre. 49

**Figura 4.5.** Imágenes de microscopía óptica de barrido que muestran la transferencia de grafeno sobre silicio (a) el grafeno fue sinterizado con un 3 min de descomposición de acetileno y 5 sccm de H<sub>2</sub> (b) el grafeno transferido fue sintetizado con 1 min de descomposición de acetileno y 5 sccm de H<sub>2</sub> (c) el material transferido fue sinterizado con 1 min de descomposición de acetileno y 20 sccm de H<sub>2</sub> y (d) una lámina de silicio con PMMA. 51

**Figura 4.6.** Espectros Raman para (a) grafeno transferido sobre SiO<sub>2</sub> y (b) grafeno transferido sobre SiO<sub>2</sub> con tratamiento térmico. 52

**Figura 4.7** Imágenes de algunas muestras de dióxido de titanio depositado sobre silicio a distintas distancias en la zona de descomposición del horno CVD que se encuentra esquematizado en la figura 3.4. 54

**Figura 4.8.** Espectros Raman para caracterización de TiO<sub>2</sub> sin tratamiento de oxidación (ST) y TiO<sub>2</sub> con tratamiento de oxidación (CT). 55

**Tabla 4.1.** Razón entre las intensidades de los picos característicos de la 57

anatasa en las muestras de la figura 8.

**Figura 4.9.** Espectros Raman de dióxido de titanio sobre silicio, (a) sin 58  
tratamiento oxidativo y (b) con tratamiento oxidativo.

**Figura 4.10.** Espectros ART-FTIR de silicio y dióxido de titanio bajo 59  
diferentes condiciones de síntesis y tratamiento térmico.

**Figura 4.11.** Imágenes SEM que muestran (a) Si-TiO<sub>2</sub> 5cm ST, (b) Si- 61  
TiO<sub>2</sub> 6cm ST, (c) Si-TiO<sub>2</sub> 6 cm CT.

**Figura 4.12.** Imágenes SEM que muestran (a) Si-Grafeno-TiO<sub>2</sub> 6cm ST y 63  
(b) Si-Grafeno-TiO<sub>2</sub> 6cm CT.

**Figura 4.13** Espectros Raman para (a) el rango de la anatasa y (b) para 65  
el rango del grafeno.

**Figura 4.14.** Espectros ART-FTIR para silicio, para una muestra de 66  
dióxido de titanio y de muestras de dióxido de titanio soportadas en  
grafeno sobre silicio.

**Figura 4.15.** Espectros ultravioleta-visible para la caracterización del 68  
sistema compuesto (silicio-grafeno-TiO<sub>2</sub>) de los materiales por separado  
(grafeno y TiO<sub>2</sub>, cada uno sobre silicio) y de una lámina de silicio.

**Figura 4.16.** Medidas de fotocorriente en función del potencial aplicado 71  
en condiciones de luz y oscuridad.

**Figura 4.17.** Medidas de fotocorriente en función del tiempo para 73  
distintas muestras al aplicarle diferentes potenciales.

## CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

En la actualidad los problemas energéticos y ambientales se encuentran estrechamente relacionados con las fuentes de energía más utilizadas, tales como combustibles derivados del petróleo carbón y gas natural. En respuesta a este problema, una parte importante de las investigaciones científicas actuales han sido dirigidas hacia el desarrollo de nuevas fuentes energéticas. Dentro de las características de estas nuevas fuentes se desea que sean renovables, no contaminantes y que su forma de obtención sea eficiente. Entre las fuentes de energía que se están estudiando, se encuentra la energía solar, la cual no contamina su entorno, no tiene costo y se encuentra en todo el planeta. Es necesario aclarar que sus aplicaciones sí poseen un costo asociado y que su producción conlleva un gasto energético y además se podría contaminar el medio ambiente por generación de residuos ya sea en los procesos extractivos de los materiales necesarios o en la construcción de los dispositivos, sin embargo las ventajas asociadas a esta fuente energética superan las desventajas que esta pudiese traer. Entre las aplicaciones de la energía solar, la más desarrollada en la actualidad es la tecnología solar fotovoltaica, cuyos sistemas se caracterizan por convertir la energía solar en energía eléctrica [1].

Por otro lado, son un foco de estudio los sistemas de fotocatalisis, estos se conforman de materiales sólidos que pueden promover reacciones en presencia de luz sin ser consumidos [2]. Por otra parte, algunos estudios indican que el hidrógeno molecular, a partir, de la disociación de la molécula de agua podría ser la solución definitiva a los problemas derivados de la utilización de combustibles fósiles [3]. Aunque en la actualidad es posible obtener hidrógeno molecular mediante el proceso de electrólisis [4], este conlleva un alto costo energético. De esta manera se cree que la disociación fotocatalítica del agua mediante la utilización de la radiación solar es uno de los métodos más atractivos para la producción de hidrógeno. Este finalmente puede utilizarse como combustible limpio y eficiente en una gran variedad de aplicaciones industriales, evitando así la

liberación de emisiones de CO<sub>2</sub> y productos de la combustión incompleta de hidrocarburos.

La división del agua utilizando radiación electromagnética ha sido estudiada por al menos unas 4 décadas, sin embargo este campo de investigación ha hecho progresos notables recientemente [5]. En las últimas décadas la producción de hidrógeno mediante la descomposición fotocatalítica del agua a partir de radiación solar, y más específicamente utilizando la región visible del espectro electromagnético es uno de los tópicos que se está estudiando con mayor intensidad. Dado que desde el punto de vista termodinámico la reacción de descomposición del agua no es espontánea, el proceso de ruptura de la molécula en sus componentes, necesita la incorporación de un fotocatalizador semiconductor que sea capaz de absorber la radiación solar y realizar la división.

Entre los semiconductores conocidos en la actualidad, el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) parece ser uno de los candidatos más prometedores para la producción de hidrógeno a partir de la fotoelectrólisis del agua, debido a su alta estabilidad química, su baja toxicidad y bajo costo. Sin embargo la rápida recombinación de los electrones y huecos fotogenerados, disminuye la eficiencia de este material y como resultado se obtiene también una baja eficiencia en la obtención de hidrógeno. Es por esto que hasta la fecha se han estudiado varias estrategias para mejorar el rendimiento fotocatalítico de este semiconductor, incluyendo el dopaje con metales de transición como por ejemplo, con plata (Ag) [6], o elementos no metálicos como carbono, nitrógeno y azufre [7]. Otra estrategia que recientemente ha despertado el interés de los investigadores es la formación de sistemas basados en nanoestructuras híbridas, mezclando las propiedades del TiO<sub>2</sub> con propiedades de otros materiales que permitan mejorar la eficiencia del proceso de fotocatalisis.

Con relación a la generación de materiales híbridos, el grafeno es un alótropo del carbono, cuyas propiedades poco comunes lo hacen atractivo para el desarrollo

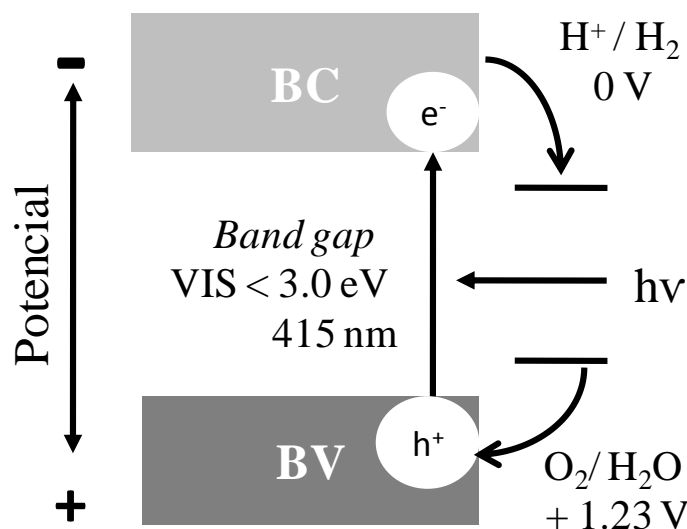
de nuevas tecnologías. Este posee una alta movilidad de electrones a temperatura ambiente, alta elasticidad y resistencia, alta conductividad térmica y entre otras propiedades se ha demostrado que puede ser funcionalizado de manera sencilla [8]. Además una de las razones por las que la investigación sobre el grafeno progresa rápidamente, es que los procedimientos de laboratorio son relativamente simples y baratos. Las ventajas del grafeno podrían ser utilizadas en muchas aplicaciones industriales y también podrían ser utilizadas para mejorar la eficiencia de los semiconductores con propiedades fotocatalíticas en el desarrollo de la fotoelectrólisis del agua. Sin embargo la limitación del grafeno radica en que no se ha logrado obtener grandes áreas de este material.

En este trabajo se propone una estrategia para fabricar un fotocatalizador en base a  $\text{TiO}_2$  y grafeno como material compuesto, de manera de avanzar en el estudio y desarrollo de la fotoelectrólisis del agua ya que se espera que este proceso contribuya a una química verde y sostenible [9].

## CAPÍTULO II: ANALISIS BIBLIOGRÁFICO

### 2.1. Semiconductores con propiedades fotocatalíticas para la fotoelectrólisis del agua

La estructura electrónica de un cristal ideal consiste en estados de energía llenos, llamados bandas de valencia (BV) y estados de energía vacíos, llamados bandas de conducción (BC). Entre estos estados energéticos, existe una brecha en la cual no existen estados electrónicos, denominada *band gap*, o banda prohibida. Del valor del ancho de esta zona dependen las características electrónicas de cada material. Si esta zona tiene un valor mayor a 4 eV, el material se denomina aislante eléctrico, si es igual a cero o muy cercano, se denomina metal, y si se encuentra entre estos dos valores, el material es llamado semiconductor [10]. Cuando los semiconductores son irradiados con luz cuya energía es igual o mayor que el valor de su *band gap*, un electrón de la banda de valencia es promovido hacia la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia. Los pares electrón-hueco tienen un tiempo de vida limitado, del orden de los nanosegundos, y pueden tomar distintos caminos en el material estudiado, uno es que se recombinen en la superficie o en el volumen del semiconductor, y el otro es que al migrar a la superficie, inicien reacciones con las especies adsorbidas en esta. Si una de las especies adsorbidas fuese la molécula de agua, los electrones reducirían los protones  $H^+$  de esta a  $H_2$ , mientras que el hueco podría oxidar al grupo hidroxilo  $OH^-$  a  $O_2$  [11, 12]. La división de la molécula de agua mediante fotocatalizadores de propiedades semiconductoras se muestra esquemáticamente en la figura 1.



**Figura 2.1.** Principio de la disociación del agua en fotocatalizadores semiconductores. (Esquema modificado de la referencia [11])

Como se menciona anteriormente, la reacción de división de la molécula de agua no es termodinámicamente espontánea, es por esto que pudiese además ser necesario aplicar una pequeña cantidad de energía aparte de la proveniente de la iluminación, que puede provenir de un potencial externo en un arreglo electroquímico donde se pueden separar las semirreacciones, esto es lo que se define como vía fotoelectrolítica para la división de la molécula de agua. Una ventaja de esta vía consiste en que como las semirreacciones están separadas en distintos electrodos, los productos pueden obtenerse de manera separada, el  $H_2$  y el  $O_2$  en el caso de la división de la molécula de agua. Las semirreacciones de la fotoelectrólisis del agua en presencia de un fotocatalizador (FC) semiconductor, al igual que la ecuación global, extraídas de la referencia [2] se muestran a continuación:



Excitación del fotocatalizador (FC) por luz (generación par electrón-hueco)



Oxidación molécula de agua (en la superficie del fotocatalizador)



Reducción del protón del agua (En el cátodo)



Reacción global

Los componentes de la molécula de agua se puede también separar directamente a través de la vía fotolítica, irradiándola con longitudes de onda más cortas que 190 nm (6,5 eV) [2], también se puede realizar la vía electrolítica aplicando electricidad, o bien la vía fotocatalítica en la que solo se utiliza un fotocatalizador para realizar el proceso de división.

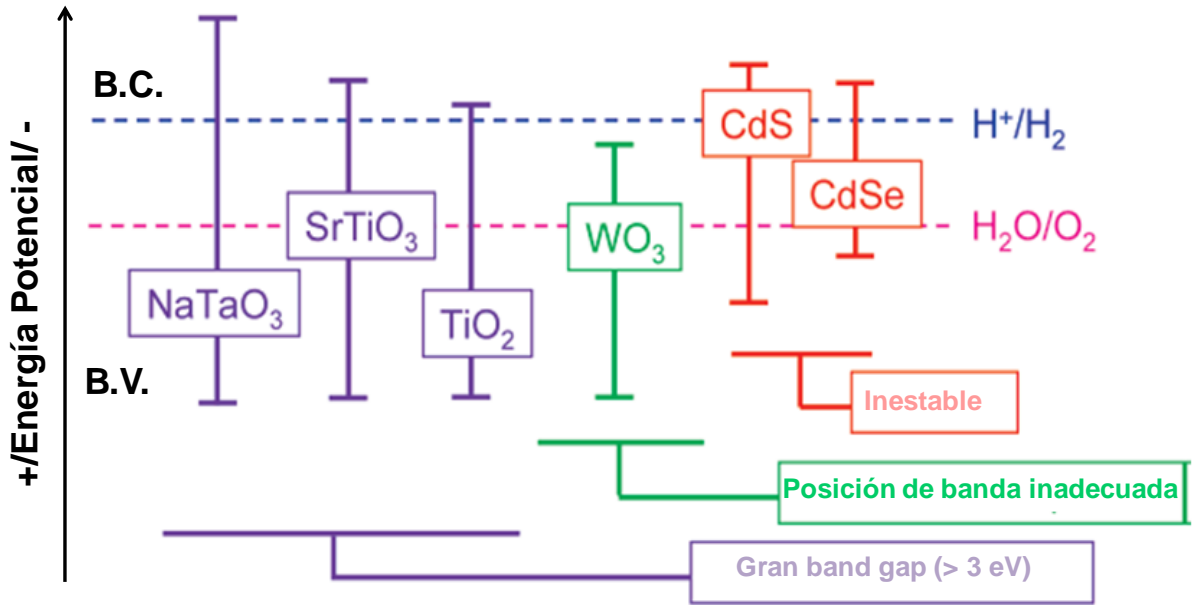
Para el proceso de fotoelectrólisis se han podido acotar las características que necesita el fotocatalizador de propiedades semiconductoras. En primer lugar el nivel inferior de la banda de conducción del material debe corresponder a un potencial más negativo que el potencial redox de la semirreacción de reducción (0 eV vs electrodo normal de hidrógeno (ENH)), mientras que el nivel superior de la banda de valencia tiene que ser más positivo que el potencial redox de la semirreacción de oxidación (1.23 eV vs ENH). Por lo tanto, la brecha entre bandas

debe ser por lo menos de 1.23 eV, siendo esta diferencia de potencial equivalente a una energía de radiación con longitud de onda de 1008 nm. Pero se espera que la activación del fotocatalizador ocurra dentro del intervalo de luz visible-UV cercano, de esta manera el fotocatalizador debe absorber energía entre 1.5 y 4.0 eV. Además para que la reacción ocurra a una velocidad razonable, el material debe tener un *band gap* mayor a 2.0 eV (620 nm). Finalmente como el máximo de radiación de la luz solar es en el rango visible, es deseable que el band gap sea inferior a 3.1 eV, equivalente a 400 nm, de manera de aprovechar mejor la energía proporcionada por el sol.

Hasta la fecha, se han introducido varios materiales semiconductores con propiedades fotocatalíticas, los cuales se pueden dividir según el potencial de oxidación o reducción del agua que estos presentan [10]:

- Semiconductores reductivos, que pueden producir la reducción del agua y generar H<sub>2</sub>, sin embargo, su potencial oxidativo es muy débil para oxidarla, como por ejemplo el CdSe y el Si.
- Semiconductores oxidativos, que pueden producir la oxidación del agua y generar O<sub>2</sub>, como por ejemplo, SnO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>.
- Semiconductores redox que tienen la posibilidad de oxidar y reducir el agua como por ejemplo el TiO<sub>2</sub>, CdS, y SrTiO<sub>3</sub>.

La figura 2.2 muestra esquemáticamente el potencial redox correspondiente a la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), para distintos semiconductores, cuyos valores pueden ser expresados en unidades de electronvoltio (eV) o en voltios (V) respecto al potencial del electrodo normal de hidrógeno (ENH).



**Figura 2.2.** Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia de algunos semiconductores. (Esquema modificado de la referencia [13]).

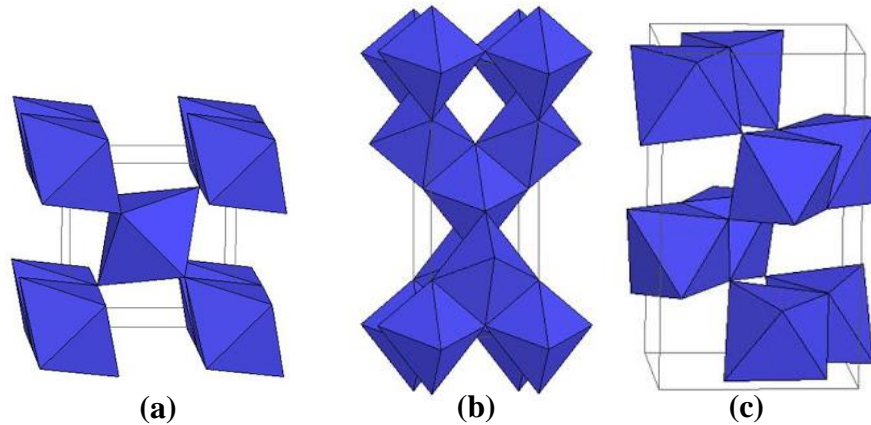
Dentro de estos materiales semiconductores, el dióxido de titanio es uno de los más utilizados para aplicaciones fotocatalíticas. Desde el descubrimiento de la fotólisis electroquímica del agua por Honda y Fujishima [2] empleando este semiconductor, se han desarrollado diversas aplicaciones a partir del TiO<sub>2</sub>, en áreas tales como la energía fotovoltaica, en pantallas de dispositivos en la industria electrónica, y en aplicaciones fotocatalíticas propiamente tal como es el caso de la degradación de contaminantes orgánicos [14].

## 2.2. Propiedades y métodos de obtención del TiO<sub>2</sub>

El dióxido de titanio es un semiconductor cuyas características lo convierten en un material de interés, este posee un bajo costo, fuerte poder de oxidación, alta estabilidad química y no es tóxico para el medio ambiente. Las propiedades del TiO<sub>2</sub> están bien documentadas en la literatura, este posee naturalmente defectos

en forma de vacancias, lo que permite clasificarlo como un semiconductor de tipo N. La ausencia de aniones oxígeno y en consecuencia el déficit de carga negativa, es compensada con una disminución de la carga positiva de los cationes. Entonces algunos cationes  $Ti^{+4}$  (equivalentes al número de vacancias) adoptan un nuevo estado de oxidación  $Ti^{+3}$ , los que al tener un electrón más actúan como donores de electrones que requieren de muy poca energía para ser ionizados. Lo anterior es equivalente a introducir un dopante rico en electrones a un semiconductor intrínseco.

Este compuesto presenta tres estructuras polimórficas: brookita, rutilo y anatasa (figura 2.3). El *band gap* de este semiconductor es de 3.0 y 3.2 eV para sus dos formas más fotoactivas, que son el rutilo y la anatasa respectivamente. Esta característica, además de ser un semiconductor redox, lo convierte en un material atractivo para el desarrollo de la fotoelectrólisis del agua. Sin embargo, ambos *band gap* equivalen a una absorción de luz en el rango ultravioleta del espectro electromagnético (longitudes de onda más cortas que 388 nm). También es conocido que la radiación solar solo contiene un 4% de su potencia en el rango ultravioleta. De esta manera, los estudios actuales se han enfocado en mejorar la eficiencia del dióxido de titanio, de modo que se busca sintetizar un material capaz de absorber una porción de energía en el rango visible, el cual representa cerca de un 45% de la radiación solar. De todas maneras la anatasa es la estructura cristalina más fotoactiva, y es por esto que es la que se desea sintetizar principalmente.



**Figura 2.3.** Estructura cristalina de los alótropos de TiO<sub>2</sub> a) rutilo, b) anatasa y c) brookita.

La diferencia en la actividad fotocatalítica se explica desde las estructuras cristalinas, el rutilo y la anatasa poseen una estructura tetragonal, en la que los átomos de titanio se encuentran hexacoordinados y los átomos de oxígeno tricoordinados en cadenas de octaedros (figura 2.4a y 2.4b). Las dos estructuras cristalinas difieren en el orden de ensamble de la cadena de octaedros y en la distorsión de cada uno de estos. Más profundamente, la distancia entre los átomos Ti-Ti en la fase anatasa (0.379 y 0.304 nm) son mayores que en la fase rutilo (0.357 y 0.296 nm), mientras que las distancias Ti-O son menores en la fase anatasa (0.1934 y 0.1980 nm) que en la fase rutilo (0.1949 y 0.1980 m) [15] (figura 2.3b y 2.4a). Estas diferencias en la estructura de la red producen diferencia en las densidades, en este sentido el rutilo es más compacto que la anatasa e incluso, el volumen por celda unitaria del rutilo es cercano a la mitad del que ocupa la anatasa, y por tanto la densidad del rutilo es mayor. Se piensa que esta es una de las razones por las cuales la recombinación de los portadores de carga en el rutilo es más rápida que en la anatasa. Al ser la anatasa menos densa, también posee más sitios activos. Adicionalmente algunos estudios indican que algunas mezclas de anatasa con pequeñas proporciones de rutilo también aportan buenos resultados e incluso mejores que con anatasa pura. Por otro lado, el control de las condiciones que afectan la cinética de transformación entre una fase y otra es de

gran interés, en el proceso influyen parámetros como la temperatura, el tiempo de síntesis, la velocidad de calentamiento entre muchas otras variables.



**Figura 2.4.** Estructuras cristalinas en diagrama de bolas y barras para (a) rutilo y (b) anatasa. En donde las bolas de color plomo corresponden a átomos de titanio y las bolas rojas a átomos de oxígeno.

Como se ha mencionado en apartados anteriores, la principal desventaja y limitación del dióxido de titanio radica en la recombinación rápida de electrones y huecos fotogenerados en las partículas de TiO<sub>2</sub>, lo cual es una desventaja en la eficiencia de la fotocatalisis, este proceso se ve fuertemente afectado por la cristalinidad del material, es decir, cuanto mejor sea su cristalinidad, menor es el número de defectos que a menudo funcionan como sitios de recombinación entre los electrones fotogenerados y huecos. Por lo que con una mejor cristalinidad se aumenta el tiempo de vida y movilidad de los electrones, evitando la recombinación. Adicionalmente, las propiedades de la superficie afectan cinéticamente la calidad y cantidad de sitios activos que permiten que ocurran reacciones redox [11].

Hasta la fecha, se han estudiado varias estrategias para mejorar el rendimiento fotocatalítico de este material, una de estas es la combinación de TiO<sub>2</sub> fotoactivo con otros materiales. Esta idea se ha realizado de dos maneras para el mismo fin, el primer caso que es más bien indirecto, es el dopaje con la finalidad de inducir

una u otra fase cristalina o una mezcla específica de ambas, y de esta manera mejorar el rendimiento del material. Un ejemplo es el dopaje con cationes, de manera que se ha comprobado que al introducir dopantes catiónicos con radios pequeños y valencia baja se induce la formación de la fase rutilo, y a la inversa, al introducir cationes con radios grandes y valencia alta se favorece la formación de la fase cristalina anatasa. Con la intención de manejar el porcentaje de cada una de las fases cristalinas en las mezclas. También se ha probado con distintos dopantes aniónicos [16].

El segundo caso es intentar directamente mejorar la eficacia fotocatalítica del semiconductor, en donde se incluye dopaje con elementos de transición como por ejemplo con plata, o con elementos no metálicos como por ejemplo nitrógeno, carbono, azufre y flúor. En este caso los elementos no metálicos sustituyen átomos de oxígeno del dióxido de titanio, y se ha logrado obtener buenos resultados, es decir, efectivamente se ha mejorado el rendimiento del fotocatalizador, ampliando el rango de absorción en el espectro electromagnético [17, 18]. Es posible explicar este fenómeno a partir de la teoría de las bandas, es decir, al sustituir átomos de oxígeno en la estructura de dióxido de titanio, por elementos menos electronegativos como por ejemplo el azufre o el nitrógeno, se forman niveles energéticos correspondientes al nuevo elemento que se encuentran más cercanos a los niveles de energía desocupados que conforman la banda de conducción del material, de esta manera la brecha energética entre la banda de valencia y la banda de conducción disminuye, es decir que el material sufre una disminución en su *band gap* lo que se ve reflejado en un aumento del rango de absorción hacia el visible [19].

Entre las técnicas más utilizadas para la síntesis de  $\text{TiO}_2$  se encuentran el método hidrotermal, síntesis en fase acuosa, método sol-gel y deposición química en fase vapor (CVD) [20-21] y entre estas la técnica CVD destaca por las ventajas que posee.

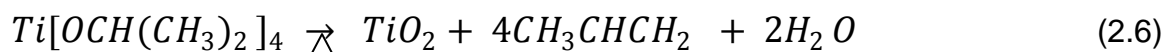
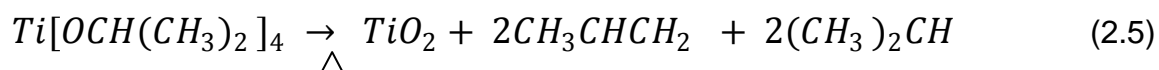
La técnica CVD se puede describir como la deposición de un sólido mediante una reacción química en estado gaseoso sobre una superficie previamente calentada,

y es utilizada para producir películas delgadas de un sólido. En la actualidad la deposición química en fase vapor es una tecnología versátil y dinámica que se encuentra en constante expansión. Las principales aplicaciones de este proceso se han desarrollado en dos áreas: en la producción de materiales semiconductores y componentes relacionados con la industria electrónica, y en menor medida la industria de los recubrimientos metalúrgicos. Las aplicaciones de este proceso se pueden clasificar según las características funcionales de los materiales obtenidos o bien según la forma del producto obtenido en aplicaciones eléctricas, ópticas, opto-eléctricas, mecánicas y químicas, o en fibras, recubrimientos, polvos o material compuesto [22]. También es posible clasificarla por la presión de funcionamiento o por las características de la fuente energética con la cual se descomponen los vapores precursores.

En un proceso estándar encontramos un sustrato, dispuesto en un reactor térmico, el cual se expone a uno o más precursores en forma de gas. Los vapores reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato y se conforma el material deseado. De esta manera es posible utilizar esta técnica para preparar diversos materiales, dependiendo de las condiciones en las que se utilice.

Para el caso del titanio se ha utilizado como precursor tetraisopropóxido de titanio (TTIP) y también n-butóxido de titanio [23, 21]. Parámetros como la temperatura de crecimiento, el flujo y proporción de los gases de síntesis definen el mecanismo de crecimiento, la morfología y las propiedades de este material.

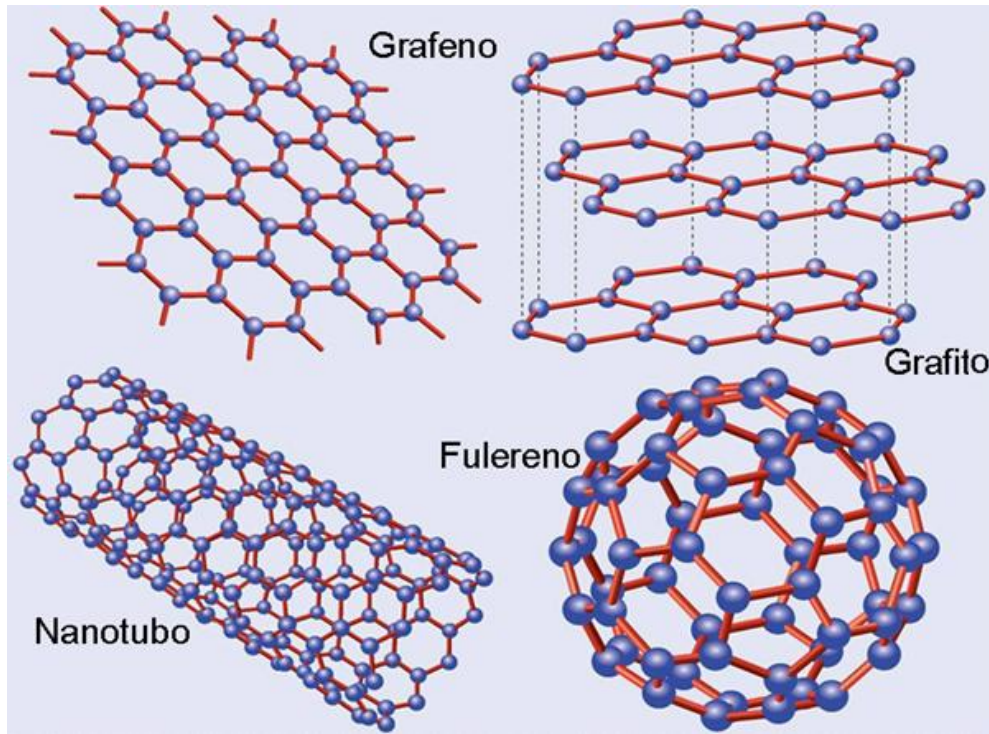
En este estudio se utilizó como precursor de síntesis el TTIP, ya que esta materia prima se ha estudiado también en trabajos paralelos en el laboratorio de trabajo. El mecanismo de descomposición del TTIP y formación del  $\text{TiO}_2$  ocurre por la eliminación de dos moléculas de propeno más dos moléculas de 2-propanol o alternativamente cuatro moléculas de propeno más dos moléculas de agua como se muestra en las ecuaciones 2.5 y 2.6 respectivamente [24].



### 2.3. Propiedades y métodos de obtención de grafeno

Los alótropos del carbono son estructuras moleculares en base solo a este elemento pero que poseen diversas propiedades que varían debido a la distinta disposición e interacción entre estos átomos de carbono. Algunos ejemplos son el diamante, grafito, fulereno, nanotubos de carbono y el grafeno (figura 2.5). El diamante posee un arreglo tridimensional donde cada átomo está unido a otros cuatro en una disposición tetraédrica, en este caso la interacción es sencilla, usualmente llamada de tipo sigma, donde los orbitales de cada átomo adoptan, según la teoría del enlace valencia, una hibridación de tipo  $sp^3$ . Por otro lado el grafito es una estructura de láminas apiladas, cada una formada por arreglos hexagonales de átomos tipo panal de abeja, en esta estructura cada átomo está unido a otros tres mediante una interacción sigma entre orbitales híbridos  $sp^2$ . En esta estructura destaca la fuerte unión de los átomos en la lámina, pero la débil interacción entre láminas, las cuales no están enlazadas químicamente. Esta última propiedad da las características al grafito de poder dejar un trazo oscuro cuando es friccionado contra una superficie (como el papel) como consecuencia de la separación entre las láminas. De ahí el nombre de este material que proviene del vocablo griego *graphein* que significa escribir. El fulereno ( $C_{60}$ ) es un alótropo molecular del carbono que exhibe una estructura tipo balón de fútbol y cuyo nombre es en honor al arquitecto Richard Buckminster Fuller, quien ideó en la década de los 40 el concepto de cúpulas geodésicas que guardan una relación de similitud con las moléculas de  $C_{60}$  descubiertas posteriormente. En este caso cada átomo está unido a otros tres al igual que en el grafito pero formando anillos de 5 y 6 miembros los cuales están dispuestos de manera de cerrar una estructura esférica. Los nanotubos de carbono, estas son estructuras cilíndricas de

diámetros nanométricos formadas por hojas como las que forman el grafito. El grafeno (figura 2.5) que es simplemente una de las hojas que forma el grafito, es un material bidimensional en el espacio, formado por un patrón regular de átomos de carbono dispuestos de forma hexagonal en una lámina de un átomo de espesor. Este ha atraído un gran interés debido a sus propiedades poco comunes, se piensa que podría convertirse en la próxima tecnología de punta, en sustitución de algunos de los materiales utilizados en la actualidad. Posee alta movilidad de electrones a temperatura ambiente, su módulo de Young es próximo a 1 TPa, es decir, que posee una alta elasticidad y resistencia, además tiene una alta conductividad térmica, y entre otras propiedades, se ha demostrado que puede ser funcionalizado químicamente de una manera sencilla [14]. Además una de las razones por las que la investigación sobre el grafeno progresa rápidamente, es que los procedimientos de laboratorio son relativamente simples y baratos. La combinación de algunas de estas propiedades podría encontrar uso en diversos ámbitos como la electrónica, en el recubrimiento como protección de materiales transparentes, en transistores y sensores por nombrar algunos. Adicionalmente, las ventajas del grafeno podrían ser utilizadas para mejorar la eficiencia de los semiconductores con propiedades fotocatalíticas en el desarrollo de la fotoelectrólisis del agua. Específicamente su alta conductividad podría servir en este ámbito, y esta se explica desde la estructura que posee el grafeno, es decir, el átomo de carbono posee 4 electrones de valencia y esto le permite formar cuatro enlaces con otros átomos, en el caso del grafeno cada átomo de carbono se encuentra unido a otros tres átomos de carbono mediante enlace covalente. De esta manera tres de cada cuatro electrones se alojan en orbitales híbridos  $sp^2$  formando enlaces con otros 3 electrones de otros 3 átomos ubicados a  $120^\circ$  en el mismo plano, esto se replica formando una red bidimensional de hexágonos. El cuarto electrón de cada átomo de carbono se aloja en orbitales de tipo p, perpendiculares al plano de los orbitales híbridos  $sp^2$ . Estos últimos electrones se pueden deslocalizar fácilmente, similar a los de un metal, lo cual les permite moverse en el plano y es lo que le otorga la característica de conductividad eléctrica.



**Figura 2.5.** Algunas formas alotrópicas del carbono

Desde que se logró por primera vez exfoliar mecánicamente el grafito pirolítico altamente orientado [25], este material ha sido intensamente estudiado. Algunas técnicas para la obtención de este material son el crecimiento epitaxial sobre un cristal de carburo de silicio [26], reducción química de óxido de grafito exfoliado [27], y exfoliación mecánica de grafito, siendo esta última técnica la más utilizada en la actualidad para la producción de grafeno, sin embargo la limitación de esta técnica radica en que no se ha logrado extraer grandes áreas de este material. Por lo tanto las investigaciones actuales se han enfocado en buscar una técnica que permita sintetizar grafeno de gran superficie y de alta calidad y de este modo poder utilizarlo en diversas aplicaciones como las mencionadas anteriormente.

Otra técnica que se ha desarrollado para mejorar la calidad del grafeno es la deposición química en fase vapor (CVD) en metales de transición [28]. Esta técnica es de nuestro interés debido a su disponibilidad y los buenos resultados reportados en literatura, por lo cual discutiremos sus aspectos en extenso. En este

proceso intervienen precursores de síntesis en estado gaseoso y es posible controlar parámetros como la temperatura, presión, la proporción y flujo de los gases de síntesis y el tiempo en el cual se deposita el material deseado. Esta técnica, al parecer, es la más eficiente para la obtención de grandes superficies de grafeno, en comparación con los resultados obtenidos con otros métodos [29].

La figura 2.6 extraída de la referencia [8], esquematiza distintas técnicas utilizadas para la síntesis de grafeno dentro de un gráfico de calidad en función del precio para la producción en masa de este material. Entre estas técnicas, la exfoliación en fase líquida parece ser la que ofrece menor calidad, a diferencia de la exfoliación mecánica que es la que otorga mayor calidad, sin embargo esta es también la técnica más costosa. Luego la técnica CVD parece ser la técnica más conveniente en términos de calidad y precio.



**Figura 2.6.** Representación gráfica sobre la producción en masa de grafeno en términos de calidad y precio (*Nature*, 490, 192, 2012).

Para la obtención de grafeno mediante la técnica CVD se podría utilizar como precursor de síntesis cualquier fuente de carbono ya sea gaseosa, líquida o sólida, como por ejemplo, los hidrocarburos, o los hidratos de carbono. El precursor de

síntesis más utilizado actualmente es el metano (CH<sub>4</sub>). El proceso de descomposición de este compuesto y posterior formación de grafeno ha sido descrito por algunos autores, los cuales concuerdan en que ocurren sucesivas etapas de deshidrogenación del metano [30, 31]. Otra fuente de carbono que se está estudiando es el acetileno (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), esta materia prima podría ser prometedora ya que produce un rápido crecimiento de capas de grafeno, y es posible controlar el crecimiento de capas mediante el ajuste del tiempo de inyección en el proceso CVD [32]. Sin embargo el mecanismo de descomposición y formación de grafeno aún no se encuentra claramente descrito. A continuación se muestra un posible mecanismo de crecimiento a partir de acetileno con presencia de hidrógeno sobre una superficie de cobre (el subíndice s indica una especie quimisorbida en la superficie) [28]:



Adsorción de H<sub>2</sub> para formar H<sub>s</sub>



Adsorción de acetileno



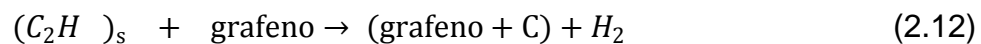
Pirolisis de acetileno



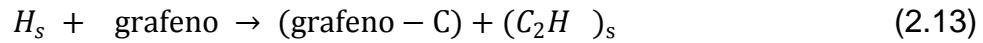
Pirólisisde acetileno asistida por H<sub>2</sub>



Formación de grafeno (sub-unidad hexagonal)



Crecimiento de grafeno a partir de sus especies activas



### Degradación del grafeno formado

El grafeno puede crecer sin  $H_2$ , sin embargo se cree que este promueve el proceso con un efecto catalítico. En este posible mecanismo, en primer lugar ocurriría la adsorción del hidrógeno molecular en la superficie de cobre (2.7), paralelamente se adsorbería el acetileno rompiendo el enlace triple para unirse a la superficie del metal (2.8). Luego se rompería un enlace C-H del acetileno (2.9) y simultáneamente ocurriría la pirolisis de acetileno asistida por hidrógeno (2.10), es decir, la degradación de la molécula de acetileno ocurre por efecto de la temperatura, pero además la presencia de hidrógeno externo induce el proceso de nucleación y permite generar mayor continuidad en la formación de los hexágonos característicos del grafeno. Posteriormente se formaría el grafeno y en consecuencia hidrógeno molecular (2.11), y se irían agregando moléculas de acetileno a las estructuras hexagonales ya formadas (2.12). Finalmente es posible que los hidrógenos activos residuales del proceso puedan volver a reaccionar con átomos de carbono y desintegren algunos hexágonos ya formados (2.13). Es por esto que se piensa que el proceso de crecimiento de grafeno es una especie de equilibrio entre las reacciones (2.12) y (2.13).

Por último, el sustrato de síntesis juega también un rol importante en el crecimiento del grafeno. El cobre ha atraído más interés en comparación con otros materiales, ya que presenta una menor solubilidad de carbono que, por ejemplo, el níquel (Ni), además este último parece estar limitado por su pequeño tamaño de grano, ya que en la literatura se ha reportado la presencia de multicapas en los bordes [29]. En cambio el cobre, a diferencia del níquel, puede aumentar su tamaño de grano mediante un proceso de recocido [28, 29]. Estas dos características del cobre hacen que sea posible transferir el grafeno más fácilmente a otros sustratos. Por otro lado metales como el platino (Pt) son más costosos. Adicional a lo anterior, la temperatura de crecimiento, la adición de

hidrógeno, el flujo, proporción y presión de los gases de síntesis también son parámetros importantes, que definen el mecanismo de crecimiento de este material.

#### 2.4. Nanoestructuras híbridas basadas en dióxido de titanio y grafeno

Como se ha descrito anteriormente en el desarrollo de los fotocatalizadores se han estudiado diversos sistemas con la finalidad de ampliar el rango de absorción de luz, al visible. El primer sistema capaz de realizar la fotocátalisis constaba de una celda electroquímica con un electrodo de trabajo de  $\text{TiO}_2$  [2]. A partir de este trabajo se investigaron distintos materiales semiconductores con propiedades fotocatalíticas, pero a pesar de probar una larga lista de semiconductores, en la actualidad el más conveniente continúa siendo el dióxido de titanio. La limitación de este material radica en que absorbe solo en el rango UV del espectro electromagnético que corresponde a un 4% de la radiación solar. Es por esto que los estudios actuales se han enfocado en mejorar la eficiencia de este material con diversas técnicas.

Una de las estrategias estudiadas para mejorar el rendimiento del dióxido de titanio es la formación preferentemente de la fase anatasa en la síntesis de este material. También se ha probado el dopaje con metales de transición y elementos no metálicos. Y finalmente se ha estudiado la formación de sistemas basados en nanoestructuras híbridas, mezclando las propiedades del  $\text{TiO}_2$  con propiedades de otros materiales que permitan mejorar la eficiencia del proceso de fotocátalisis. Dentro de esta última categoría, se han realizado numerosos estudios sobre nanoestructuras de tipo sándwich, compuestas de dióxido de titanio con distintas mezclas de materiales que incluyen metales de transición y alótropos de carbono, entre otros. Por ejemplo, nanoestructuras híbridas basadas en nanotubos de carbono rellenos con  $\text{TiO}_2$  [33], sistemas tipo sándwich compuestos de plata como sustrato con  $\text{TiO}_2$  y óxido de grafeno [6], sistemas tipo sándwich basados en óxido de cobre (II) ( $\text{CuO}$ ) con  $\text{TiO}_2$  y óxido de grafeno [34] entre muchos otros.

Las propiedades fotocatalíticas de sistemas basados en dióxido de titanio y grafeno también están siendo materia de estudio este último tiempo. Se cree que el  $\text{TiO}_2$  y grafeno como material compuesto son una propuesta prometedora para el desarrollo de los fotocatalizadores, ya que la alta conductividad electrónica del grafeno, promovería el transporte de electrones y podría retardar el fenómeno de recombinación, además aumentaría la superficie del material fotoactivo por lo que aumentarían también los sitios de reacción. Finalmente podría ampliar el rango de absorción de la luz ya que también actúa como dopante del  $\text{TiO}_2$  [35]. Entre las técnicas utilizadas para la formación de este nanocompuesto se encuentra la técnica sol-gel [35], el método hidrotermal [36], la deposición por láser pulsado (PLD) [17] y la deposición química en fase vapor (CVD). Las limitaciones de este sistema son la suma de las limitaciones que cada uno de los materiales posee por separado. La calidad y eficiencia del material compuesto varía en primer lugar según las técnicas y parámetros de síntesis utilizados en la fabricación de cada material por separado y posteriormente varían según la combinación de las características estructurales de la mezcla de ambos.

## HIPÓTESIS

Al sintetizar nanoestructuras híbridas basadas en grafeno y dióxido de titanio como sistema de fotocatalisis, el dióxido de titanio como material fotoactivo actúa captando la luz mientras que el grafeno, evita el fenómeno de recombinación de los pares electrón-hueco otorgando al sistema una mayor eficiencia en la obtención de hidrógeno molecular mediante la fotoelectrólisis del agua.

## OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis fue contribuir en la búsqueda de un fotocatalizador más eficiente que los que se conocen en la actualidad, con la finalidad de hacer más efectivo el proceso de la fotólisis del agua a partir de la radiación solar, para la producción de hidrógeno y oxígeno moleculares.

Objetivos específicos:

- Realizar la síntesis de grafeno mediante CVD. sobre laminas de cobre, utilizando como precursor acetileno en presencia y ausencia de hidrogeno.
- Transferir láminas de grafeno a silicio sin que estas pierdan sus propiedades durante el proceso.
- Sintetizar dióxido de titanio sobre silicio, estudiar sus propiedades como semiconductor, depositarlo sobre grafeno soportado sobre silicio y estudiar las propiedades del sistema completo.
- Realizar medidas de fotocorriente en un sistema híbrido de silicio-grafeno-TiO<sub>2</sub> para extrapolar el comportamiento hacia la fotólisis del agua y a la generación de hidrógeno molecular.

## CAPITULO III: MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.1. Deposición química en fase vapor (CVD)

En este trabajo se utilizaron dos sistemas CVD. El primero fue usado para la síntesis de grafeno (descrito posteriormente), y consta de un horno de marca MTI modelo OTF-1200X (figura 3.1a). Dentro del horno se dispuso horizontalmente un tubo de cuarzo, dentro del cual se sitúa el sustrato. Este tubo se conecta a líneas de flujo de gas de acero inoxidable, controladas por controladores de flujo másico digitales (MFCs), los que a su vez se operan mediante un programa computacional. Este sistema se puede acoplar a una bomba de vacío para trabajar a presiones reducidas cuando es necesario. El segundo sistema CVD se utilizó para la deposición de  $\text{TiO}_2$  (descrito posteriormente) y consta de un horno de dos zonas de calentamiento de marca ACROSS modelo TFM2-1200 (figura 3.1b). Al igual que en el primer sistema se dispone de un tubo horizontal de cuarzo, dentro de este se sitúa el sustrato que en este caso es silicio. El tubo de cuarzo se encuentra conectado a líneas de flujo de gas de acero inoxidable, controladas por sus MFCs y estos a su vez se operan mediante un programa computacional y también es posible acoplar una bomba de vacío.



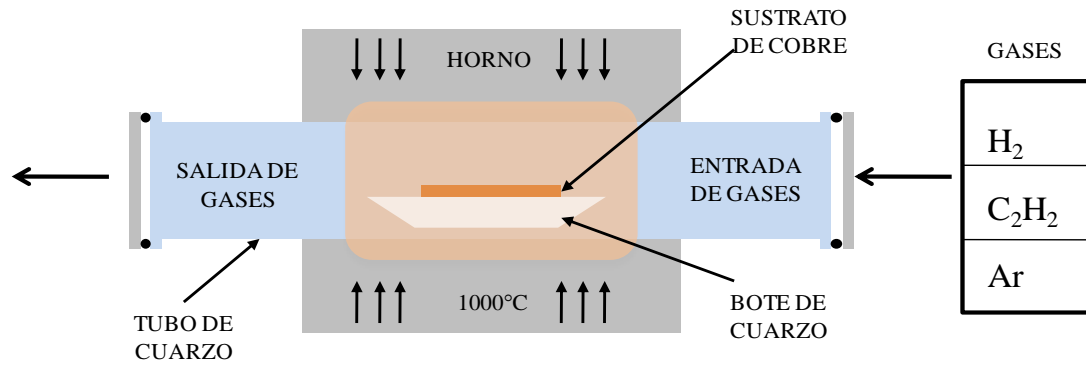
**Figura 3.1.** Sistema CVD para síntesis de grafeno e híbridos grafeno- $\text{TiO}_2$

### 3.2. Síntesis de grafeno

Para la síntesis de este material se utiliza la técnica CVD. Un esquema de esta técnica se puede ver en la figura 3.2.

Para la síntesis de grafeno se utilizan láminas de cobre de  $1\text{cm}^2$  (MTI, pureza > 99.99 %, espesor  $25\ \mu\text{m}$ ) como sustrato de crecimiento, y previo a la síntesis estas se limpian con etanol absoluto (Sigma-Aldrich, p.a.) y acetona (Sigma-Aldrich, p.a., pureza >99.5%) durante 5 minutos con cada reactivo en un baño de ultrasonido. En el proceso se realizan los siguientes pasos adaptados de la referencia [28, 32]:

- A. Secado y desgasificado a vacío: Se calienta el horno hasta  $200^\circ\text{C}$  y se mantiene a esta temperatura por 10 minutos en condiciones de vacío.
- B. Reducción y recocido: Se sube la temperatura hasta  $1000^\circ\text{C}$  con una tasa de calentamiento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , y se mantiene a esta temperatura durante 20 minutos con un flujo de 200 sccm de una mezcla de hidrógeno y argón.
- C. Descomposición de acetileno: Se inyecta el acetileno en periodos variables (tiempo de síntesis) entre 30 s y 10 min con un flujo constante 2 sccm, el flujo de hidrógeno se varió entre 0 y 100 sccm, mientras que el flujo de argón se mantuvo constante en 500 sccm.
- D. Enfriamiento: Finalmente se corta el acetileno e hidrógeno y se deja enfriar el horno hasta la temperatura ambiente con un flujo de argón de 100 sccm.



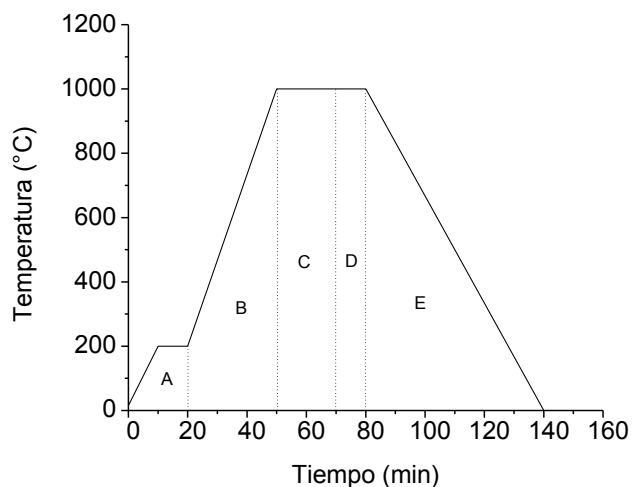
**Figura 3.2.** Esquema de sistema CVD para síntesis de

En la figura 3.3 se pueden observar las condiciones estándar de una síntesis de grafeno. Y en la tabla 3.1 se pueden observar los parámetros utilizados en cada síntesis, como el tiempo y el flujo de inyección de acetileno y el flujo de argón e hidrógeno.

**Tabla 3.1.** Variación de parámetros de tiempo y flujo para la síntesis de grafeno.

Tiempo de síntesis (min )	Flujo de C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (sccm)	Flujo de Ar (sccm)	Flujo de H <sub>2</sub> (sccm)
1	2	500	5
3	2	500	5
10	2	500	5
1	2	500	20
1	2	500	100
1	2	500	0
0.5	2	500	5

Cabe destacar que por cada síntesis que se realiza se obtienen 4 muestras de grafeno sobre cobre.



**Figura 3.3.** Perfil de temperatura de síntesis de grafeno: Zona (A) secado/desgasificado de los sustratos en condiciones de vacío, (B) zona de reducción y recocido de los sustratos de Cu con mezcla de Ar/H<sub>2</sub> de 200 sccm de flujo cada uno, zona (C) descomposición de acetileno a 1000°C, en el gráfico se ejemplifica con 10 min, pero puede variar entre 1 y 10 min, (D) etapa de enfriamiento.

### 3.3. Transferencia de grafeno a otros sustratos

El proceso de transferencia de grafeno consiste en hacer un traspaso de la capa de grafeno obtenida en la etapa anterior sobre un sustrato de cobre hacia otro sustrato de interés. Para lograr esto se deposita una capa de polímero sobre el grafeno para darle cierta rigidez mecánica y luego se disuelve el sustrato de cobre quedando en suspensión una lámina grafeno-polímero la cual se coloca en el nuevo sustrato. A continuación se describe el procedimiento que fue adaptado en parte de la referencia [37]:

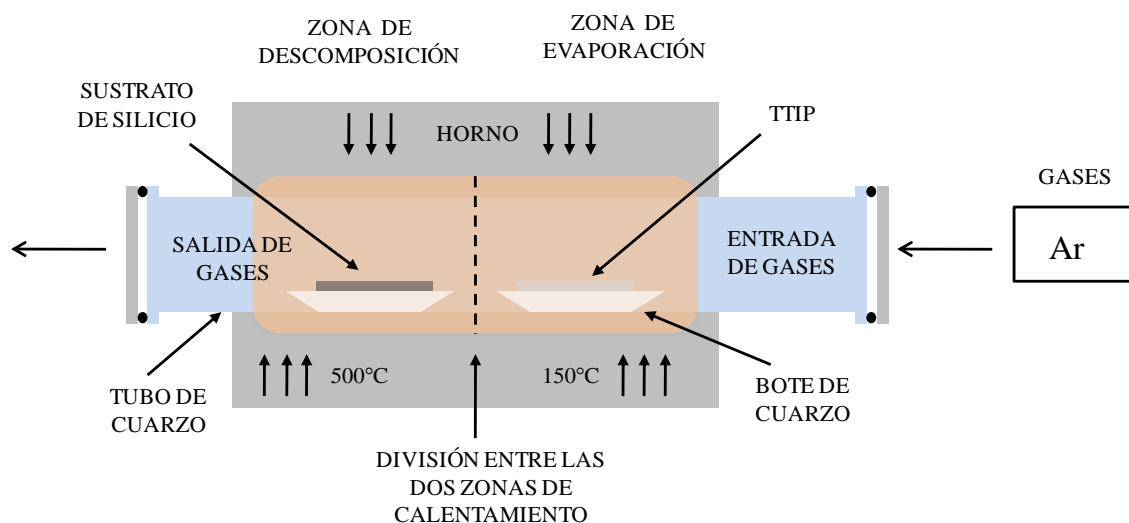
- A. En primer lugar se aplica una disolución de polimetilmetacrilato (PMMA, Sigma-Aldrich) en clorobenceno (sigma aldrich, pureza >99.8%) 20 mg/mL sobre la lámina cobre-grafeno. Esta se distribuye aplicando gotas de disolución con una jeringa y luego utilizando el proceso *spin-coating* logrando una capa homogénea sobre la lámina cobre-grafeno. El proceso

de *spin-coating* se divide en dos etapas. En la primera la muestra gira a 500 rpm durante 10 s y en la segunda la muestra gira a 1500 rpm durante 50 s y en ambas se aplica succión de vacío.

- B. Luego de que el PMMA ha sido distribuido sobre la lámina cobre-grafeno y está aparentemente seco, la muestra se cura a 120°C en una estufa por 5 minutos.
- C. Posteriormente se disuelve el cobre, colocando el material (cobre-grafeno-PMMA) en una disolución acuosa 1M de nitrato de hierro (III) (Sigma-Aldrich, p.a., pureza >98%).
- D. Cuando se lixivia totalmente la lámina de cobre, se cambia la lámina grafeno-PMMA desde el recipiente con nitrato de hierro (III) a un recipiente con agua destilada, en donde permanecen por una hora y posteriormente se vuelve a cambiar a un nuevo recipiente con agua destilada en donde vuelve a permanecer por una hora.
- E. Luego la lámina grafeno-PMMA se pega a un nuevo sustrato, (Si (100) tipo-n dopado con P,  $R=1-10 \Omega\text{cm}$ ), colocando el nuevo sustrato en el recipiente con agua destilada por debajo de la lámina grafeno-PMMA, resultando una lámina compuesta por silicio-grafeno-PMMA.
- F. Cuando tenemos esta nueva lámina, se deja secar a vacío durante 2 horas y posteriormente se calienta a 180°C durante 30 minutos en la estufa.
- G. La etapa final de este proceso consiste en retirar el polímero de la muestra, para esto se sumergen las muestras en acetona a 40°C durante 3 minutos e inmediatamente se sumergen en 2-propanol (Merck) a temperatura ambiente durante 3 minutos más.
- H. Además opcionalmente se puede realizar un tratamiento térmico a 400°C con 500 sccm de argón e hidrógeno.

### 3.4. Deposición del dióxido de titanio

Para la síntesis de este material se utiliza la técnica CVD en un horno de 2 zonas de calentamiento. Como sustrato para el crecimiento del  $\text{TiO}_2$  se utilizan chips de silicio y grafeno sobre silicio. El silicio empleado es de orientación cristalina (100) el cual está dopado con fósforo (tipo-n) y posee una resistividad 1-10  $\Omega$  cm. Estos sustratos, de  $1\text{cm}^2$  de área y 0.5 cm de espesor, son limpiados sumergiéndolos durante 10 minutos en solución piraña que consiste en una mezcla de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Sigma-Aldrich, pureza 95-97%) y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Sigma-Aldrich, p.a., pureza 30%) en una proporción 7:3 para remover la materia orgánica, posterior a esto son lavados con agua desionizada y luego sumergidos durante 10 s en HF (Merck, pureza 40%) para eliminar la capa de óxido superficial. Finalmente son lavados una vez más con agua desionizada.



**Figura 3.4.** Esquema de sistema CVD con dos zonas de calentamiento para la deposición de  $\text{TiO}_2$

Para poder comprender el proceso de deposición es necesario explicar el funcionamiento de sistema CVD de dos zonas. Este sistema se puede ver esquematizado en la figura 3.4 en donde se destaca un tubo de cuarzo en el que se pueden inyectar gases según sea necesario, y se encuentra dividido por una

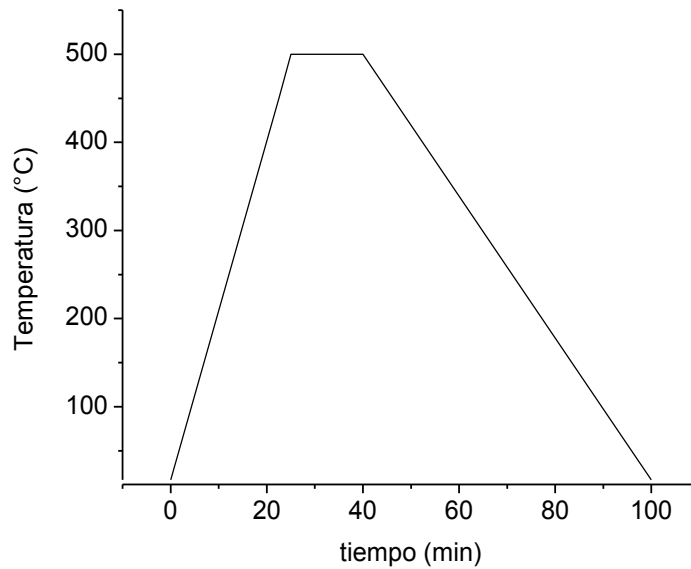
línea punteada que simboliza la división entre las dos zonas de calentamiento, es decir, es posible programar el sistema para que una zona llegue a una temperatura específica y que la segunda zona llegue a otra temperatura. Para la deposición de  $\text{TiO}_2$  se probó colocar el sustrato Silicio a distintas distancias de la línea divisoria de temperatura, con la finalidad de obtener distintos espesores del semiconductor. En adelante cuando se clasifique el dióxido de titanio (por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ -6cm) se referirá a que el sustrato Silicio se colocó a 6 cm de la línea divisoria de temperatura hacia la izquierda ejemplificado en la figura 3.4.

El proceso de deposición consta de los siguientes pasos:

- A. La zona de descomposición (ver figura 3.4), en donde se encuentra la muestra, se calienta hasta  $450^\circ\text{C}$  y la zona de evaporación en donde se encuentra el precursor Tetraisopropóxido de titanio (IV) (TTIP) (Sigma-Aldrich, pureza  $>97\%$ ), se calienta hasta  $80^\circ\text{C}$  aproximadamente. Todo esto ocurre en presencia de argón cuyo flujo es de 10 sccm.
- B. Se cierra el flujo de argón y se aplica vacío al sistema, y a continuación se sigue calentando la zona de descomposición hasta  $500^\circ\text{C}$ , mientras que la zona de evaporación sube hasta  $140^\circ\text{C}$  aproximadamente, y se mantienen estas temperaturas durante 15 minutos más. En esta etapa es donde ocurre la deposición del  $\text{TiO}_2$  por causa de la descomposición del TTIP que fue arrastrado desde la zona de evaporación hasta la zona de descomposición en donde se encuentran los sustratos.
- C. Finalmente todo el sistema se deja enfriar en condiciones de vacío.

Cabe señalar que cuando el precursor TTIP es evaporado en la primera zona y arrastrado por la diferencia de presión hacia la segunda zona donde se sitúan los sustratos, el proceso de descomposición del precursor ocurre de manera no homogénea en aquella zona del reactor. La cantidad de material depositado dependerá de la posición de los sustratos en aquella zona del reactor, por lo cual es de suma importancia tener en cuenta las distancias relativas y emplearlas de manera sistemática.

En el siguiente gráfico (figura 3.5) se pueden observar las etapas de temperatura de la técnica CVD para la segunda zona de calentamiento del horno, que es donde se colocan las láminas de silicio y posteriormente se obtienen las muestras:



**Figura 3.5.** Perfil de temperatura de deposición del dióxido de titanio

La primera zona de calentamiento sube la temperatura por inercia al calentar a segunda zona. A continuación se presenta la tabla con las condiciones de síntesis del dióxido de titanio:

**Tabla 3.2** Variación de parámetros de tiempo y flujo para síntesis de dióxido de titanio

Tiempo de síntesis (min)	Flujo de Ar (sccm)	Distancia de la muestra (cm)	Distancia del precursor (cm)
15	100	4	10
15	100	6	10
15	100	7	10
15	100	8	10
30	100	6	10
15	0	6	10
15	0	7	10
15	0	8	10

Finalmente cabe destacar que este procedimiento ha sido adaptado de la referencia [38]. En la tabla anterior, la distancia de la muestra se refiere a la posición de la muestra desde la división de que hay entre las zonas de calentamiento y el inicio del sustrato. Por otro lado, la distancia del precursor se refiere a los cm de distancia que hay entre el punto de división de las dos zonas de calentamiento y la mitad del bote de cuarzo que contiene el precursor TTIP.

### 3.5. Técnicas de caracterización

#### 3.5.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que proporciona información química y estructural sobre casi cualquier material o compuesto orgánico e inorgánico permitiendo así su identificación. En general el análisis de espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra y examinar la luz dispersada por esta.

Al hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$  sobre una muestra, la mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente. Sin embargo una pequeña fracción de la luz presenta un cambio en la frecuencia como resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ( $\nu_0$ ) que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta información sobre la composición de la muestra. La luz que es dispersada con una frecuencia distinta a la incidente si aporta información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las variaciones observadas en la frecuencia son equivalentes a variaciones en la energía. Los átomos o iones enlazados para formar moléculas y redes cristalinas se encuentran sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. Cada uno de estos movimientos se realizan a frecuencias bien determinadas en función de las características de los materiales, y por consiguiente a cada uno de estos movimientos les corresponderá un valor específico de la energía molecular.

Cuando el resultado de la interacción del fotón con la molécula es un fotón dispersado con la misma frecuencia, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren un cambio energético. En cambio cuando el fotón dispersado posee una frecuencia diferente (choque inelástico) se distinguen dos casos, el primero es cuando se dispersa con una frecuencia inferior a la incidente por la transferencia de energía del fotón a la muestra, activando algún modo vibracional en esta, este fenómeno se denomina dispersión Raman Stokes. La segunda opción es que el fotón dispersado presente una frecuencia mayor a la incidente por la transferencia de energía de la muestra hacia el fotón debido a que la muestra no se encontraba en su nivel vibracional fundamental, si no que se encontraba en un nivel mayor de energía y a este fenómeno se le llama dispersión Raman anti-Stokes.



**Figura 3.6.** Espectrómetro Raman para la caracterización de grafeno y dióxido de titanio.

En este trabajo se utilizó un espectrómetro Raman marca Renishaw con un láser de 532 nm se puede observar en la figura 3.6, para realizar la caracterización de grafeno y de dióxido de titanio.

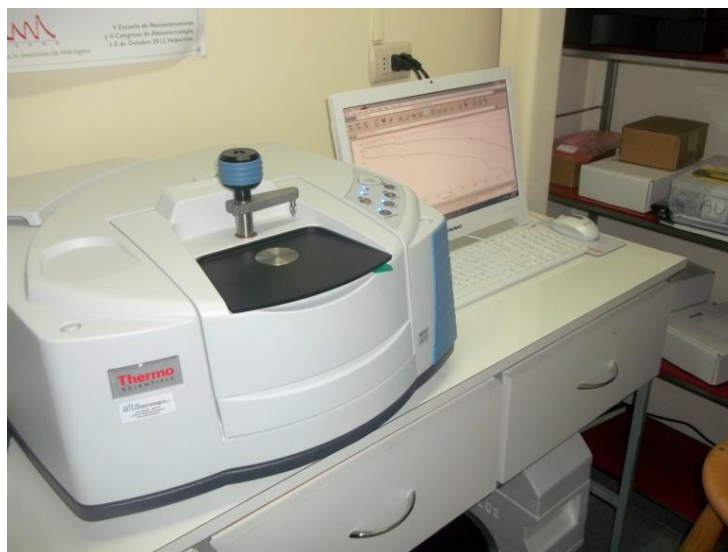
### 3.5.2 Espectroscopia ART-FTIR

La espectroscopia vibracional fue una de las primeras técnicas espectroscópicas que encontró un uso extendido. Una forma es la espectroscopia vibracional Raman que ha sido descrita en el apartado anterior, y una segunda forma de espectroscopia vibracional es la de absorción infrarroja (IR) que recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. Ambas se sustentan en fundamentos físicos diferentes pero proporcionan información similar y complementaria entre ellas. Una de las ventajas de la espectroscopia infrarroja es su versatilidad, ya que permite estudiar casi cualquier tipo de muestra independiente del estado en la que esta se encuentre, ya sea líquida, polvos, fibras, películas y gas son algunos ejemplos. En general un espectro IR se obtiene al hacer incidir radiación en una muestra y determinar la fracción de esta radiación

incidente que ha sido absorbida. Como en otros procesos de absorción de radiación electromagnética, la interacción de la radiación infrarroja con la materia provoca en esta alguna alteración, en este caso, esta alteración se relaciona específicamente con cambios en el estado vibracional de la materia. Los enlaces vibran al absorber la energía adecuada dando lugar a un espectro característico, y este varía según la fortaleza de los enlaces y de la masa de cada átomo implicado, siendo necesaria más o menos energía para que se produzca la absorción de la radiación. Además la simetría de cada molécula define las absorciones activas en este rango del espectro y de esta manera un espectro IR se convierte en una propiedad física única y característica de cada molécula.

En esta técnica se necesita básicamente un espectrofotómetro para medir la transmisión de la radiación electromagnética de una muestra en función de la longitud de onda o del número de ondas. El elemento más importante del espectrofotómetro es el que permite aislar la radiación de regiones espectrales definidas, ya que este además es el que permite diferenciar entre los distintos tipos de espectrofotómetros, ya sean no dispersivos, dispersivos y de transformada de Fourier (FT). En estos últimos se utiliza un interferómetro que permite modular la radiación dependiente de la longitud de onda. Otro elemento importante en los espectrofotómetros es la fuente de radiación que debe aportar la mayor intensidad posible en la región de longitud de onda de interés. Además estos instrumentos cuentan con un sistema óptico que permite transmitir la radiación desde la fuente al detector con la mínima pérdida, es por esto que los sistemas de lentes de vidrio o cuarzo usados en otras regiones del espectro, no pueden utilizarse en este caso ya que absorben radiación en el rango infrarrojo, de modo que se utilizan espejos de vidrio recubiertos de oro o aluminio. Finalmente dentro de sistema óptico se encuentra el compartimiento de la muestra, que se sitúa en el camino de la radiación, ya sea mediante celdas u otros accesorios que permiten realizar otras medidas de transmisión.

En este trabajo se utilizó un espectrofotómetro de marca Thermo Scientific modelo Nicolet IS10 que se puede observar en la figura 3.7. Para analizar las muestras de dióxido de titanio y corroborar su presencia, se utilizó el método de transformada de Fourier que permite obtener una relación señal/ruido mucho mejor y mayor rapidez en la obtención de espectros que la ofrecida por los espectrómetros dispersivos. Para el análisis de las muestras se utilizó específicamente un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR) llamado Smart iTR, que permite observar el comportamiento de los sólidos en el infrarrojo. Además este es uno de los accesorios de muestreo más versátiles ya que requiere poca o ninguna preparación para la mayoría de las muestras. ATR ocurre cuando un haz de radiación entra desde un medio más denso con un mayor índice de refracción, en un medio menos denso con menor índice de refracción. En la práctica, la muestra (que es menos densa), se coloca en contacto íntimo con un cristal denso y altamente refractivo que en este caso es de germanio (Ge), y también se probó con un cristal de diamante que posee un menor índice de refracción para realizar una comparación.



**Figura 3.7.** Espectrómetro infrarrojo para la caracterización de nanoestructuras híbridas basadas en grafeno y dióxido de titanio.

### 3.5.3 Espectroscopia UV-visible

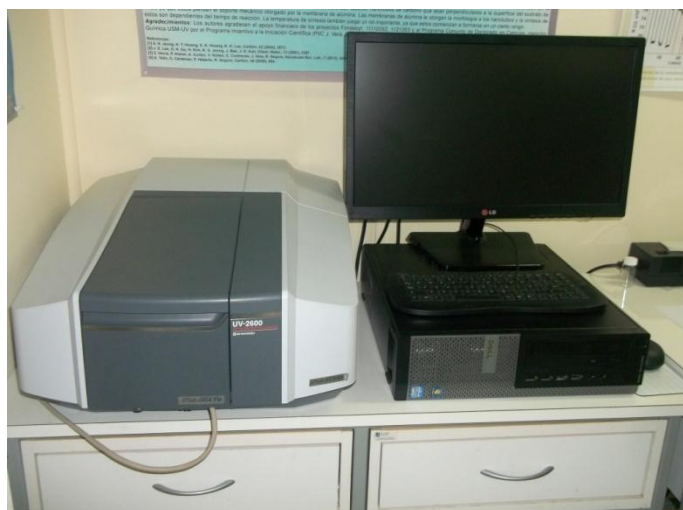
La espectroscopía ultravioleta visible (UV-Vis) es una de las técnicas más ampliamente empleada en análisis químico. Algunos materiales sólidos pueden ser analizados a través de espectroscopia ultravioleta-visible disolviendo el sólido en un disolvente, pero de esta manera se imposibilita su recuperación para otras medidas. Sin embargo existen accesorios que permiten analizar muestras sólidas sin la necesidad de desintegrarlas. Este es el caso de la espectroscopia UV-visible de reflectancia difusa, que es ideal para la caracterización de propiedades ópticas y electrónicas de diversos materiales como por ejemplo, películas, filtros y pigmentos entre otros. Esta técnica permite medir la reflectancia total de un material, esto es la suma de la reflectancia especular más la reflectancia difusa. La reflectancia especular se obtiene de la luz reflejada en un mismo ángulo pero opuesto al de la luz incidente, mientras que la reflectancia difusa es la luz que no es dispersada especularmente si no que dispersada en muchas direcciones. La cantidad de reflectancia especular y difusa varía dependiendo de la superficie del objeto, sin embargo, la cantidad total de luz reflejada es siempre la misma en un mismo material.

Cuando la luz incide sobre una muestra, una cierta cantidad de fotones puede transmitirse a través de la muestra y el resto es reflejado o absorbido. La absorción es selectiva y depende de los grupos moleculares involucrados, de esta manera la absorción de luz se estima por diferencia entre la luz incidente y la reflejada o transmitida. En las muestras con superficies lisas la mayoría o toda la luz es reflejada, mientras que en las superficies rugosas la luz se dispersa en muchas direcciones, que es el caso de las muestras analizadas en este trabajo. Esta es una técnica muy útil para la caracterización de semiconductores, ya que permite estudiar las posibles transiciones entre la banda de valencia y la de conducción, y así se puede determinar el *band gap* del material. Al obtener los valores de longitud de onda de los espectros, cada uno de estos corresponde a una transición electrónica desde la banda de valencia hasta la banda de

conducción de manera que se puede calcular el valor del *band gap* con la relación entre la longitud de onda en nm y la energía en eV mediante la ecuación de Planck-Einstein que se muestra a continuación:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (12)$$

En este trabajo se utilizó un espectrofotómetro de marca Shimadzu modelo UV-2600 y se acoplo el accesorio ISR-2600Plus que consiste en una esfera de integración para realizar espectroscopía de reflectancia difusa. El equipo se puede observar en la figura 3.8.



**Figura 3.8.** Espectrómetro ultravioleta-visible para la caracterización de dióxido de titanio.

#### 3.5.4 Microscopia óptica

La microscopia óptica se basa en hacer incidir sobre una muestra, un haz de luz otorgado por una lámpara de iluminación estable y controlable. Y mediante sistemas de lentes obtener una imagen amplificada de esta. Esta técnica se utilizó para evaluar preliminarmente la síntesis de grafeno, también la síntesis de dióxido

de titanio y finalmente para analizar el material compuesto. Para esto se utilizó un microscopio óptico de marca iScope 1600X, con cámara digital MD1900 de 9.1 MP con iluminación transmitida y episcópica, condensador de campo oscuro y filtros de colores. Este se puede observar en la figura 3.9.



**Figura 3.9.** Microscopio óptico para evaluación preliminar de grafeno,  $\text{TiO}_2$  y nanoestructuras híbridas.

### 3.5.5 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

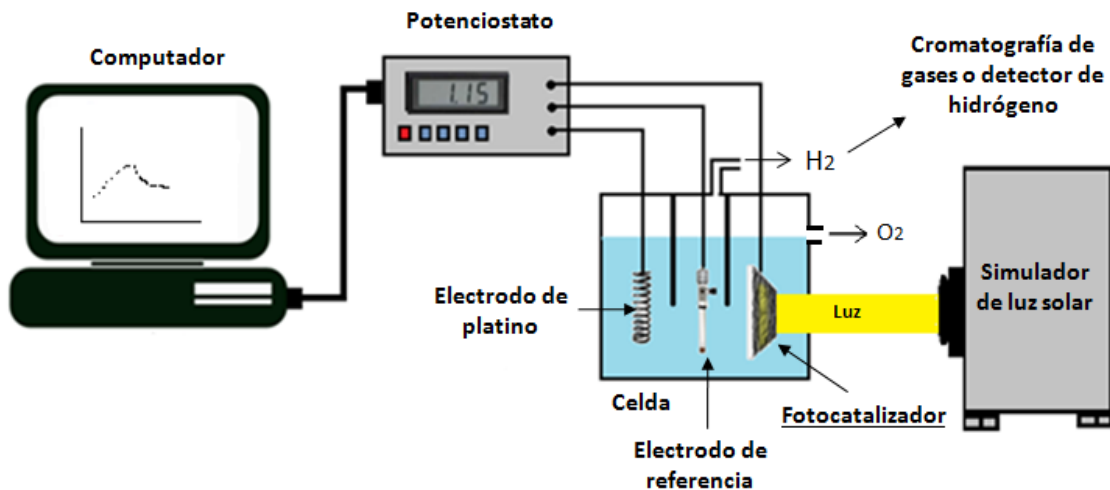
Esta técnica se basa en el principio de microscopia óptica en la que se sustituye el haz de luz por un haz de electrones, esto es lo que permite alcanzar una resolución del orden de los 0.2 nm que corresponde a distancias interatómicas, comprendiendo que resolución es la capacidad de resolver o de separar dos objetos. En la práctica se hace incidir un haz de electrones sobre una muestra, cuyo principal requisito es que sea conductora, en el caso de no cumplirlo es posible recubrirla con una capa muy fina de oro lo que le otorga propiedades conductoras. Cuando el haz de electrones alcanza la superficie de la muestra se

generan principalmente tres tipos de señales: electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos-X característicos, además de otras partículas menos significativas. El microscopio se encuentra internamente equipado con detectores que recogen la energía y la transforman en las imágenes y datos. El detector de electrones secundarios permite obtener imágenes de alta resolución. El detector de electrones retrodispersados con menor resolución de la imagen pero mayor contraste permite obtener la topografía de la superficie. Finalmente el detector de energía dispersiva detecta los rayos-X característicos emitidos por los átomos, lo cual permite realizar un análisis espectrográfico de la composición de la muestra.

Mediante microscopía electrónica de barrido se analizaron las muestras de dióxido de titanio y de grafeno por separado para obtener información sobre la morfología de cada material. También se estudió una de las aplicaciones de esta técnica que es la determinación de espesores para el caso del dióxido de titanio. Finalmente se estudiaron las nanoestructuras híbridas basadas en dióxido de titanio y grafeno.

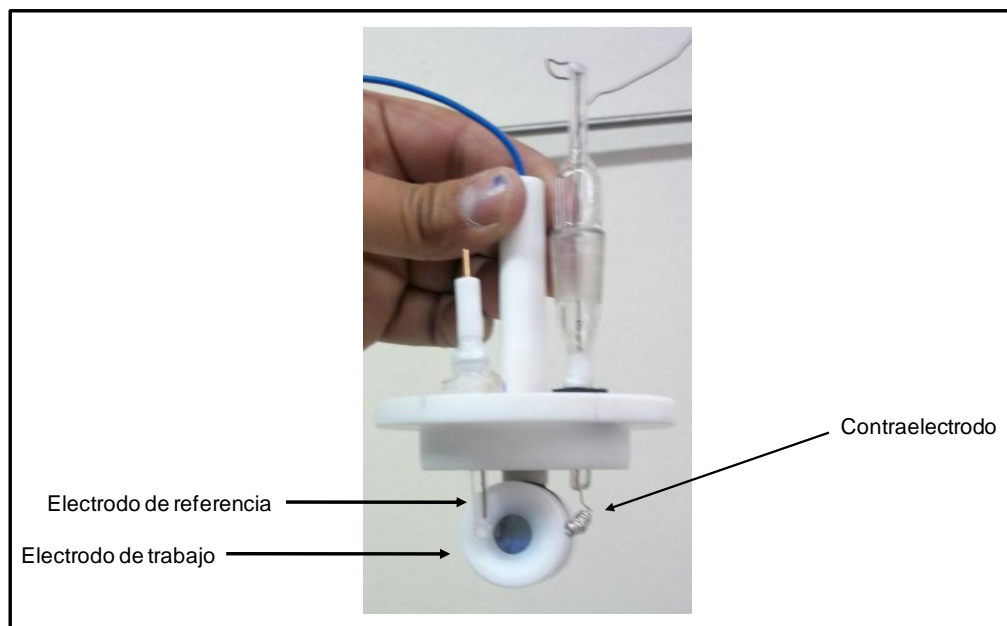
### 3.5.6 Evaluación fotocatalítica de nanoestructuras híbridas basadas en $\text{TiO}_2$ y grafeno

La fotorrespuesta de las nanoestructuras híbridas se evaluó mediante el sistema que se muestra en la figura 3.10, cuyo arreglo experimental consta de una celda convencional de tres electrodos, en la cual el fotocatalizador formado por silicio-grafeno y dióxido de titanio corresponde al electrodo de trabajo (fotoánodo), el contraelectrodo es un alambre de platino y el electrodo de referencia es Ag/AgCl. Se utilizó un potencióstato (Gamry Interface 1000) para realizar los barridos de voltaje y medir la corriente generada en oscuridad y bajo iluminación otorgada por un simulador solar de marca Sciencetech modelo SF 300-A.



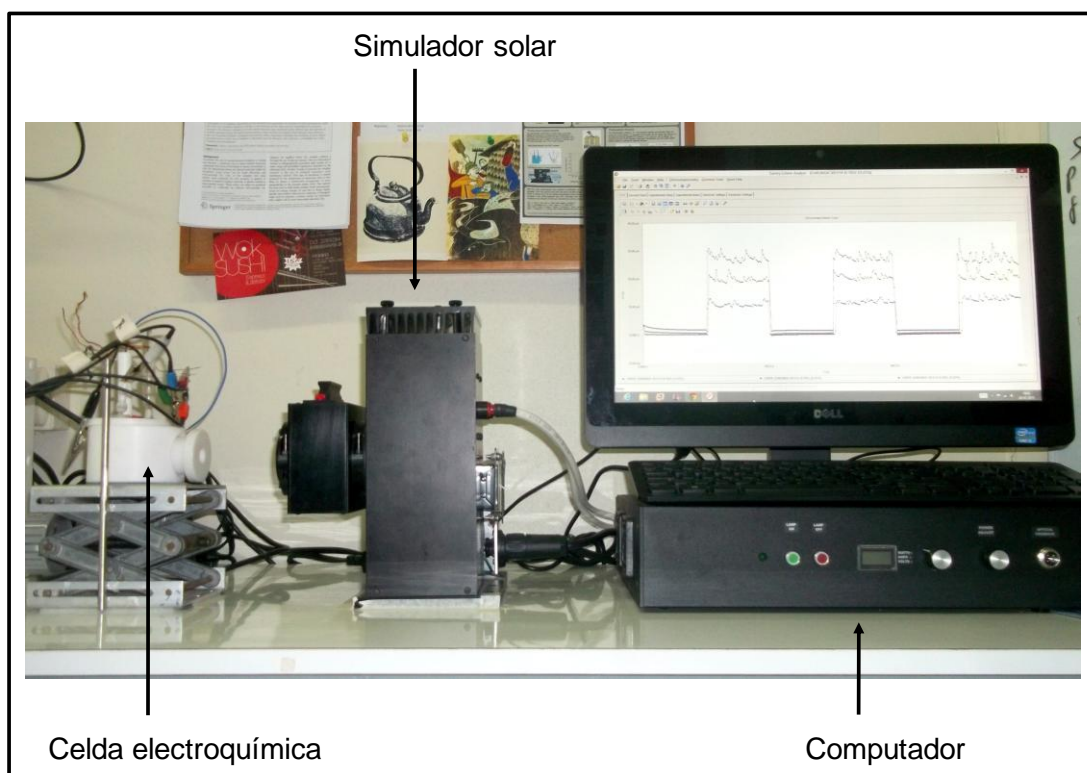
**Figura 3.10.** Arreglo experimental para la evaluación foto catalítica de nanoestructuras híbridas basadas en TiO<sub>2</sub> y grafeno.

La celda electroquímica utilizada en este proceso se puede observar en la figura 3.11, los tres electrodos que la componen se encuentran sumergidos en una solución de KCl 0.1M, y cada uno se encuentra conectado al potenciostato.



**Figura 3.11.** Celda electroquímica compuesta de por un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un contraelectrodo.

El arreglo experimental completo se puede observar en la figura 3.12. En esta etapa se realizaron barridos de voltaje entre 0.5 y 1.0 V para las muestras de grafeno sobre silicio, dióxido de titanio sobre silicio, para analizar la respuesta en corriente de las nanoestructuras híbridas. Todo esto bajo condiciones de luz y oscuridad. También se realizaron cronoamperometrias, es decir, medidas de fotocorriente en función del tiempo manteniendo un potencial constante (0.2, 0.5 y 1.0 V). Estas medidas se realizaron para las muestras de dióxido de titanio sobre silicio y para los sistemas híbridos



**Figura 3.12.** Arreglo experimental utilizado para realizar medidas de fotocorriente a las nanoestructuras híbridas y a los materiales por separado.

## CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. Obtención de grafeno en sustratos de cobre

Utilizando el método descrito en la sección 3.2 se obtuvieron láminas de cobre con depósitos de carbono de distintas características según los parámetros utilizados en la síntesis. A partir del análisis preliminar realizado con microscopía óptica se pueden observar las diferencias entre los tipos de depósitos crecido sobre las láminas de cobre. Para este análisis se utilizó el objetivo de 40X con iluminación episcópica.

La figura 4.1(a) es una imagen óptica de una lámina de cobre a la que se le aplicó un proceso de recocido a 1000 °C, tal como se hizo para todas las muestras previo a la descomposición de acetileno, al compararla con el resto de las imágenes es posible notar la ausencia de bordes de grano. De esta manera se corrobora que los bordes de grano presentes en las demás imágenes son producto de la descomposición de acetileno y no de algún cambio que pueda sufrir el cobre a altas temperaturas. Se encuentra documentado en la literatura que el cobre sufre un aumento en el tamaño de grano al aplicar recocido, lo que para este trabajo es una ventaja ya que se ve favorecida la formación de grafeno, lo cual es una de las razones por las que el cobre es considerado un buen sustrato para realizar la síntesis de este material [28], sin embargo este cambio no es observable mediante microscopía óptica para el sustrato solo.

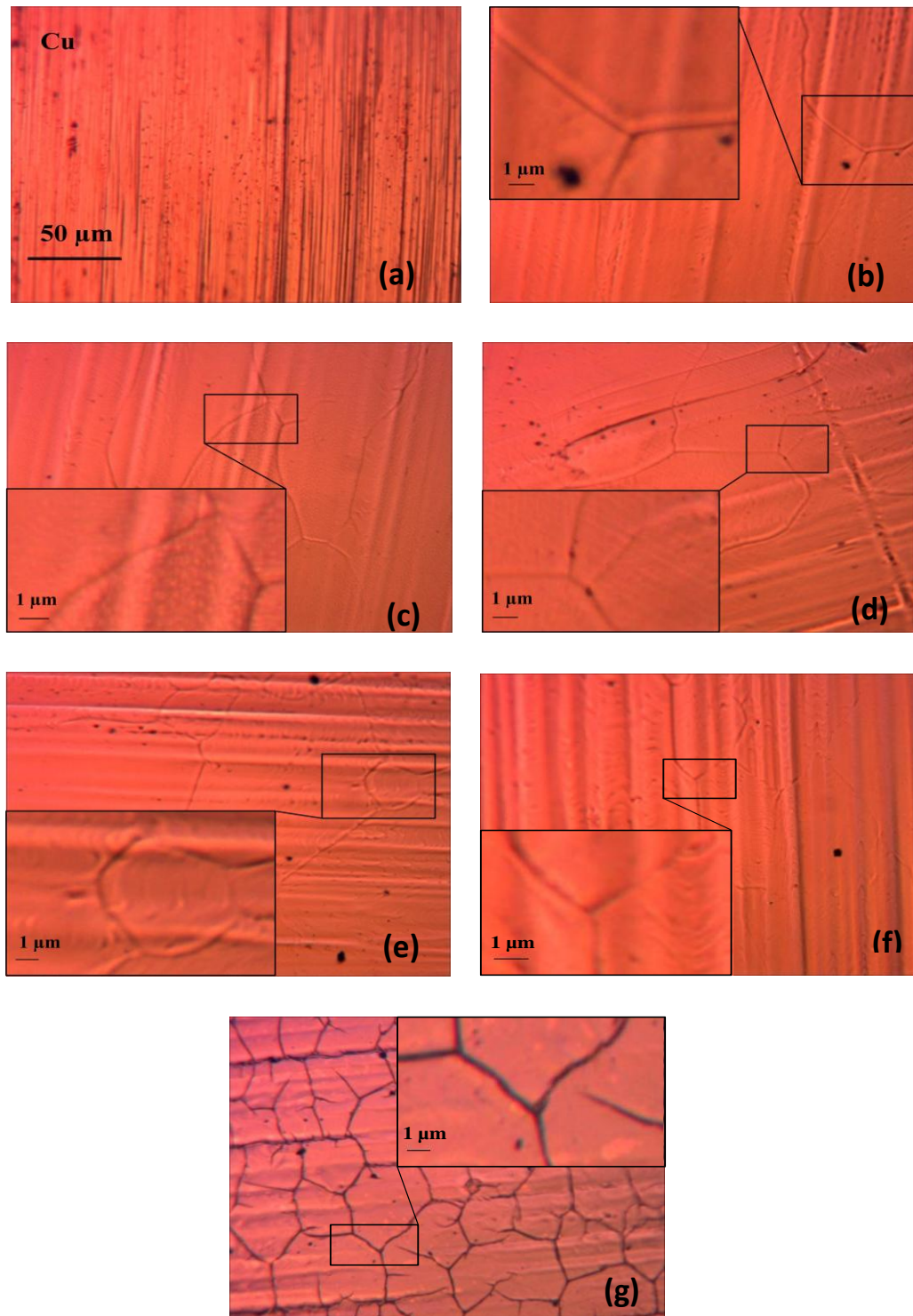
En las figuras 4.1(b) – (e) se observan imágenes ópticas tomadas a 4 muestras a las cuales fueron expuestas al precursor acetileno por un minuto a un flujo de 2 sccm y donde se varió la presencia de H<sub>2</sub> entre 0 y 100 sccm. Mediante la microscopía óptica no fue posible notar grandes diferencias entre una y otra muestra. Las Figuras 4.1 (f) y (g) muestran las imágenes ópticas de muestras preparadas con 3 y 10 minutos de acetileno respectivamente y empleando la misma cantidad de hidrógeno (5 sccm). En el caso de la imagen 4.1 (f) (3 min) no se observan grandes diferencias respecto de las anteriores aunque a ojo desnudo luce un tanto más opaca. Por otro lado en la imagen 4.1 (g) (10 min) es posible

notar dos grandes diferencias que son el tamaño de los granos y el contraste en los bordes de estos. Esta técnica cumple su utilidad solo como evaluación preliminar de la síntesis de grafeno ya que no es posible obtener información sobre las características de este, ni diferenciar con precisión el número de capas o el espesor que este posee, sin embargo las imágenes obtenidas lucen en principio como las reportadas en literatura para la obtención de grafeno sobre cobre.

Posteriormente se realizó un análisis mediante espectroscopia Raman para obtener información sobre las características estructurales de los depósitos y corroborar la presencia de grafeno.

Cuando una muestra de grafeno es excitada por el láser de luz monocromática, la dispersión Raman Stokes genera dos picos principales, el primero es la denominada banda G que observa alrededor de los  $1580\text{ cm}^{-1}$ , y la banda 2D que se observa a los  $2690\text{ cm}^{-1}$ . Un tercer pico denominado banda D se aprecia alrededor de los  $1350\text{ cm}^{-1}$ . Debido a la intensidad de las interacciones entre las capas de grafeno, a medida que el número de estas aumenta el espectro se va modificando. El cambio más notorio ocurre en la banda 2D, ya que al tener grafeno de una sola capa este pico es más intenso y angosto, pero al aumentar el número de capas de grafeno, se agregan interacciones entre capas, de manera que el desdoblamiento de la banda 2D que presenta el espectro para la monocapa de grafeno, al aumentar el número de capas se pueden combinar para dar una banda más corta y más ancha.

Un segundo cambio más sutil, ocurre en la banda G que sufre un pequeño corrimiento hacia el azul al aumentar el número de capas. De esta manera, el número de capas de este material se puede obtener al analizar la relación entre las intensidades de estas bandas, de modo que, mientras mayor sea la relación  $I_{2D}/I_G$  menos capas de grafeno posee el material, y también por la posición y la forma la cada una de las bandas que también aportan información sobre las características del grafeno obtenido. Además de esto, la banda D no es visible en el grafeno prístino debido a su simetría cristalina, pero si se puede observar en el

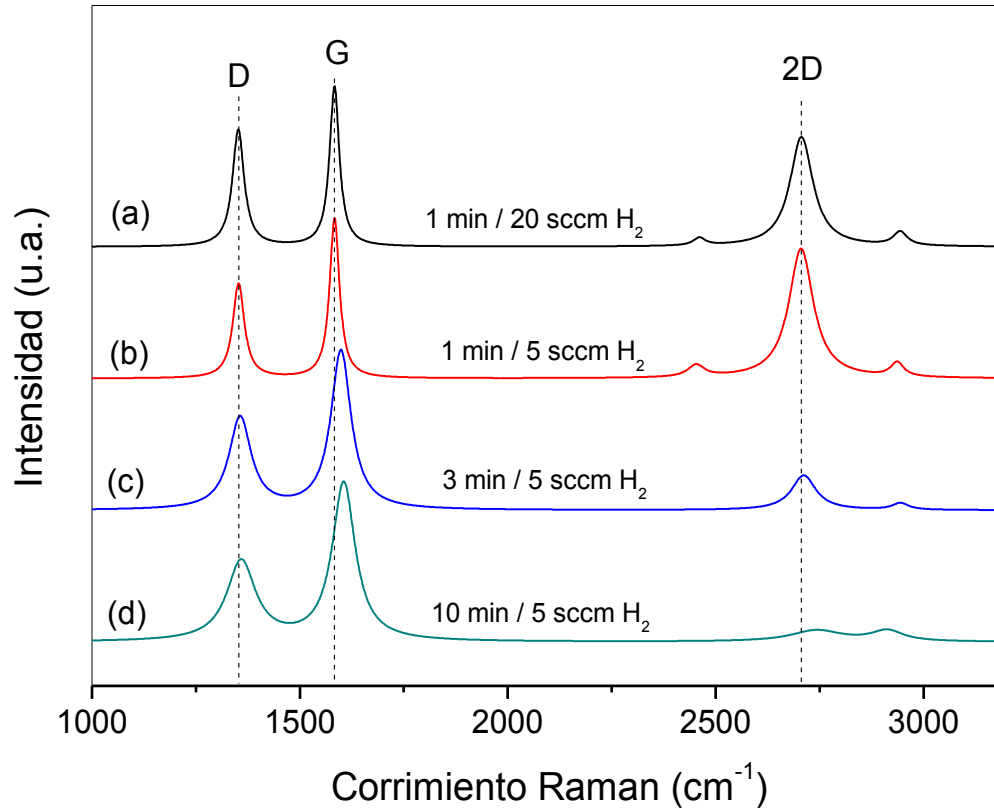


**Figura 4.1.** Imágenes de microscopía óptica de (a) cobre recocido a 1000 °C x 20 min, (b), (c), (d) y (e) depósito con 1 min de descomposición de acetileno y 5, 20, 100 y 0 sccm de H<sub>2</sub> respectivamente y (f) y (g) depósito con 3 y 10 min de descomposición de acetileno con 5 sccm de H<sub>2</sub> respectivamente. Todos los depósitos fueron hechos a 1000 °C con 2

sccm de acetileno. Cabe destacar que todas las imágenes poseen la misma magnificación especificada en (a).

grafeno que posee defectos o bordes de grano, como producto de la recombinación de pares electrón/hueco. Finalmente la relación entre las bandas D y G otorga información sobre la cantidad de defectos y límites de grano del grafeno, de manera que la relación  $I_D/I_G$  es directamente proporcional a la cantidad de defectos que presenta el material estudiado [39]. Cabe señalar que las bandas mencionadas anteriormente también son esperadas para diferentes materiales de origen grafitico con variaciones de acuerdo a sus características.

En la figura 4.2 se pueden apreciar cuatro espectros de muestras preparadas en este trabajo en los cuales se observan las bandas características de materiales grafiticos y grafeno en particular. Según esto, en primera instancia se corrobora la deposición de carbono sobre el cobre con los rasgos característicos de las estructuras grafiticas y de esta manera también es posible confirmar que las hojuelas observadas sobre la superficie del cobre en las imágenes de microscopia óptica (Figura 4.1 (b) – (h)) son producto de la formación de un material grafitico. Por otro lado las bandas presentes en los cuatro espectros poseen intensidades distintas entre sí, lo que indica que las variaciones realizadas en cada síntesis influyen en las características de este material.



**Figura 4.2.** Espectros Raman para descomposición de acetileno (1, 3 y 10 min) con 5 sccm de H<sub>2</sub> (b), (c) y (d) respectivamente y (a) descomposición de acetileno (1 min) con 20 sccm de H<sub>2</sub>.

Al comparar los espectros de las figuras 4.2 (b) y (a) que provienen de las muestras que fueron preparadas con el mismo tiempo de descomposición de acetileno (1 min), se puede observar que la intensidad de la banda 2D relativa a su banda G es menor en la figura 4.2(a) la cual fue preparada con una mayor cantidad de H<sub>2</sub> (20sccm). Una manera de cuantificar este efecto es calcular la razón entre las intensidades entre las bandas 2D y G ( $I_{2D}/I_G$ ) las cuales para estos casos fueron de 0.81 y 0.68 para 5 y 20 sccm de hidrógeno respectivamente, lo cual según reportado en literatura equivaldría a espesores entre 2 y 5 capas de grafeno [28]. De esta manera se comprueba el efecto que posee la presencia de H<sub>2</sub> en la síntesis de grafeno, es decir, al aumentar la cantidad de hidrógeno de algún modo se favorece la formación de grafeno de más

capas. Esto es congruente con varios estudios en los que se utilizó la técnica CVD para la síntesis de este material. De todas formas existen autores que reportan el crecimiento de grafeno de alta calidad sin presencia de hidrógeno [28].

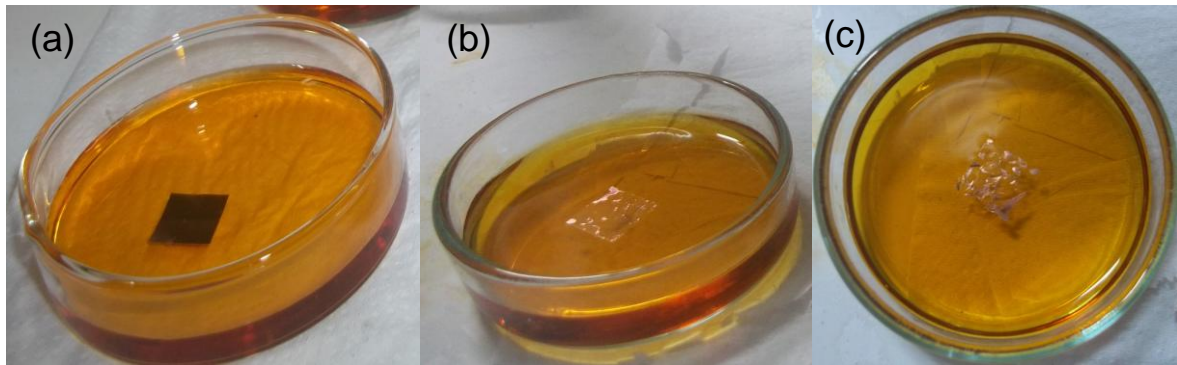
Por otro lado al analizar la relación  $I_{2D}/I_G$  de muestras con distinto tiempo de descomposición de acetileno, este cociente disminuye progresivamente a medida que aumenta el tiempo de descomposición de acetileno, lo que es coherente ya que se espera que a medida que se aumenta el tiempo de inyección de acetileno, aumente el número de capas de grafeno, lo que ha sido descrito en la literatura [32]. En la práctica se observa una disminución importante de la razón entre las intensidades  $I_{2D}/I_G$ , demostrada con los valores decrecientes 0.81, 0.22 y 0.08 para las muestras preparadas con 1, 3 y 10 minutos de inyección de acetileno respectivamente para iguales condiciones de hidrógeno (5 sccm). Adicionalmente se observa, como era de esperarse, un corrimiento progresivo del máximo de la banda 2D hacia números de onda mayores. Esto corroboraría que en las muestras de 3 y 10 minutos tendríamos más bien un grafito (muchas capas) mientras que para 1 minuto de síntesis tendríamos grafeno de pocas capas o FLG como sus siglas en ingles.

Otra diferencia encontrada en los espectros fue un corrimiento de la banda G hacia el azul a medida que aumentamos el tiempo de exposición al acetileno. Esto último puede deberse a una mayor contribución de la sub-banda D' la cual es muy cercana a la banda G y tiene su origen en defectos en la red del grafeno [39].

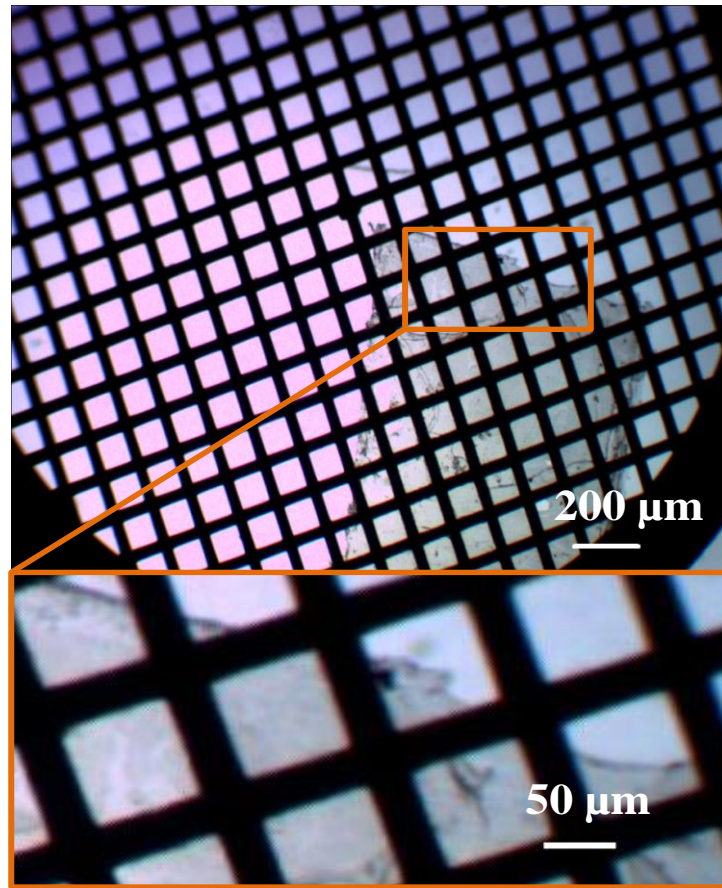
#### 4.2. Transferencia de grafeno a otros sustratos

Utilizando el método descrito en la sección 3.3 se transfirieron la láminas de grafeno a un nuevo sustrato, Si (100) tipo N. Como se detalló en extenso en la sección experimental el método de transferencia empleado consiste en adicionar sobre el grafeno un polímero (PMMA) que actúa como soporte mecánico para posteriormente disolver el cobre en una disolución de hierro (III), donde la lámina resultante es posteriormente traspasada a un nuevo soporte sólido. Se puede

observar en la figura 4.3(a) una muestra de cobre-grafeno-PMMA recién puesta en una solución de nitrato de hierro (III) para comenzar la disolución de la lámina de cobre. Luego en la figura 4.3(a) y (c) se ve la lámina de cobre disolviéndose.



**Figura 4.3.** Imágenes de la degradación de una lámina de cobre en una disolución de nitrato de hierro (III) y liberación de la lámina Grafeno-PMMA.



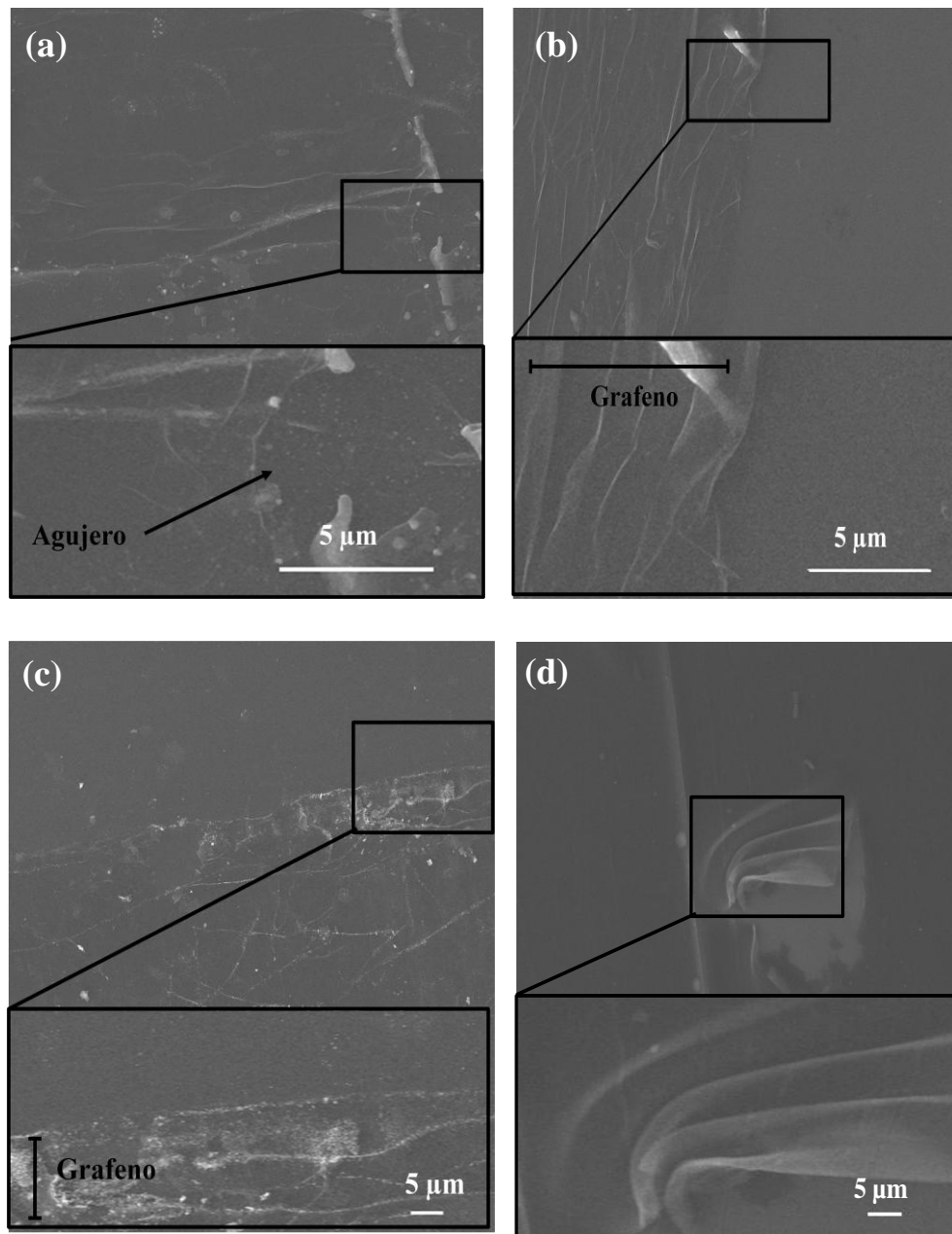
**Figura 4.4.** Imagen óptica para una muestra de grafeno-PMMA transferido a una gradilla de cobre.

Luego de disolverse completamente la lámina de cobre, una parte de la muestra (grafeno-PMMA) de aproximadamente  $1 \text{ mm}^2$  fue soportada en una gradilla de cobre para analizarla con microscopía óptica con luz transmitida, para esto se utilizó un objetivo de 4X y la imagen se puede observar en la figura 4.4. En la imagen es posible notar que las láminas de grafeno-PMMA adquieren ciertas imperfecciones producto del proceso de transferencia que pueden deberse a los reactivos usados o directamente por el roce y movimiento que es necesario realizar para transferirlas a otro sustrato.

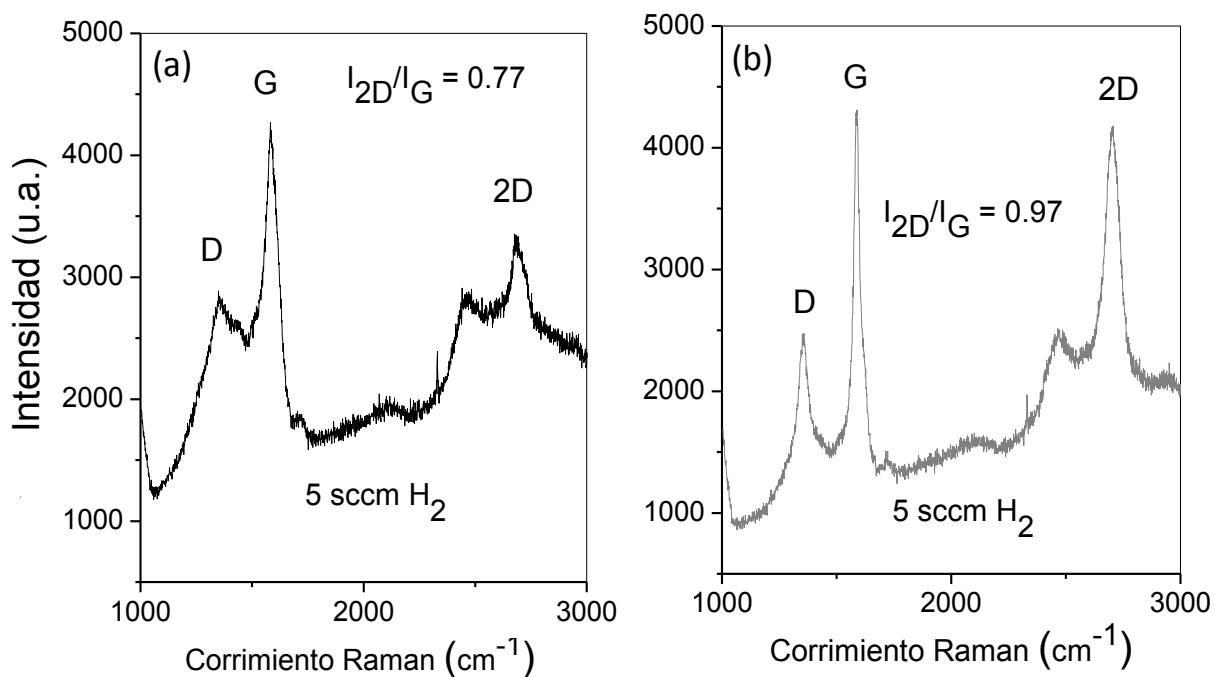
Posteriormente se analizaron las muestras de grafeno soportadas en silicio una vez terminado el proceso de transferencia. Para obtener información sobre la morfología del material se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM), y las imágenes se pueden apreciar en la figura 4.5. Si una lámina de grafeno perfecta

es transferida a un sustrato monocristalino altamente pulido, o sea con una bajísima rugosidad, como es el caso del sustrato empleado, ninguna impureza es arrastrada desde el proceso de transferencia y además si la transferencia en sí no ocasionó ningún daño o plegamiento en la lámina, en principio no deberíamos observar ninguna característica, la muestra debiese lucir tan plana como el sustrato y tampoco observaríamos efectos de carga debido a que el grafeno es conductor. Sin embargo el proceso de transferencia si conlleva a impurezas, defectos y plegamientos, los cuales nos permiten ver que efectivamente el material está ahí, como una especie de sábana sobre una superficie plana. En general en las imágenes de la figura 5 se puede observar una capa de material como se mencionó anteriormente tipo sábana donde destacan los pliegues de esta con una tonalidad gris más clara que el fondo de la imagen, lo que indicaría un leve efecto de carga producido por el no contacto directo del pliegue con el sustrato. En las imágenes 4.5 (b) y (c) en las que la síntesis de grafeno se realizó con 1 minuto de inyección de acetileno y con 5 y 20 sccm de H<sub>2</sub> respectivamente, se puede observar una mitad de la imagen que posee una capa con relieves (grafeno) que recubre el sustrato y otra mitad de la imagen en la que se observa solo la lámina de silicio de tonalidad uniforme. Luego en la figura 4.5(a) en donde la síntesis de grafeno se realizó con 3 minutos de descomposición de acetileno y 5 sccm de H<sub>2</sub> no se observan cambios notorios en comparación con las imágenes de las figuras 4.5 (b) y (c), pero en esta ocasión es posible observar que la sábana de grafeno se extiende por toda la lámina de sustrato (en ese lugar específico de la muestra) y en el trozo de imagen que fue ampliado se muestra un agujero en la capa de grafeno. Finalmente en la figura 4.5 (d) se muestra una imagen de una lámina de silicio con PMMA y en el trozo de imagen ampliada se pueden observar una especie de arruga del polímero sobre el sustrato, similar a lo que uno pudiese obtener macroscópicamente si rasgara un plástico delgado con una uña. Adicionalmente se observa en algunas de estas muestras la presencia de pequeñas partículas que pueden provenir del proceso de transferencia donde tenemos metales presentes, las cuales disminuyen si uno es mas acucioso en el

proceso de lavado de la lámina como se puede observar en la figura 4.5(b) en comparación a la 4.5 (a) y (c).



**Figura 4.5.** Imágenes de microscopía óptica de barrido que muestran la transferencia de grafeno sobre silicio (a) el grafeno fue sinterizado con un 3 min de descomposición de acetileno y 5 sccm de  $H_2$  (b) el grafeno transferido fue sintetizado con 1 min de descomposición de acetileno y 5 sccm de  $H_2$  (c) el material transferido fue sinterizado con 1 min de descomposición de acetileno y 20 sccm de  $H_2$  y (d) una lámina de silicio con PMMA.



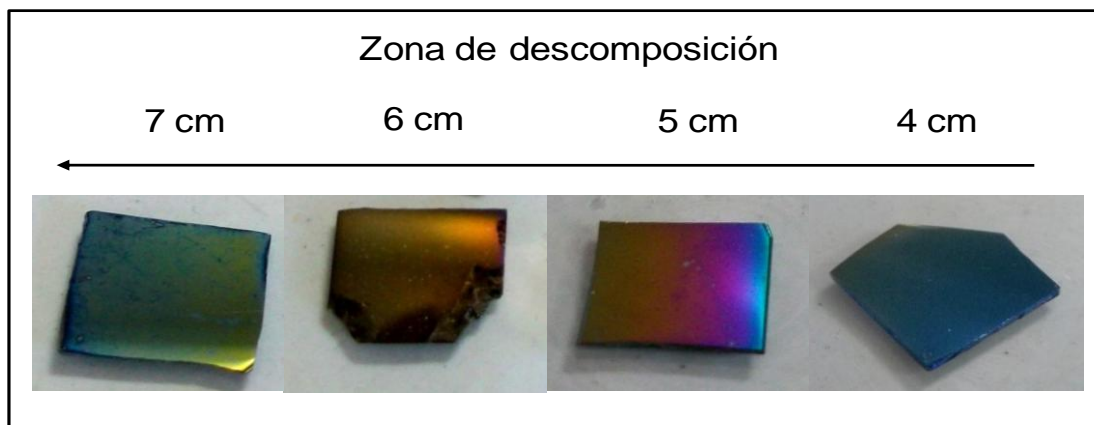
**Figura 4.6.** Espectros Raman para (a) grafeno transferido sobre SiO<sub>2</sub> y (b) grafeno transferido sobre SiO<sub>2</sub> con tratamiento térmico.

Una vez analizada la morfología del grafeno, se utilizó espectroscopía Raman para corroborar que al transferir el grafeno, este sigue manteniendo sus propiedades. En la figura 4.6(a) se puede observar el espectro de grafeno transferido sobre dióxido de silicio luego de remover el polímero (PMMA) con acetona y 2-propanol, mientras en la figura 4.6 (b) el espectro corresponde a una muestra de grafeno transferido sobre dióxido de silicio, a la que posterior a la remoción de PMMA con acetona y 2-propanol se le aplicó un tratamiento térmico a 500°C con 200 sccm de argón e hidrógeno. La relación entre las intensidades 2D y G son 0.77 y 0.97 para la muestra sin tratamiento y con tratamiento térmico respectivamente, lo que indica que el tratamiento térmico realizado al grafeno si mejora sus propiedades al arrojar una mejor relación de intensidades. Cabe destacar que ambas muestras de grafeno fueron sintetizadas en cobre con 1 minuto de síntesis, 5 sccm de H<sub>2</sub> y 500 sccm de Ar.

### 4.3. Síntesis y caracterización de dióxido de titanio

Paralelo al estudio de síntesis y transferencia de grafeno, se estudió la deposición de dióxido de titanio. El mecanismo de formación del  $\text{TiO}_2$  fue descrito previamente en la sección 2.2 y los parámetros experimentales empleados fueron detallados en la sección 3.4. A grandes rasgos este proceso consiste en la descomposición térmica de vapores de tetraisopropóxido de titanio (IV) (TTIP), en nuestro caso este proceso fue llevado a cabo a 500 °C, donde el producto resultante debiese ser una capa delgada de este óxido.

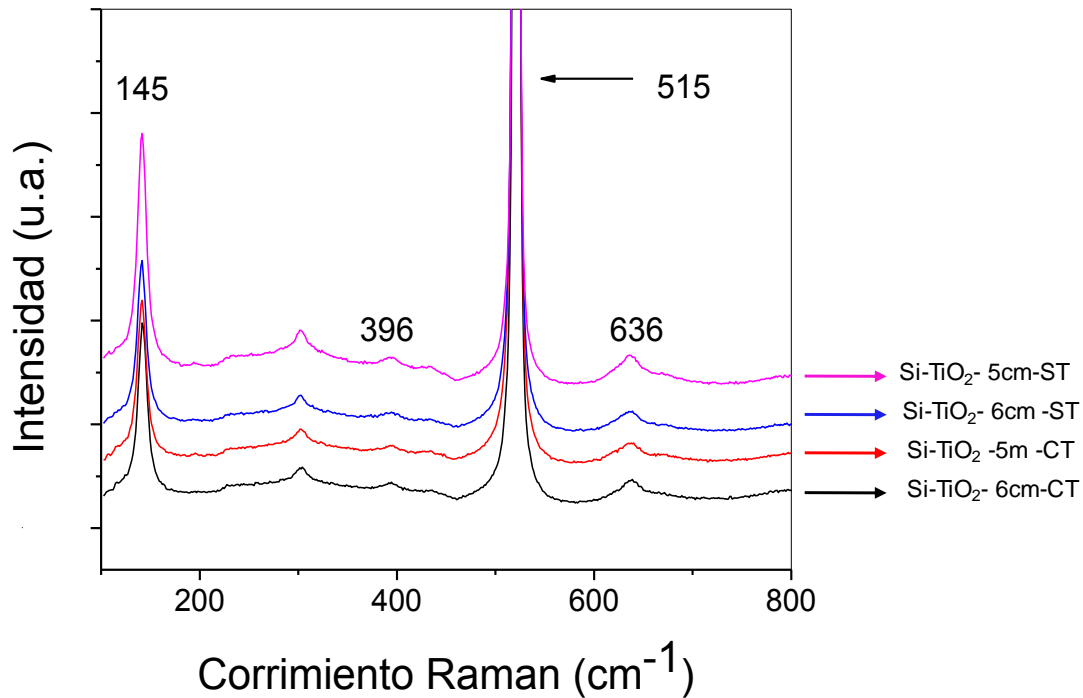
A continuación en la figura 4.7 se presentan imágenes ópticas de algunas muestras del material obtenido empleando silicio como sustrato. El dióxido de titanio se caracteriza por presentar diversos colores cuando el depósito es delgado y uniforme, donde los colores son producto de la interferencia de las ondas de luz reflejadas por la superficie y por el sustrato (silicio en este caso), por este motivo el reforzamiento de la reflexión de diferentes colores se debe a cambios en los espesores de la capa de este material [44]. Las imágenes de la figura 4.7 corresponden a muestras preparadas a distintas distancias relativas respecto del inicio de la zona de alta temperatura del horno reactor. Estas imágenes exhiben distinta coloración según esta distancia lo que implicaría que la deposición no es homogénea a lo largo del reactor. Lo anterior nos indica que para obtener muestras de similares características debemos situar las muestras siempre en la misma posición relativa a lo largo del tubo reactor o en un mismo ensayo colocar más de una muestra pero dispuestas una al lado de la otra en una línea perpendicular al tubo reactor. Por el contrario, si se quiere variar las características del depósito se podría colocar a distintas distancias a lo largo del tubo reactor.



**Figura 4.7** Imágenes de algunas muestras de dióxido de titanio depositado sobre silicio a distintas distancias en la zona de descomposición del horno CVD que se encuentra esquematizado en la figura 3.4.

Se utilizó espectroscopia Raman para saber si el material obtenido es cristalino o amorfo, además esta técnica también permite distinguir las distintas fases cristalinas del  $\text{TiO}_2$  (rutilo o anatasa) que también es un punto de interés en este trabajo. Para la fase rutilo se deberían observar tres picos característicos que aparecen aproximadamente a los  $610$ ,  $446$  y  $242 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que para la anatasa se deberían apreciar 5 picos característicos a  $145$ ,  $197$ ,  $396$ ,  $515$  y  $636 \text{ cm}^{-1}$  [40].

Mediante espectroscopia Raman se analizaron una serie de muestras con distintas características de síntesis de dióxido de titanio, y cuyos resultados se pueden observar en la figura 4.8. Para este análisis se variaron dos parámetros de síntesis, uno de estos es el tratamiento térmico que se aplicó solo a algunas muestras y el otro parámetro que se varió es la distancia entre la muestra y la división entre las zonas de calentamiento del horno, cuyas condiciones experimentales se encuentran detalladamente explicadas en el apartado 3.4.



**Figura 4.8.** Espectros Raman para caracterización de  $\text{TiO}_2$  sin tratamiento de oxidación (ST) y  $\text{TiO}_2$  con tratamiento de oxidación (CT).

La figura 4.8 muestra los espectros de 4 muestras de dióxido de titanio sobre silicio, de las cuales a dos se les aplicó tratamiento de oxidación durante 30 minutos a  $500^\circ\text{C}$  con 200 sccm de oxígeno (CT: con tratamiento) y a dos no se les aplicó (ST: sin tratamiento). Además dos de estas muestras fueron sintetizadas a 5 cm de distancia de la división de las zonas de calentamiento del horno CVD, mientras que las otras dos fueron sintetizadas a 6 cm de distancia.

Entre las cuatro muestras, que poseen distintas características de síntesis no se observan grandes diferencias en el espectro Raman, todas presentan los picos característicos de la fase anatasa del dióxido de titanio. Los picos destacados se sitúan a 145, 396 y  $639\text{ cm}^{-1}$ , con una relación de intensidades similar a la de la literatura, lo que confirma la presencia de esta fase [40]. También es posible notar la presencia de un pico de gran intensidad alrededor de los  $515\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al silicio [43], el cual podría estar apantallando otro pico característico

de la fase anatasa que es de mucho menor intensidad que el del silicio. Otra característica que se puede observar es un pico a los  $303\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente que también corresponde al sustrato silicio.

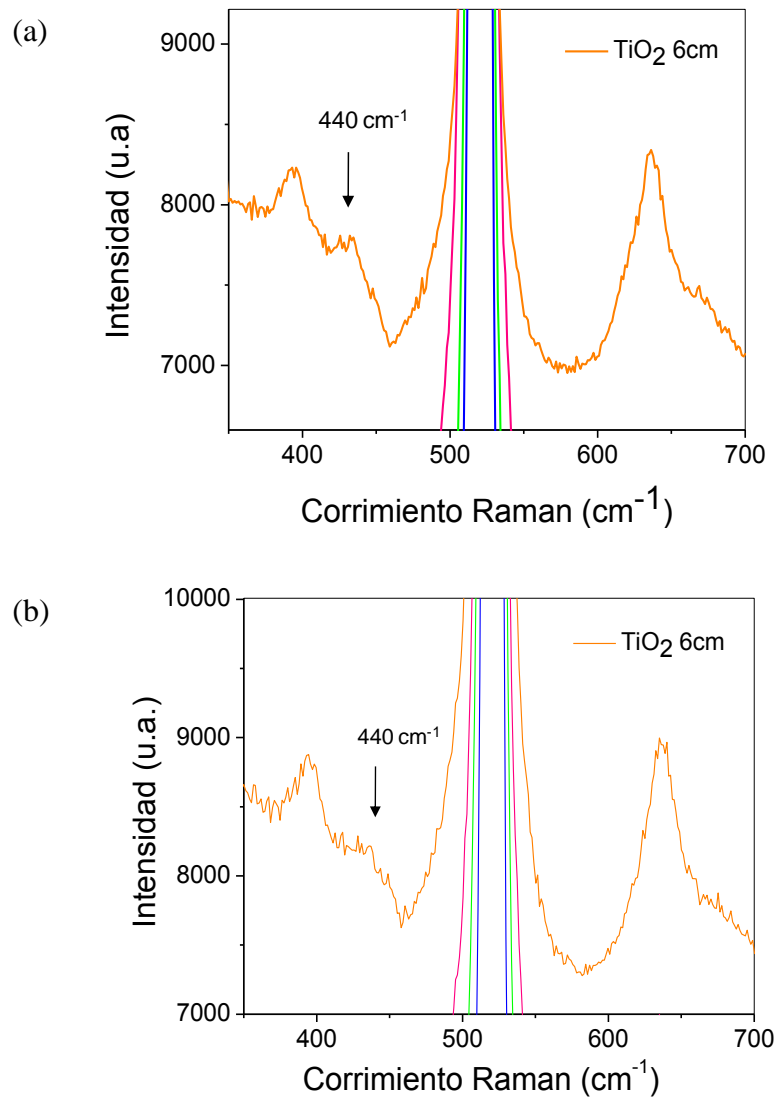
Al comparar las dos muestras a las que se les aplicó tratamiento con las dos que no lo tienen, no se observan mayores diferencias. Con respecto a lo anterior, en la literatura es posible encontrar reportes en los que en la síntesis de dióxido de titanio se obtienen materiales amorfos, y luego al aplicar tratamiento de oxidación se logra obtener estructuras cristalinas y esto se ve fuertemente reflejado en los espectros Raman [41]. En este trabajo al parecer de la síntesis de dióxido de titanio ya se obtiene un material cristalino, por lo que el tratamiento de oxidación no produce un cambio tan notorio que se pueda ver reflejado en los espectros a simple vista. Por otro lado al comparar los dos espectros cuya síntesis de  $\text{TiO}_2$  se realizó a 5 cm con los espectros cuya síntesis se realizó a 6 cm, tampoco se observa un cambio significativo.

La tabla 4.1 resume la razón entre las intensidades de los picos característicos de la anatasa en los espectros Raman presentados en la figura 4.8, es posible notar que no hay mucha diferencia entre las muestras con y sin tratamiento de oxidación, pero si se produce un patrón en las razones  $I_{145}/I_{396}$  y  $I_{145}/I_{639}$  en donde las muestras que se les aplicó el tratamiento de oxidación presentan una razón mayor que las muestras sin tratamiento. Este aumento se debe según lo reportado en literatura a un enriquecimiento de la fase anatasa respecto de pequeñas cantidades de rutilo o  $\text{TiO}_2$  amorfo. Por otro lado de las razones  $I_{396}/I_{639}$  no se logró obtener información con mayor relevancia ya que parecen no seguir ningún patrón. Como se mencionó anteriormente el cambio es tan pequeño que no es posible observarlo a simple vista en los espectros.

**Tabla 4.1.** Razón entre las intensidades de los picos característicos de la anatasa en las muestras de la figura 8.

Muestras	$I_{145}/I_{396}$	$I_{145}/I_{639}$	$I_{396}/I_{639}$
ST-TiO <sub>2</sub> -5cm	4.53	4.43	0.98
ST-TiO <sub>2</sub> -6cm	4.50	4.30	0.96
CT-TiO <sub>2</sub> -5cm	5.87	5.52	0.94
CT-TiO <sub>2</sub> -6cm	6.12	5.82	0.95

Al analizar más profundamente los espectros es posible notar pequeñas diferencias, una de ellas es la presencia de un pico de baja intensidad alrededor de los 440 cm<sup>-1</sup> que es característico de la fase rutilo, el cual se puede observar más claramente en la figura 4.9. Este puede deberse a la formación de esta fase pero en una cantidad muy poco apreciable. En esta figura se presentan dos espectros Raman de muestras de dióxido de titanio sobre silicio en un rango más acotado, lo que permite observar mejor algunos detalles. La figura 4.9 (a) muestra el espectro de una muestra de dióxido de titanio a la que no se le aplicó tratamiento oxidativo, y se puede observar el pico de 440 cm<sup>-1</sup> característico del rutilo. Luego en la figura 4.9 (b) se observa el espectro de la misma muestra, pero a esta además se le aplicó el tratamiento de oxidación, y es posible notar la disminución del pico de 440 cm<sup>-1</sup> que se encuentra más pronunciado en la figura 4.9 (a). Esto último también concuerda con el aumento de la razón de intensidades visto anteriormente. En este sentido el tratamiento de oxidación favorece la formación de la fase anatasa en el material, sin embargo el cambio es tan pequeño que realmente no vale la pena aplicarlo a las muestras, en términos de costos y tiempo en este trabajo. Por esta razón se optó por descartar esta etapa del procedimiento.

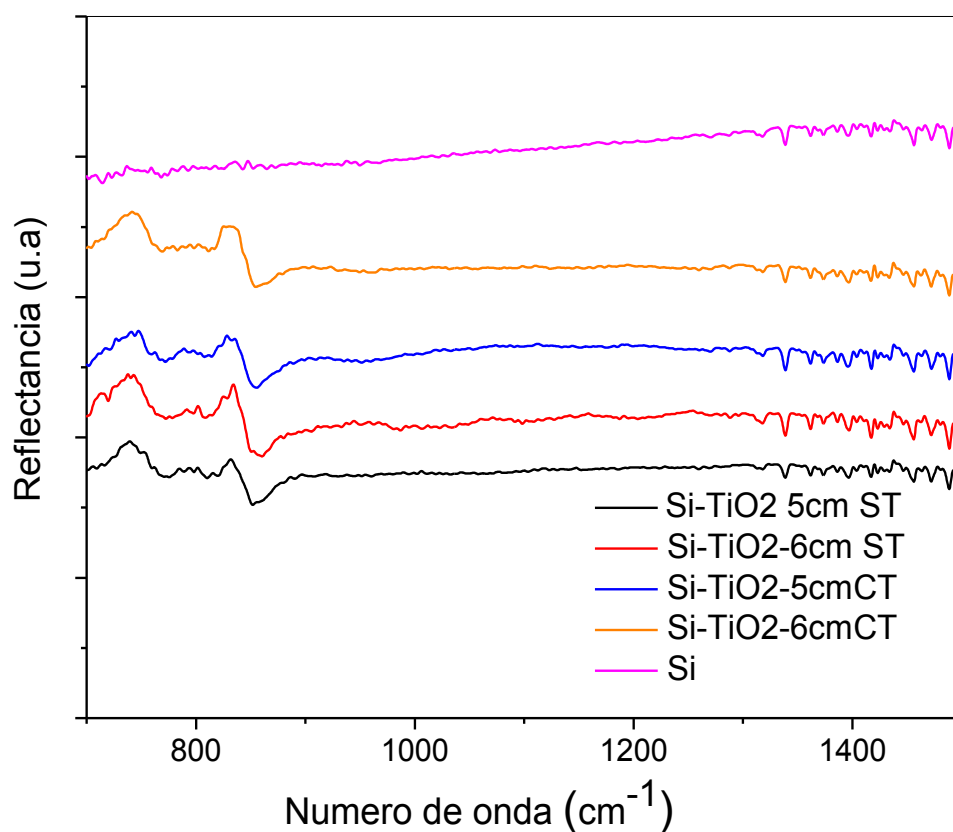


**Figura 4.9.** Espectros Raman de dióxido de titanio sobre silicio, (a) sin tratamiento oxidativo y (b) con tratamiento oxidativo.

Otra técnica empleada en la caracterización de dióxido de titanio fue la espectroscopia de reflectancia total atenuada en la zona del infra-rojo (ATR-FTIR). En la figura 4.10 se puede observar el espectro del silicio, seguido de 4 espectros de dióxido de titanio en los cuales se puede observar un pico alrededor de los 840 cm<sup>-1</sup> característico de la tensión de enlace Ti-O-Ti en este material [42], el cual no

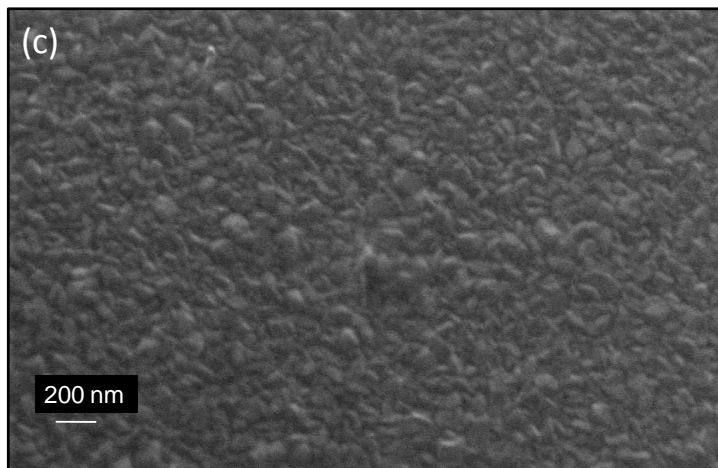
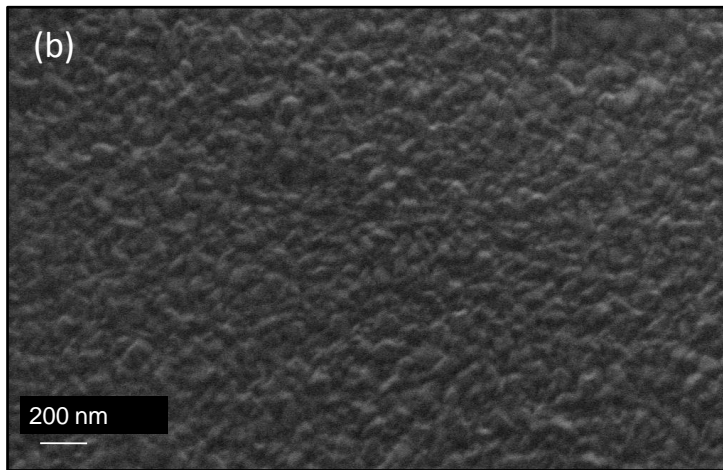
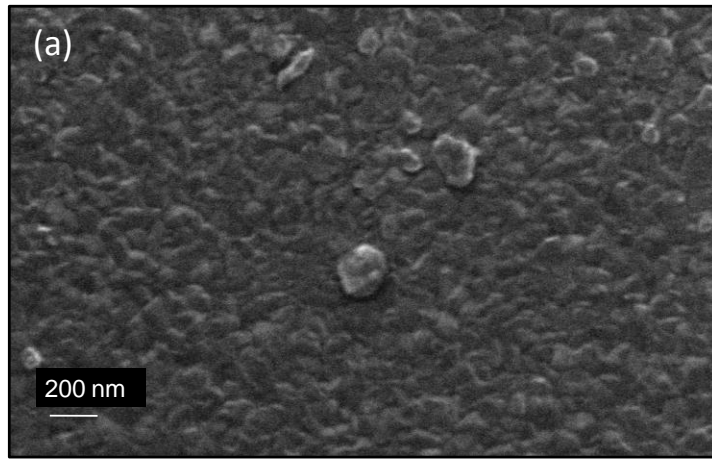
se presenta en el espectro del silicio, de manera que se corrobora nuevamente la presencia de dióxido de titanio.

Luego al centrarnos en los espectros ART-FTIR de las 4 muestras de dióxido de titanio, de las cuales a 2 se les aplicó tratamiento de oxidación durante 30 minutos con 500 sccm de  $O_2$  (CT) y a 2 no se le aplicó este tratamiento (ST), y analizar el pico de  $840\text{ cm}^{-1}$  se puede notar que este no presenta grandes diferencias en cuanto a intensidad, por lo que también se confirma que el tratamiento de oxidación no genera un gran cambio estructural en este material, y de esta manera también se puede corroborar los resultados obtenidos con espectroscopía Raman presentados anteriormente.



**Figura 4.10.** Espectros ART-FTIR de silicio y dióxido de titanio bajo diferentes condiciones de síntesis y tratamiento térmico.

Finalmente se realizó la caracterización del  $\text{TiO}_2$  mediante microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología del material obtenido, lo cual se observa en la figura 4.11. En general se puede apreciar que el  $\text{TiO}_2$  se deposita en forma de hojuelas sobre el sustrato y no se pueden observar diferencias tan marcadas entre el  $\text{TiO}_2$  de 5 y 6 cm ni tampoco al aplicarle el tratamiento de oxidación, como se ha discutido anteriormente mediante otras técnicas. Observando más en detalle si se pueden apreciar algunas sutilezas, por ejemplo, si comparamos la muestra depositada a una distancia de 5 cm con la de 6 cm (Figuras 4.11 a y b) se observa en la primera que el tamaño de grano luce un tanto mayor y con una rugosidad menor en la superficie. Al comparar la de 6 cm con y sin tratamiento (Figuras 4.11 b y c) se observa que en la con tratamiento hay una mayor homogeneidad en el tamaño de grano, lo cual sería esperable después de este tratamiento.

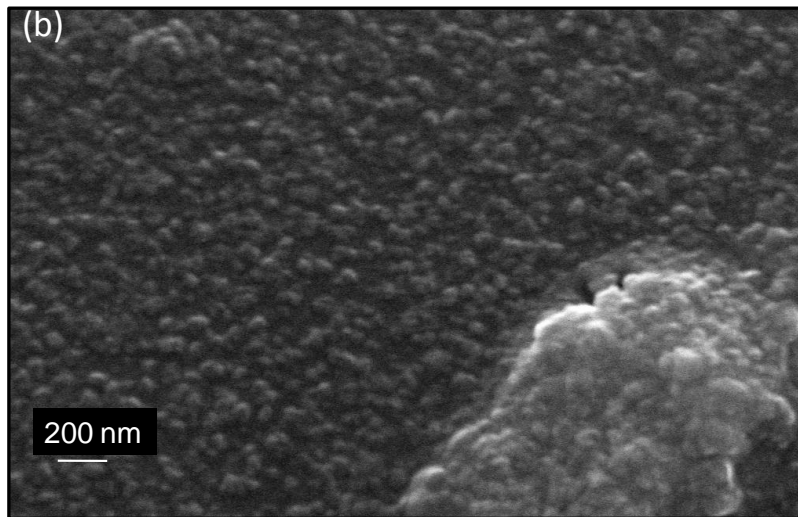
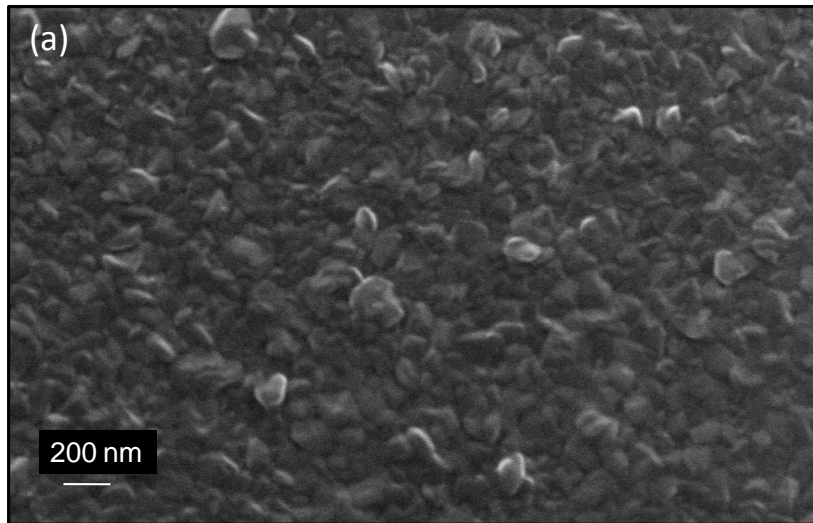


**Figura 4.11.** Imágenes SEM que muestran (a) Si-TiO<sub>2</sub> 5cm ST, (b) Si-TiO<sub>2</sub> 6cm ST, (c) Si-TiO<sub>2</sub> 6 cm CT.

#### 4.4. Obtención de nanoestructuras híbridas basadas en grafeno y dióxido de titanio

En esta etapa se procedió a ensamblar el material final que se deseaba preparar: una capa de grafeno depositada sobre silicio y sobre el grafeno una capa de dióxido de titanio. Para este efecto se trabajó solo con muestras de grafeno preparadas con las condiciones que dieron mejores resultados en Raman: 1 min de síntesis con 2 sccm de  $C_2H_2$  y 5 sccm de  $H_2$ . Por otro lado se empleó una condición de síntesis de  $TiO_2$  pero con distancias de 5 y 6 cm para tener una variación en los materiales.

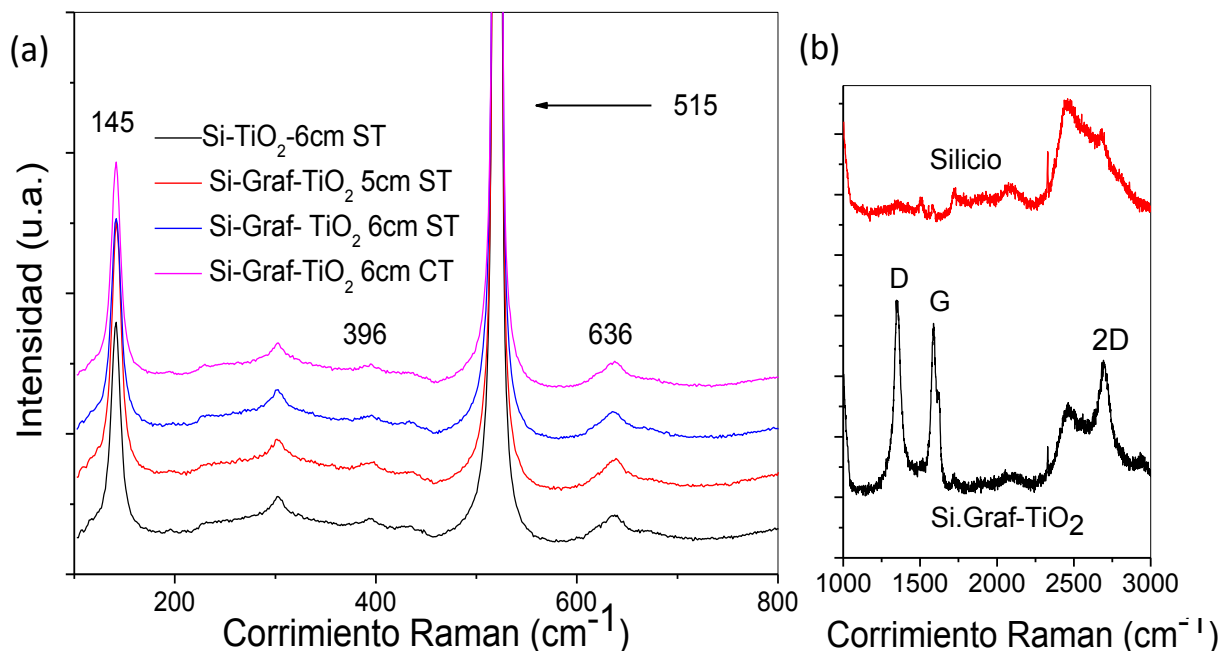
Las nanoestructuras híbridas fueron caracterizadas en primer lugar por microscopía electrónica de barrido (SEM), ya que mediante esta técnica se puede analizar la morfología del material. La figura 4.12 muestra imágenes SEM de las películas de  $TiO_2$  (preparadas con una distancia relativa de 6 cm) sobre grafeno y este a su vez sobre silicio, donde la imagen 4.12 (a) corresponde a la muestra tal cual fue preparada y la figura 4.12 (b) corresponde a la muestra luego de un tratamiento térmico a 500 °C en presencia de oxígeno. Al comparar la figura 4.12(a), Si-Graf- $TiO_2$  (6cm-ST), con la imagen SEM de la figura 4.11 (b), Si- $TiO_2$  (6cm-ST), no se observa una gran diferencia, es decir el  $TiO_2$  parece seguir depositándose en forma de hojuelas sobre el nuevo sustrato compuesto por grafeno soportado en silicio. Sin embargo al comparar la figura 4.12(a) con la figura 4.12 (b) que corresponde a la misma luego del tratamiento térmico, Si-Graf- $TiO_2$  (6cm-CT) es posible notar un cambio. El tratamiento térmico parece generar una aglomeración del  $TiO_2$  en la superficie, apreciándose granos más apartados. También es posible apreciar un englobamiento en ciertas partes de la muestra como en el cuadrante inferior derecho de la imagen 4.12 (b), en este caso es probable que algunas zonas del grafeno no estén formando una interacción fuerte con el silicio o que parte del grafeno se haya descompuesto y esté generando productos gaseosos bajo el  $TiO_2$  lo que generaría el englobamiento. Cabe destacar que tanto las imágenes SEM de la figura 4.11 como de la figura 4.12 fueron tomadas con la misma magnificación.



**Figura 4.12.** Imágenes SEM que muestran (a) Si-Grafeno-TiO<sub>2</sub> 6cm ST y (b) Si-Grafeno-TiO<sub>2</sub> 6cm CT.

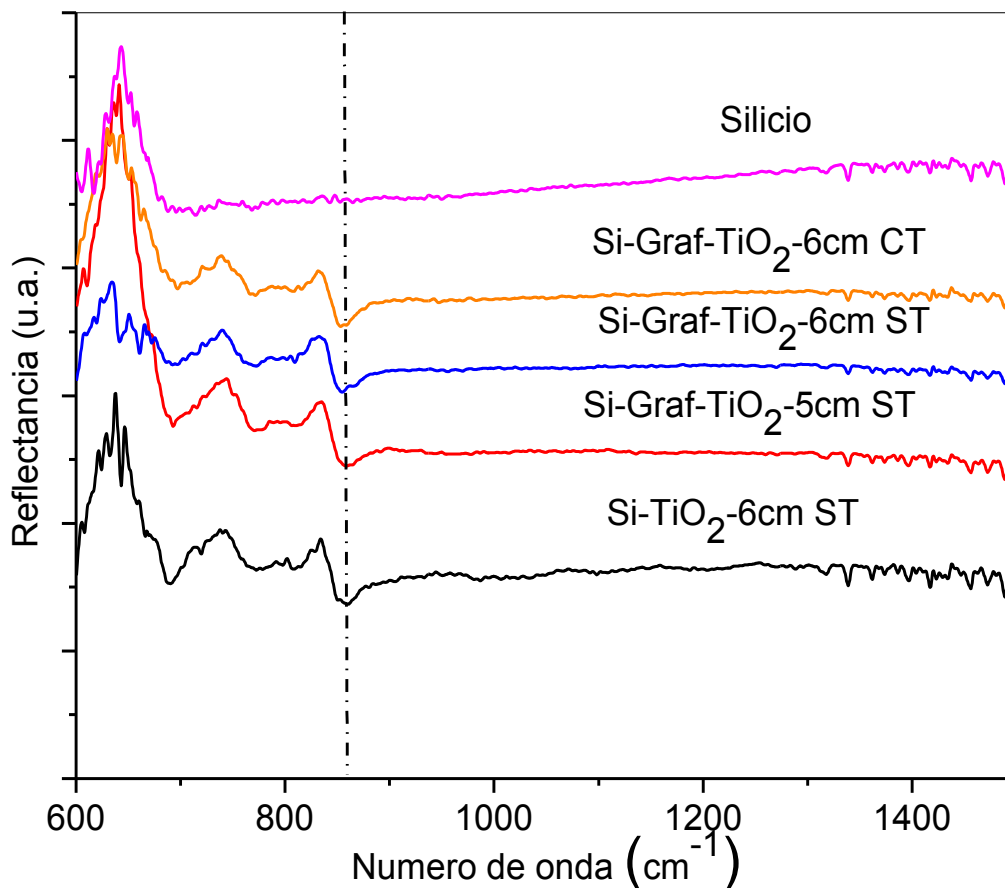
Las nanoestructuras híbridas con grafeno y TiO<sub>2</sub> fueron también analizadas utilizando espectroscopia Raman, con el objetivo de corroborar la presencia de los dos materiales sintetizados en el sándwich. En la figura 4.13(a) se muestran 4 espectros en el rango de baja frecuencia donde es posible identificar el dióxido de titanio (100 a 800 cm<sup>-1</sup>). Es importante notar que a pesar de depositar este semiconductor sobre grafeno-silicio, no se alteran sus características estructurales: En los 4 espectros se pueden identificar los picos característicos de la fase anatasa. Luego al comparar las muestras Si-Graf-TiO<sub>2</sub> (6 cm) con y sin

tratamiento (rosado y azul respectivamente) no se observa una gran diferencia producto del tratamiento térmico aplicado. Lo mismo ocurre al comparar los tres espectros superiores, es decir, las muestras compuestas por silicio-grafeno-TiO<sub>2</sub>, con la muestra inferior en color negro compuesta por silicio-TiO<sub>2</sub>, no se observa una gran diferencia a pesar de agregar grafeno al sistema. En la figura 4.13 (b) se presenta el espectro Raman en el rango que se puede identificar el grafeno (1000 a 3000 cm<sup>-1</sup>). Se observa en el espectro en color negro correspondiente a la muestra, las bandas características de este material, mientras que en rojo se muestra el espectro del silicio para realizar la comparación entre la muestra y el sustrato. Aunque es posible apreciar una relación similar entre las intensidades de las bandas 2D y G comparado con el espectro del grafeno transferido luego del tratamiento térmico, se observa un aumento notorio en la banda D cuyo origen no tenemos aún claro. Por un lado puede que el proceso de deposición de TiO<sub>2</sub> haya afectado el grado de orden en el grafeno lo que aumentaría la intensidad de esta banda, o por otro lado puede que el TiO<sub>2</sub> sobre el grafeno esté favoreciendo alguno de los mecanismos vibracionales y por lo tanto modificando las intensidades de las bandas.



**Figura 4.13** Espectros Raman para (a) el rango de la anatasa y (b) para el rango del grafeno.

Las mismas muestras anteriores fueron analizadas mediante espectroscopia ART-FTIR (figura 4.14). Alrededor de los  $850\text{ cm}^{-1}$  se puede observar la banda que caracteriza la tensión del enlace Ti-O-Ti, que no se encuentra presente en el espectro del silicio (color rosado). Además se puede observar que al igual que en las muestras analizadas con espectroscopia Raman, estas presentan algunas variaciones pero son tan pequeñas, por lo menos en el pico de  $850\text{ cm}^{-1}$  que no es posible arrojar un patrón entre las diferentes características del material sintetizado y sus respectivos espectros. La figura 4.14 también incluye un espectro de una muestra de dióxido de titanio depositado sobre silicio, con el objetivo de realizar la comparación con las nanoestructuras híbridas, con respecto a esto, esta última tiene la banda un poco más pronunciada pero sigue siendo muy sutil la diferencia.

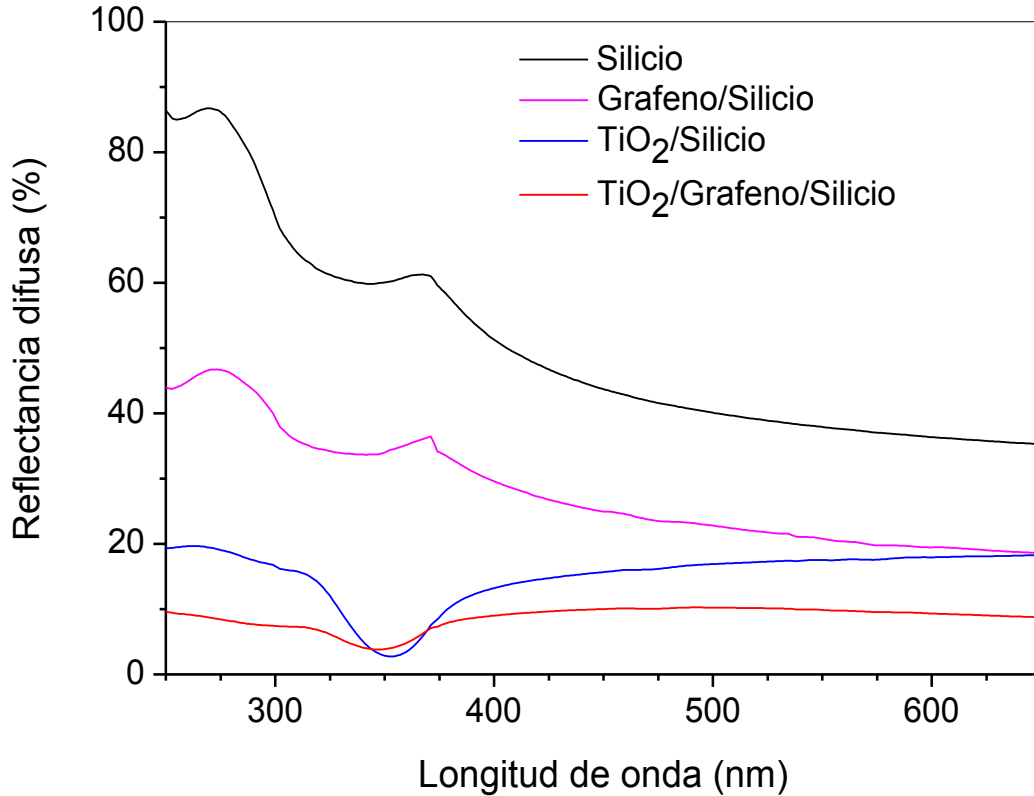


**Figura 4.14.** Espectros ART-FTIR para silicio, para una muestra de dióxido de titanio y de muestras de dióxido de titanio soportadas en grafeno sobre silicio.

Como última prueba de caracterización se utilizó espectroscopia UV-visible con un accesorio para medir la reflectancia difusa. En principio un espectro de reflectancia debiese tener similares características que un espectro de transmitancia, claro que en este caso se estaría captando la luz que no es absorbida por la muestra pero en un proceso de reflexión. Por lo tanto también estaría dando cuenta de absorciones generadas principalmente por transiciones electrónicas que ocurren en el rango de medición, UV-visible en este caso. En la figura 4.15 se puede observar una serie de espectros de reflectancia difusa obtenidos para algunas de las muestras preparadas. En primer lugar en color negro se puede apreciar el espectro característico del silicio el cual presenta dos máximos en la zona

desplegada. Estos no deben ser confundidos con absorciones ya que este espectro es equivalente a uno de transmitancia [43]. Ahora si comparamos el espectro de la muestra de grafeno sobre silicio (color rosado), con el espectro del silicio se puede apreciar que conservan estas mismas características solo que al agregar grafeno al sistema, este absorbe casi de manera continua en el rango de estudio y por lo tanto refleja menos (alrededor de un 20%) y es por esto que coherentemente la reflectancia de la muestra de grafeno-silicio es menor. Solo en el extremo de mayor energía se aprecia que el grafeno absorbe más probablemente debido a transiciones  $\pi-\pi^*$  de la red gráfica. Además, al centrarse en la muestra de dióxido de titanio sobre silicio se puede notar que la reflectancia es relativamente constante en el rango visible pero experimenta una caída desde los 400 a los 350 nm que es característica de este semiconductor y corresponde a la transición de la banda de valencia a la banda de conducción, por lo que el ancho de banda prohibida se encuentra en este rango. Por otro lado ha sido reportado en la literatura que el  $\text{TiO}_2$  presenta esta caída característica que se mantiene al avanzar hacia el ultravioleta, sin embargo lo que ocurre en el sistema  $\text{TiO}_2$  sobre silicio es coherente, ya que en el rango entre 0 y 350 nm el silicio presenta un gran ascenso medido en reflectancia, por lo que la caída del  $\text{TiO}_2$  en este rango de alguna manera se anula.

Por último al analizar el sistema completo compuesto por silicio-grafeno- $\text{TiO}_2$ , su espectro es muy similar al espectro del  $\text{TiO}_2$  sobre silicio, pero el grafeno absorbe un poco más en este rango de estudio y de esta manera la reflectancia medida es menor que en el sistema sin grafeno.



**Figura 4.15.** Espectros ultravioleta-visible para la caracterización del sistema compuesto (silicio-grafeno-TiO<sub>2</sub>), de los materiales por separado (grafeno y TiO<sub>2</sub>, cada uno sobre silicio) y de una lámina de silicio.

#### 4.5. Evaluación de la capacidad fotocatalítica de los sistemas Si-TiO<sub>2</sub> y Si-Grafeno-TiO<sub>2</sub> en la descomposición de la molécula de agua, mediante mediciones de fotocorriente.

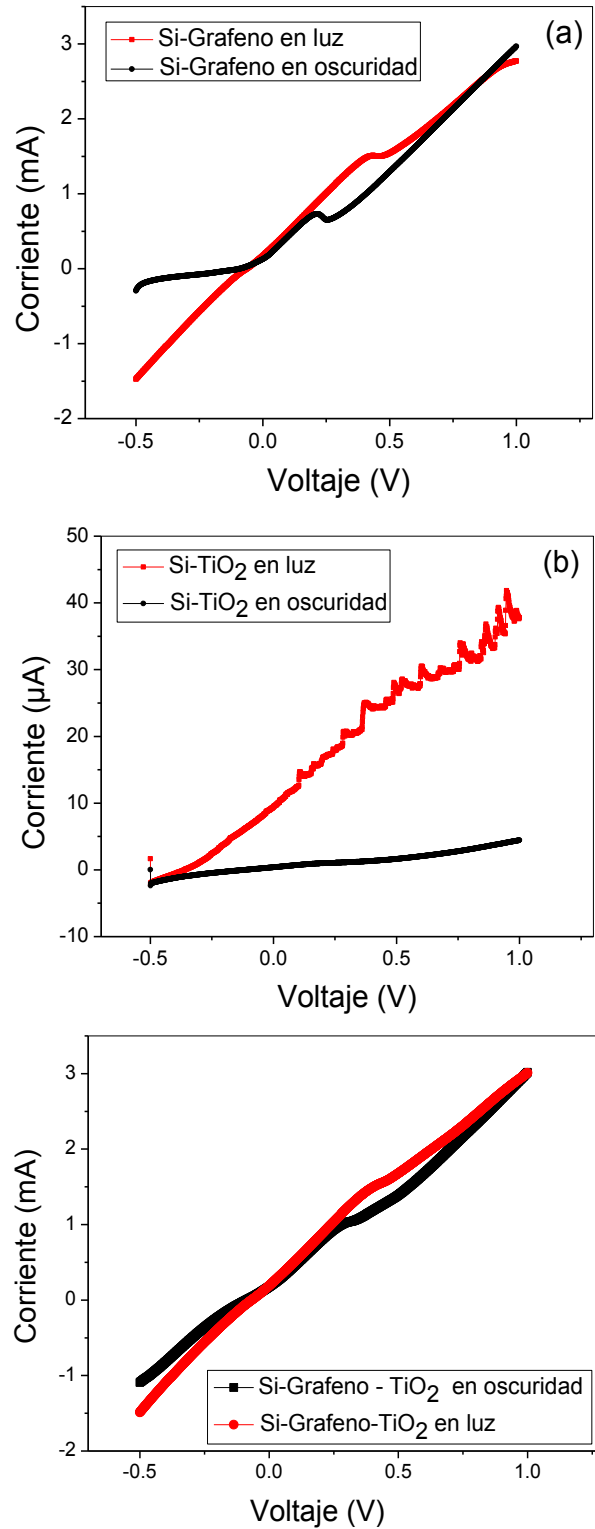
La capacidad de un sistema para llevar a cabo la descomposición de la molécula de agua puede ser evaluada por medición directa del hidrógeno gaseoso generado en este proceso. En el caso de un fotoelectrocatalizador, que ha sido diseñado en un sustrato conductor, esta capacidad puede ser estimada en principio desde la corriente extra generada a partir de la iluminación de este, en comparación con una situación de oscuridad para un potencial dado. Esta fotocorriente sería la responsable de llevar a cabo las semirreacciones para la

obtención de oxígeno en el ánodo y el hidrógeno en el cátodo del arreglo fotoelectroquímico.

Para evaluar la respuesta de nuestros sistemas se llevaron a cabo barridos lineales de voltaje y se midió la respuesta en corriente en oscuridad y bajo la iluminación de un simulador solar. Previo a esto se hicieron mediciones de potencial a circuito abierto para determinar las condiciones de voltaje a las cuales los sistemas eran estables. Luego de estas mediciones se decidió realizar barridos desde -0.5 V hasta 1.0 V versus un electrodo estándar de Ag/AgCl. En la figura 4.16 se pueden observar respuestas en corriente en función de un potencial aplicado para algunos de los sistemas estudiados. La figura 4.16 (a) presenta la respuesta de una muestra de grafeno sobre silicio, cabe destacar que la capa de grafeno fue sintetizada con 1 minuto de inyección del precursor acetileno y 5 sccm de H<sub>2</sub>. En esta figura se puede observar la respuesta en luz y oscuridad de este material, en donde el grafeno levanta una corriente del orden de los mA en ausencia y presencia de luz. La magnitud de esta corriente es la misma en ambas curvas, lo cual es razonable para un material conductor como el grafeno. Se puede observar además en estos gráficos que existen unos pequeños máximos que puede corresponder a algunas reacciones en sitios defectuosos del grafeno. En la figura 4.16 (b) se observa la respuesta en corriente de una muestra de dióxido de titanio sintetizado a 5 cm en la zona de descomposición sobre silicio. En oscuridad presenta una corriente muy cercana a cero, mientras que en presencia de luz esta presenta una corriente del orden de los 40  $\mu$ A para un potencial de 1.0 V, lo que corrobora que este es un material fotoactivo. Finalmente, en la figura 4.16 (c) se muestra la respuesta en corriente de los materiales juntos, es decir de una muestra de dióxido de titanio depositado sobre grafeno soportado a su vez sobre silicio con condiciones de preparación iguales a las de las muestras de las figuras 4.16 (a y b), y se puede observar que tanto en luz como oscuridad el material levanta una corriente del orden de los mA, con curvas muy similares en magnitud a la figura 4.16 (a), pero donde se notan menos los picos que habíamos atribuido a reacciones en la superficie del grafeno lo cual se debe a que ahora está cubierto por el TiO<sub>2</sub>. De estos últimos gráficos no se

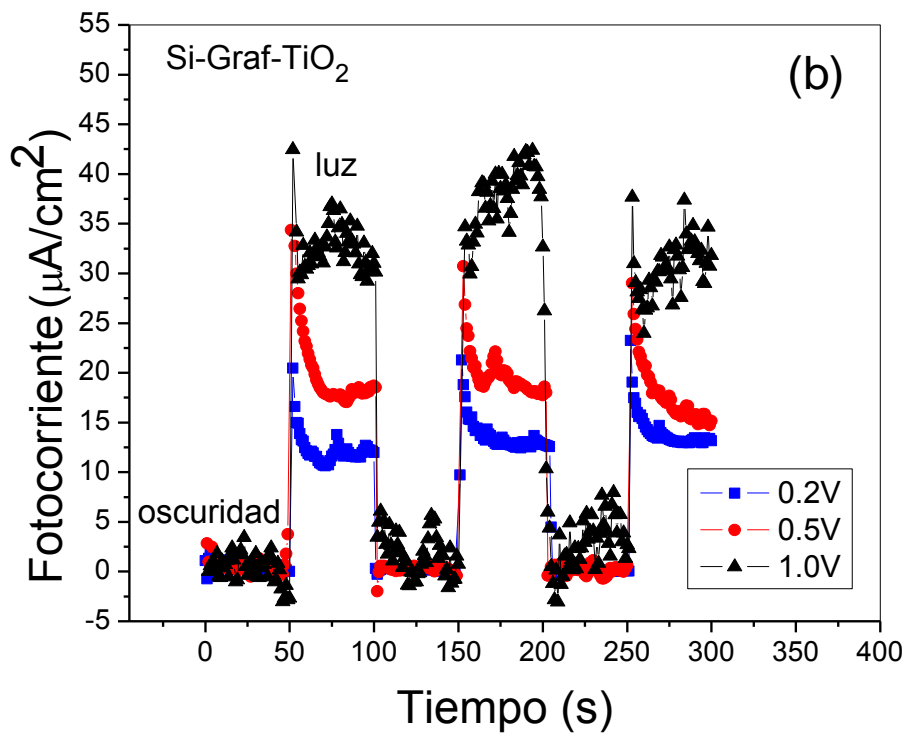
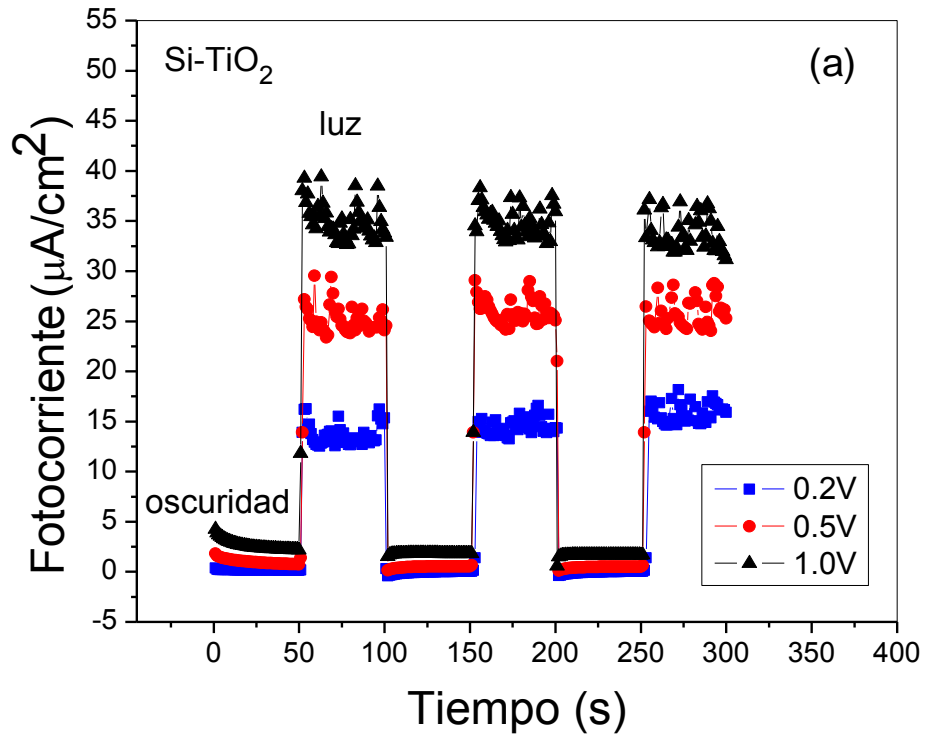
evidencia la función del  $\text{TiO}_2$  en la magnitud de la corriente debido a la gran respuesta en corriente que tiene el grafeno por sí solo.

Estas mediciones se realizaron en varias oportunidades, y los resultados obtenidos fueron prácticamente idénticos, por lo que se confirmó la reproducibilidad del sistema de medición y la estabilidad del sistema fabricado. Por otro lado, en esta ocasión las mediciones que se presentan son a partir de muestras de dióxido de titanio sintetizado a 5 cm en la zona de descomposición. Con respecto a lo anterior es necesario destacar que resultados similares se obtuvieron para muestras con dióxido de titanio sintetizado a 6 cm, tanto para las muestras de dióxido de titanio sobre silicio, como para el dióxido de titanio crecido sobre grafeno soportado en silicio.



**Figura 4.16.** Medidas de fotocorriente en funci3n del potencial aplicado en condiciones de luz y oscuridad.

Para comprender mejor los resultados anteriores, se realizaron cronoamperometrías para las mismas muestras de la figura 4.16, es decir, medidas de corriente en función del tiempo a un potencial fijo y aplicando ciclos de oscuridad y luz. En la figura 4.17 (a) se observan 3 cronoamperometrías a diferentes potenciales (0.2, 0.5 y 1.0 V) para una muestra de dióxido de titanio sobre silicio. Es apreciable que al aumentar el potencial aplicado esta responde con una corriente más elevada, en presencia de luz, mientras que en oscuridad está prácticamente no presenta corriente. Luego en la figura 4.17 (b) se presenta la respuesta en corriente para una muestra compuesta por dióxido de titanio depositado sobre grafeno soportado en silicio, pero en este gráfico se le restó la respuesta en corriente del grafeno, para poder apreciar la respuesta que da el dióxido de titanio en el sistema, ya que la respuesta del grafeno es mucho más alta. Luego de esto, al comparar la figura 4.17 (a) con (b) se puede notar la similitud entre ambas, las magnitudes son muy similares y el mayor ruido observado en el sistema con grafeno se debe a que la diferencia en respuesta bajo luz y oscuridad es muy menor a la corriente de fondo del grafeno puro. Finalmente, el aumento de corriente de las nanoestructuras híbridas en comparación con la respuesta del grafeno solo, es solo producto de la presencia de dióxido de titanio en el sistema. De lo anterior se deduce que la respuesta de la nanoestructura híbrida es prácticamente la suma de la respuesta de los materiales por separado y no producto de la sinergia de estos.



**Figura 4.17.** Medidas de fotocorriente en función del tiempo para distintas muestras al aplicarle diferentes potenciales.

## CONCLUSIONES

Mediante procesos adaptados de la literatura se logró obtener grafeno de pocas capas sobre láminas de cobre mediante la técnica deposición química en fase vapor. En un proceso posterior las hojas de grafeno pudieron ser transferidas exitosamente a chips de silicio tipo N como nuevo sustrato conductor, sin alterar en gran medida las propiedades de este material. Estas conclusiones fueron soportadas fundamentalmente por espectroscopía Raman y microscopía electrónica de barrido.

Además se sintetizó dióxido de titanio sobre chips de silicio, principalmente en su fase cristalina anatasa lo cual fue corroborado mediante espectroscopía Raman. Se obtuvieron muestras de distintos espesores de  $\text{TiO}_2$  en función de la posición relativa de las muestras en el aparato empleado para su preparación, lo cual fue evidenciado por la presencia de distintos colores presentes en cada muestra como resultado de un proceso de interferencia de luz. También se observó que un tratamiento térmico oxidativo no influyó notoriamente en las características estructurales del  $\text{TiO}_2$  debido principalmente a que este ya se encontraba en una fase cristalina estable a la temperatura del tratamiento.

El ensamblaje del material final se llevó a cabo de manera exitosa depositando capas de  $\text{TiO}_2$  sobre hojas de grafeno previamente transferidas a chips de silicio de manera de formar un material híbrido foto-electroactivo. La formación de este sistema fue corroborada con espectroscopía Raman en la cual se observaron las características de ambos materiales. Por otro lado, la espectroscopía de reflectancia total atenuada ART-FTIR reveló la presencia de los enlaces Ti-O-Ti sin diferencias apreciables en comparación con el  $\text{TiO}_2$  depositado en silicio. La espectroscopía de reflectancia difusa en el rango UV-visible de también revela que luego de ensamblar los materiales estos coexisten con las características de cada material por separado y donde se destaca principalmente la absorción del  $\text{TiO}_2$  entrando en la zona del ultravioleta. De esta manera, en primera instancia el sistema no presenta una disminución de band gap y su consecuente aumento en el rango de absorción del espectro electromagnético hacia el visible.

Finalmente al realizar las medidas de fotocorriente para evaluar la respuesta de los materiales individuales y del sistema híbrido, se obtuvo en primer lugar que el dióxido de titanio como material fotoactivo efectivamente presenta en presencia de luz una respuesta creciente en corriente casi lineal a medida que aumenta la diferencia de potencial, alcanzando un valor cercano a los 40  $\mu\text{A}$  para un potencial aplicado de 1.0 V, mientras que en oscuridad este semiconductor no presenta una respuesta significativa como es de esperar. En segundo lugar al analizar la respuesta en corriente de láminas de grafeno soportadas en silicio, se obtuvo que el grafeno de pocas capas presenta una respuesta casi lineal en corriente mucho más alta que la del dióxido de titanio, alcanzando un valor cercano a 3 mA para una diferencia potencial de 1.0 V versus nuestro electrodo de referencia, fenómeno que se observa en presencia y ausencia de luz. Luego al realizar el mismo barrido de voltaje en los sistemas híbridos, estos presentan una respuesta en corriente del orden de los mA muy similar a la corriente que presentan las muestras de grafeno puro sobre silicio, por lo que no se apreció el efecto del  $\text{TiO}_2$  en este experimento. Para ver el efecto del  $\text{TiO}_2$  en el sistema híbrido se realizaron medidas de corriente a potencial constante introduciendo ciclos de oscuridad y luz, lo cual también se hizo para  $\text{TiO}_2$  puro sobre silicio y luego de restar la corriente de fondo del grafeno, la fotocorriente resulta ser equivalente para ambos sistemas, es decir, que el sistema compuesto presenta una fotorrespuesta muy similar a la de los materiales por separado.

Recientemente se logró sintetizar grafeno de pocas capas con buenas propiedades eléctricas demostradas con los resultados en las medidas de fotocorriente. Sin embargo, como el grafeno no es un material fotoactivo y a su vez es tan buen conductor que no se logró detectar un efecto sinérgico con el material fotoactivo, al menos con el tipo de mediciones efectuadas y en términos de las propiedades específicas de los materiales sintetizados en este trabajo. Sin embargo pensamos que el hecho de que la corriente de fondo del grafeno sea tan alta podría implicar que los electrones fotogenerados sean drenados más rápidamente y que el no observar una fotocorriente más alta no necesariamente implica no tener una mejor eficiencia en la conversión de la molécula de agua por

lo que quedarían pendiente otros experimentos más adecuados para comprobar o descartar dichas afirmaciones. Con respecto a la hipótesis presentada, esta fue parcialmente comprobada ya que el ensamble de los materiales funcionó como un sistema fotocatalizador que al menos presentó el comportamiento aditivo de los materiales por separado sin embargo las mejoras en la eficiencia no fueron comprobadas lo cual no es aún refutable ya que puede que las mediciones empleadas no sean las adecuadas. Por otro lado es posible que bajo condiciones diferentes, estos mismos materiales puedan lograr una sinergia y mejoren los resultados de eficiencia reportados en la literatura. En este sentido, los resultados presentados en esta investigación pueden contribuir a otras investigaciones en este mismo sentido e incluso en otros. Aun queda mucho por estudiar sobre las particulares propiedades del grafeno y como este, puede ser útil en muchas áreas de estudio incluyendo la búsqueda de nuevas energías limpias. Mientras que el dióxido de titanio ya es sabido que posee excelentes propiedades semiconductoras y sus ventajas lo siguen manteniendo como una de las mejores propuestas para el desarrollo de sistemas fotocatalíticos.

## REFERENCIAS

- [1] B. Parida, S. Iniyar, R. Goic, "A review of solar photovoltaic technologies", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 1625 (2011).
- [2] A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode" *Nature*, 238, 37 (1972).
- [3] T. Kawai, T. Sakata, "Hydrogen evolution from water using solid carbon and light energy", *Nature*, 282, 283 (1979).
- [4] P. Millet, S. Grigoriev, "Water Electrolysis Technologies", *Renewable Hydrogen Technologies*, 2, 19 (2013).
- [5] A. Fujishima, X. Zhanga, D. A. Trykb, "Heterogeneous photocatalysis: Fromwater photolysis to applications in environmental cleanup", *International Journal of Hydrogen Energy* 32, 2664 (2007).
- [6] Y. Yang, E. Liu, H. Dai, L. Kang, H. Wu, J. Fan, X. Hu, H. Liu, "Photocatalytic activity of Ag-TiO<sub>2</sub>-graphene ternary nanocomposites and application in hydrogen evolution by water splitting" *International journal of hydrogen energy*, 39, 766 (2014).
- [7] B. Zhou, M. Schulz, H.Y. Lin, S. I. Shah, J. Qu, C.P. Huang, "Photoelectrochemical generation of hydrogen over carbon-doped TiO<sub>2</sub> photoanode", *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 41 (2009).
- [8] K. S. Novoselov, V. I. Fal'ko, L. Colombo, P. R. Gellert, M. G. Schwab, K. Kim, "A roadmap for graphene", *Nature*, 490, 192 (2012).
- [9] A. A. Ismail, D. W. Bahnemann, "Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 128, 85 (2014).

- [10] T. Sakata, T. Tawai, "Photosynthesis and Photocatalysis with semiconductor powders", *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, 10, 332, (1983).
- [11] A. Kudo, "Photocatalysis and solar hydrogen production", *Pure and Applied Chemistry* 79, 1917 (2007).
- [12] T. Watanabe, A. Fujishima, K. Honda, "Photoelectrolysis of water and sensitization of semiconductors", *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, 10, 359, (1983).
- [13] K. Maeda, K. Domen, "New Non-Oxide Photocatalysts Designed for Overall Water Splitting under Visible Light", *J. Phys. Chem.* 111, 7851 (2007).
- [14] M. Hussain, R. Ceccarelli, D.L. Marchisio, D. Fino, N. Russo, F. Geobaldo, "Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO<sub>2</sub> nanoparticles" *Chemical Engineering Journal*, 157, 45 (2010).
- [15] U. Diebold "the surface science of titanium dioxide" *Surface Science Reports*, 48, 53 (2003).
- [16] D. Hanaor, C. Sorrell, "Review of the anatase to rutile phase transformation", *Journal of Materials Science*, 46, 855 (2011).
- [17] B. Zhou, M. Schulz, H. Lin, S. IsmatShah, J. Qu, C. Huang, "Photoelectrochemical generation of hydrogen over carbon-doped TiO<sub>2</sub> photoanode", *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 41 (2009).
- [18] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumura, "Preparation of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light", *Applied Catalysis A: General*, 265, 115 (2004).
- [19] M. Kitano, M. Hara, "Heterogeneous photocatalytic cleavage of water", *Journal of Materials Chemistry*, 20, 627 (2010).

- [20] L. Li, L. Wang, T. Hu, W. Zhang, X. Zhang, X. Chen, "Preparation of highly photocatalytic active CdS/TiO<sub>2</sub> nanocomposites by combining chemical bath deposition and microwave-assisted hydrothermal synthesis" *Journal of Solid State Chemistry*, 218, 81 (2014).
- [21] S. Hevia, P. Himm, A. Cortes, V. Núñez, C. Contreras, J. Vera, R. Segura, "Selective growth of palladium and titanium dioxide nanostructures inside carbon nanotube membranes", *Nano Express*, 7, 342 (2012).
- [22] H. Pierson, "Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD)", Second Edition, 36 (1999).
- [23] C. Hu, F. Chen, T. Lu, C. Lian, S. Zheng, Q. Hu, S. Duo, R. Zhang "Water-phase strategy for synthesis of TiO<sub>2</sub>-graphene composites with tunable structure for high performance photocatalysts" *Applied Surface Science*, 317, 648 (2014).
- [24] R. Smith, T. Ma. N. Hoilien, L. Tsung, M. Bevan, L. Colombo, J. Roberts, S. Campbell, W. Gladfelter, "Chemical vapour deposition of the oxides of titanium, zirconium and hafnium for use as high-k materials in microelectronic devices a carbon-free precursor for the synthesis of hafnium dioxide", *Adv. Mater. Opt. Electron.*, 10, 105 (2000).
- [25] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. Dubonos, I. Grigorieva, A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science*, 306, 666 (2004).
- [26] P. First, W. A. de Heer, T. Seyller, C. Berger, J. Stroscio, J. Moon, "Epitaxial Graphenes on Silicon Carbide", *MRS Bulletin*, 35, 296 (2010).
- [27] S. Stankovich, D. Dikin, R. Piner, K. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. Nguyen, R. Ruoff, "Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide", *Carbon*, 45, 1558 (2007).

- [28] M. Qi, Z. Ren, Y. Jiao, Y. Zhou, X. Xu, W. Li, J. Li, X. Zheng, J. Bai, "Hydrogen Kinetics on Scalable Graphene Growth by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition with Acetylene", *J. Phys. Chem. C*, 117, 14348 (2013).
- [29] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", *Science*, 324, 1312 (2009).
- [30] I. Vlassiuk, M. Regmi, P. Fulvio, S. Dai, P. Datskos, G. Eres, S. Smirnov, "Role of Hydrogen in Chemical Vapor Deposition Growth of Large Single-Crystal Graphene", *ACS Nano*, 5, 6069 (2011).
- [31] W. Zhang, P. Wu, Z. Li, J. Yang, "First-Principles Thermodynamics of Graphene Growth on Cu Surfaces", *J. Phys. Chem.*, 115, 17782 (2011).
- [32] W. Song, C. Jeon, S. Y. Kim, Y. Kim, S. H. Kim, S. Lee, D. S. Jung, M. W. Jung, K. An, C. Park, "Two selective growth modes for graphene on a Cu substrate using thermal chemical vapor deposition", *Carbon*, 68, 87 (2014).
- [33] S. Hevia, P. Himm, A. Cortes, V. Núñez, C. Contreras, J. Vera, R. Segura, "Selective growth of palladium and titanium dioxide nanostructures inside carbon nanotube membranes", *Nano Express*, 7, 342 (2012).
- [34] B. Wang, Q. Sun, S. Liu, Y. Li, "Synergetic catalysis of CuO and graphene additives on TiO<sub>2</sub> for photocatalytic water splitting", *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 7232 (2013).
- [35] E. Lee, J. Hong, H. Kang, J. Jang, "Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanorod-decorated graphene sheets and their highly efficient photocatalytic activities under visible-light irradiation", *Journal of Hazardous Materials*, 219, 13 (2012).

- [36] X. Zhang, Y. Sun, X. Cui, Z. Jiang, "A green and facile synthesis of TiO<sub>2</sub>/graphenenanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution", *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 811 (2012).
- [37] J. W. Suk, A. Kitt, C. W. Magnuson, Y. Hao, S. Ahmed, J. An, A. K. Swan, B. B. Goldberg, R. S. Ruoff, "Transfer of CVD-Grown Monolayer Graphene onto Arbitrary Substrates" *ACSnano*, 5, 6916 (2011).
- [38] S. Hevia, P. Homm, A. Cortes, V. Núñez, C. Contreras, J. Vera, R. Segura, "Selective growth of palladium and titanium dioxide nanostructures inside carbon nanotube membranes" *Nanoscale Research Letters*, 7, 342 (2012).
- [39] I. Childres, L. A. Jauregui, W. Park, H. Cao, Y. P. Chen," RAMAN SPECTROSCOPY OF GRAPHENE AND RELATED MATERIALS", *Developments in photon and materials research*, 9, (2013).
- [40] H. Chulchoi, Y. Jung, S- Kim, "Characterization of Raman Spectra of Size-Selected TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Two-Dimensional Correlation Spectroscopy", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 25, 426 (2004).
- [41] F. Hardcastle, "Raman Spectroscopy of Titania (TiO<sub>2</sub>) Nanotubular Water-Splitting Catalysts", *Journal of the Arkansas Academy of Science*, 65, 43 (2011).
- [42] Ratnawati, J. Gunlazuardi, E. Dewi, Slamet, "Effect of NaBF<sub>4</sub> addition on the anodic synthesis of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays photocatalyst for production of hydrogen from glycerolewater solution", *International journal of hydrogen energy*, 38, 16927 (2014).
- [43] P. Borowicz, M. Latek, W. Rzodkiewicz, A. Laszcz, A. Czerwinski, J. Ratajczak, "Deep-ultraviolet Raman investigation of silicon oxide: thin film on silicon substrate versus bulk material", *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*, 3, 1 (2012).

[44] J. Moon, M. Kemell, B. Park, A. Suominen, E. Meakilea, R. Punkkinen, H. Hedman, H. Kim, L. Lassila, A. Tuominen, “The correlation between the interference colour and growth procedure of anodic titanium dioxide nanotube arrays”, *Color. Technol.*, 130, 1 (2013).