



FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

SÍNTESIS DE GRAFENO 3D
Caracterización y Aplicaciones en
Detección y Fotocatálisis

Ing. María Mercedes Messina

Director: Dr. Francisco Javier Ibañez
Codirectora: Dra. P. Cecilia dos Santos Claro

2020

El presente trabajo de Tesis Doctoral se llevó a cabo en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) perteneciente a la Universidad Nacional de La Plata (UNLP), bajo la dirección del Dr. Francisco Javier Ibañez, y en YPF-Tecnología S.A. (Y-TEC), bajo la codirección de la Dra. Paula Cecilia dos Santos Claro.

El mismo se presenta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ingeniería de la UNLP para acceder al título de Doctor en Ingeniería (Área Materiales).

Miembros del Jurado:

Dr. Galo Soler Illia.

Dra. Gabriela Lacconi.

Dra. Mónica Gonzalez.

La Plata (Argentina), 2020.

Ing. María Mercedes Messina

e-mail: mmessina@inifta.unlp.edu.ar

maria.m.messina@ypftecnologia.com

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento y reconocimiento a todos aquellos que, a través de su apoyo y colaboración propiciaron la concreción de este trabajo. En especial a las siguientes personas e instituciones:

A mi director, Francisco, por brindarme la posibilidad de ingresar al mundo de la nanotecnología, por compartir sus conocimientos, por orientarme para enfrentar los desafíos cotidianos y por generar el incentivo para transitar este camino y alcanzar la meta.

A mi codirectora, Cecilia, por ser guía y pilar indispensable en estos años, tanto por su calidad académica, como humana. Por su apoyo incondicional y su permanente estímulo, durante este recorrido.

A mis compañeros de INIFTA:

A Celeste, por ayudarme y entrenarme en mis primeras síntesis de grafeno.

A Santiago y David, por los enriquecedores debates y los mates compartidos.

A Laura, amiga y vecina de laboratorio por las charlas sinceras y alegres, que permiten hacer más grato el día a día.

Al gran grupo profesional y humano que encontré en Y-TEC, que desde el primer momento me ayudaron en todo lo que necesité:

A Fabio, por sus explicaciones y enseñanzas sobre la física de los materiales y por su soporte para alcanzar el logro de mis objetivos.

A Marcos, por estar siempre, por compartir sus ideas y experiencia sobre distintos tipos de síntesis y por impulsar mis avances.

A Remigio, por brindarme sus conocimientos respecto a la microscopia Raman, por estimular mis progresos, por su generosidad y confianza.

A Joaquín, Melina, Leandro, Jorge A, Lucia, Mark, Jorge T, Lucas, Alejandra, Pablo, Gabriel, Juan, Walter, Albert, Nicolás por la cooperación, la solidaridad y la calidez.

Quiero agradecer especialmente a CONICET- YTEC, organismos que fueron fundamentales para el desarrollo de esta tesis, por la cofinanciación que hizo posible la consolidación de este trabajo de investigación, y la participación en distintas conferencias y congresos. Así mismo, mi agradecimiento se extiende a las instituciones INIFTA e Y-TEC por facilitarme un lugar de trabajo, acceso a los laboratorios y equipos, y por darme la magnífica oportunidad de aprender de expertos, permitiendo mi evolución profesional y la materialización de esta tesis doctoral.

A mi familia y amigas-os por su constante presencia:

A mis amigas de siempre por su apoyo y amistad a la distancia.

A mi hermano, Guillermo, y a mis sobrinos-as Guada, Mateo, Julián y Bautista por todo su cariño.

A mi compañero, Sebastián, por ser incondicional, por escucharme y acompañarme en todo momento.

A mis papas, Graciela y Jorge, por ser el puntal fundamental donde encuentro comprensión y sostén. Por formarme como persona, por alentarme en mis elecciones y por su enorme afecto.

RESUMEN

El Grafeno es un nanomaterial bidimensional que puede consistir en una sola capa de átomos de carbono, es decir: de espesor tan delgado como un átomo de carbono. En el laboratorio se obtuvo por el método de depósito químico de vapores (CVD) el cual permite tener un control sobre el crecimiento de una o más capas dependiendo de los parámetros de síntesis.

Desde su descubrimiento en 2004 y posterior premio Nobel en el 2010 este nanomaterial bidimensional ha generado grandes expectativas en áreas de ciencia básica y aplicada. Sus usos se han extendido en forma exponencial abarcando la electrónica, la química analítica, el monitoreo ambiental, las energías renovables y su almacenamiento, sensores, etc.

En objetivo de la presente Tesis es proponer el uso de grafeno como eslabón fundamental que combinado con nanopartículas metálicas (Au y Ag) y semiconductoras (TiO_2 y ZnO) conformen "heteroestructuras" que actúen en forma sinérgica frente a la caracterización de estructuras complejas de grafeno (grafeno 3D), a la detección y degradación de analitos de interés ambiental como así también, crear fotoánodos inteligentes que eficientemente conviertan luz en electrones.

En principio las heteroestructuras se construyeron combinando Grafeno 3D con NPs metálicas para detección de contaminantes por sensado molecular, *graphene-enhanced Raman Scattering* (GERS) y *surface-enhanced Raman scattering* (SERS). La primera técnica consiste en monitorear la presencia del analito a través de los cambios que éste produce en las bandas de Raman características del grafeno una vez adsorbido. Las otras dos técnicas consisten en una exaltación de la señal de Raman del analito de interés por la presencia misma de grafeno y NPs metálicas. El diseño de la segunda heteroestructura consiste en la combinación de Grafeno 3D con NPs semiconductoras para detección y conversión fotocatalítica de analitos contaminantes, tanto en superficie como en solución. La sinergia lograda en estos desarrollos tiene sustento en que, una vez iluminada la heteroestructura, las NPs semiconductoras separen la carga mientras que el grafeno transporte

eficientemente los electrones generados previniendo así la recombinación electrón-hueco. Por último, se sintetizaron heteroestructuras compuestas por NPs de Carbono y grafeno que combinadas con NPs semiconductoras permitieran un diseño eficiente en la aplicación como fotoánodos. Las heteroestructuras de NPs de grafeno-semiconductores y NPs de carbono-semiconductores generaron incremento en la respuesta de los fotoánodos en el espectro ultravioleta y el visible, respectivamente.

OBJETIVO GENERAL

Síntesis de nanomateriales a base de carbono, Grafeno (G) sobre estructuras tridimensionales (3D) de Ni por el método de *Chemical Vapor Deposition* (CVD) y NPs de carbono y grafeno, que combinados con NPs metálicas o semiconductoras puedan emplearse eficazmente en sensado y detección ultrasensible (*Graphene Enhanced Raman Scattering*, GERS, y *Surface Enhanced Raman scattering*, SERS), conversión fotocatalítica de analitos contaminantes y diseño de fotoánodos eficientes.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntesis de grafeno por *Chemical Vapor Deposition* (CVD) sobre estructuras tridimensionales (3D) de Ni (G-3D).
- Síntesis de NPs de carbono por dos métodos: *top-down* (*Graphene dots*, GDs), a partir de exfoliación electroquímica de G-3D, y *bottom-up* (*Carbon dots*, CDs), por polimerización y carbonización.
- Caracterización de los nanomateriales a base de carbono por diversas técnicas: espectroscopía UV-VIS de Reflectancia Difusa, Microscopía Raman, SEM, TEM, EDS, DLS, XPS, estudios fotoelectroquímicos.
- Diseño de plataformas híbridas funcionales:
 - a. Plataforma de Grafeno 3D para la detección de analitos por sensado molecular y GERS. Decoración de la plataforma con NPs metálicas (Au y Ag) para la detección ultrasensible de contaminantes mediante exaltación de señal por SERS.
 - b. Combinación de Grafeno 3D con NPs semiconductoras (ZnO), para detección y conversión fotocatalítica de analitos contaminantes tanto en superficie como en solución.
 - c. Combinación de NPs de Carbono y grafeno con NPs semiconductoras (TiO₂) para diseñar fotoánodos eficientes.

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1: Introducción	20
1.1. Grafeno.....	20
1.2. El carbono- hibridación.....	21
1.3. Estructura de los materiales gráfiticos.....	22
1.4. Estructura electrónica del grafeno.....	24
1.5. Propiedades del grafeno.....	30
1.6. Métodos de obtención de grafeno.....	31
1.7. Síntesis de grafeno por CVD.....	32
1.8. Fotocatálisis heterogénea.....	38
CAPÍTULO 2: Métodos de caracterización	41
2.1. Microscopía Confocal Raman.....	41
2.1.1. Raman en grafeno.....	46
2.1.2. Raman en grafeno crecido sobre Ni.....	54
2.2. Espectroscopía Raman intensificada por superficie (SERS).....	57
2.3. Espectroscopía UV-vis.....	60
2.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	64
2.5. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	69
2.6. Espectroscopía de fotoelectrones generados por Rayos X (XPS).....	70
2.7. Potencial Zeta.....	71
CAPÍTULO 3: G-3D para adsorción, sensado y detección de contaminantes (SERS)	74
3.1. Introducción.....	74
3.2. Sección Experimental.....	77
3.2.1. Reactivos.....	77
3.2.2. Síntesis de grafeno por Depósito Químico de Vapores (CVD).....	77
3.2.3. Síntesis de NPs de Au recubiertas con ToABr.....	80
3.2.4. Formación de heterojunciones.....	81
3.2.5. Caracterización.....	81

3.2.6. Preparación de las plataformas activas en Raman.....	82
3.2.7. Experimentos SERS.....	82
3.3. Resultados y Discusión.....	83
3.3.1. Caracterización de grafeno crecido sobre espuma de Ni.....	83
3.3.2. Apilamiento rotado versus AB.....	88
3.3.3. Sensado molecular.....	91
3.3.4. Adsorción de analitos.....	96
3.3.5. Intercambio galvánico de iones Ag^+ y dopaje metálico.....	98
3.3.6. Plataforma SERS: detección de MB y Thiram.....	103
3.3.7. Rol del grafeno en la plataforma SERS.....	111
3.4. Conclusiones.....	113
CAPÍTULO 4: Espumas de grafeno (tridimensional) decoradas con NPs de ZnO empleadas para detección y fotocátalisis.....	114
4.1. Introducción.....	114
4.2. Sección experimental.....	116
4.3. Resultados y discusión.....	119
4.3.1. Construcción de la estructura híbrida.....	119
4.3.2. Caracterización por SEM y EDS.....	121
4.3.3. Caracterización por Microscopía Raman.....	124
4.3.4. Caracterización UV-vis por espectroscopía de Reflectancia Difusa.....	129
4.3.5. Caracterización por XPS.....	131
4.3.6. Caracterización electroquímica de los fotoánodos.....	133
4.3.7. Detección y tratamiento en superficie (“ <i>Sense and Shoot</i> ”).....	137
4.3.8. Fotocatálisis de MB en fase líquida.....	143
4.4. Conclusiones.....	145
CAPÍTULO 5: Fotoánodos eficientes diseñados con nanopartículas de carbono y grafeno.....	146
5.1. Introducción.....	146
5.2. Sección experimental.....	156
5.3. Resultados y discusión.....	163
5.3.1. Caracterización de los films de TiO_2 por SEM.....	163

5.3.2. Mecanismo de síntesis de las NPs de carbono: CDs (“ <i>bottom-up</i> ”) y GDs (“ <i>top-down</i> ”).....	163
5.3.3. Caracterización por UV-vis de la dispersión de NPs de carbono.....	166
5.3.4. Caracterización UV-vis por Espectroscopía de Reflectancia Difusa.....	168
5.3.5. Caracterización por TEM de las NPs de carbono.....	173
5.3.6. Medición del Potencial Zeta de los CDs.....	175
5.3.7. Evaluación fotoelectroquímica de los electrodos híbridos compuestos por NPs de carbono (CDs/GDs) y TiO ₂	176
5.4. Conclusiones.....	190
CAPÍTULO 6: Conclusiones y perspectivas.....	192
Abreviaturas, siglas y acrónimos.....	199
Trabajos presentados.....	201
Publicaciones.....	201
Bibliografía.....	203

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Materiales de carbono con estructura sp^2 , (a) grafeno monocapa, (b) grafito (c) nanotubo de carbono (d) fullereno (adaptado de Castro Neto <i>et al.</i> , 2006a)	20
Figura 2. Esquema que muestra las configuraciones electrónicas del Carbono: *Estado fundamental *Estado excitado *Hibridación sp^3 *Hibridación sp^2 , *Hibridación sp (adaptado de Torres <i>et al.</i> , 2014)	22
Figura 3. Esquema representativo de grafeno bicapa con diferentes apilamientos: AB o Bernal vs. Turbostático, (adaptado de Garlow <i>et al.</i> , 2016).....	24
Figura 4. (A) Celda unitaria (B) Zona Brillouin del grafeno monocapa. Los vectores a_1 y a_2 son los vectores unitarios del espacio real, mientras que, b_1 y b_2 son los vectores de la red recíproca. El triángulo verde punteado en la figura B, conecta los puntos de alta simetría Γ , K y M (adaptado de Castro Neto <i>et al.</i> , 2009)	25
Figura 5. Gráfico que muestra las relaciones de energía de dispersión E_k vs k , a lo largo de la dirección de alta simetría para las bandas σ y π de grafeno monocapa. La línea punteada corresponde a la Energía de Fermi (E_f), (adaptado del libro "Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems", 1 ed., Wiley, 2011, pag.34).....	26
Figura 6. Orbital atómico p_z . En el sector superior de la figura se observa la función de onda de cada átomo. Adaptado de "Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems", 1 ed., Wiley, 2011.....	27
Figura 7. Relación de dispersión (E_k vs k) y ampliación de las bandas de energía (π y π^*) cerca del punto de Dirac, K (adaptado de Castro Neto <i>et al.</i> , 2009).....	29
Figura 8. Solubilidad del carbono en Ni. La zona sombreada en gris muestra el rango de concentración/temperatura donde el grafeno está en equilibrio sobre la superficie del Ni (adaptado de Baraton <i>et al.</i> , 2011)	35
Figura 9. Esquema que muestra los pasos involucrados en la formación de grafeno sobre Ni (adaptado de Seah <i>et al.</i> , 2013). Reacciones involucradas en el crecimiento de grafeno sobre Ni (adaptado de Losurdo <i>et al.</i> , 2011).....	37
Figura 10. Esquema que exhibe el mecanismo de fotocatalisis sobre un semiconductor (SC).....	38
Figura 11. Diagrama de Jablonski simplificado, mostrando las dispersiones Rayleigh y Raman, resonante y no resonante.....	42
Figura 12. Espectro Raman que muestra las dispersiones Rayleigh (0 cm^{-1}), Stokes (picos a frecuencias positivas) y anti-Stokes (picos a frecuencias negativas), adaptado del libro "Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems", 1 ed., Wiley, 2011, pag.83.....	45
Figura 13. Gráfico que muestra las relaciones de dispersión de fonones, $\omega(q)$ vs. q , para grafeno monocapa (izquierda) y esquema que exhibe los modos vibracionales relevantes en los puntos de alta simetría (derecha). En rojo se	

marcaron los fonones (en el punto Γ) vinculados con la banda G y en azul (en el punto K), los vinculados con las bandas D y 2D. Adaptado de “Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems”, 1 ed., Wiley, 2011, pag.53 y de Ge. G. Samsonidze *et al.*,2007).....47

Figura 14. Comparación de los espectros Raman para grafito y grafeno monocapa, obtenidos empleando un láser de 514 nm (adaptado de Ferrari *et al.*, 2006).....48

Figura 15. (A) Estructura de bandas, que muestra E_k vs. k en la zona linealmente dependiente (en el punto K del grafeno). (B) En la figura se muestran los modos de vibración correspondientes a los fonones iLO e iTO en el punto Γ , que dan origen a la banda G y la frecuencia de vibración del fonón que sale del gráfico de dispersión.....49

Figura 16. (A) Estructura de bandas, que muestra E_k vs. k en la zona linealmente dependiente (puntos K y K' del grafeno). (B) En la figura se muestra el modo de vibración correspondiente al fonón iTO en el punto K. La banda 2D tiene se origen en la emisión de dos fonones (q y $-q$). Se observa que al multiplicar por dos la frecuencia que sale del gráfico de dispersión, se obtiene la frecuencia característica de la banda 2D (alrededor de 2700 cm^{-1}).....51

Figura 17. (A) Estructura de bandas, que muestra E_k vs. k en la zona linealmente dependiente (puntos K y K' del grafeno) para los procesos de dispersión “intervalley” asociado con la banda D (A) e “intravalley” asociado con la banda D' (B).....53

Figura 18. Espectros Raman obtenidos para grafeno crecido sobre Ni (111) por CVD (adaptado de Zhang *et al.*, 2010)54

Figura 19. (A) Estructura de bandas electrónicas de grafeno sobre Ni (111). Se observa que surge una energía prohibida (E_g) en el punto K, (las bandas π y π^* ya no se tocan en el punto K). (B) Espectro de fonones para grafeno sobre Ni (111). Las líneas sólidas representan valores calculados mediante simulaciones mientras que los puntos representan resultados experimentales. Ambas figuras fueron extraídas del trabajo de Dahal *et al.*, 2014.....56

Figura 20. Esquema que representa las transiciones de energía: directa (A) e indirecta (B). Adaptado de “Handbook of Photovoltaic Science and Engineering”, Antonio Luque *et al.*, 2003.....62

Figura 21. Esquema que muestra el proceso de generación del fotón de rayos X característico. Adaptado de “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 4^{ta} edición”, Goldstein *et al.*.....67

Figura 22. Fotografías mostrando el panel de gases (A) y el horno tubular (B) empleados en la síntesis de grafeno por CVD.....78

Figura 23. Curva de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) versus Tiempo (minutos) correspondiente a la síntesis de grafeno por CVD sobre una espuma de Ni. En la curva se resaltan los pasos involucrados en el crecimiento de grafeno. A la derecha de la figura se pueden observar dos fotografías que muestran la espuma de Ni antes y después del crecimiento de grafeno.....80

Figura 24. Espectros Raman representativos adquiridos de cinco áreas distintas, de la misma espuma de Ni, luego del crecimiento de grafeno (A). Imágenes ópticas antes (B) y después (C) del crecimiento de grafeno. Los puntos representan las diferentes zonas evaluadas. Imagen SEM tomada de la misma muestra luego del crecimiento de grafeno (D). Las flechas verdes indican dos regiones con diferente contenido de Carbono mostrando que los puntos más oscuros (etiquetados como “1”) contienen más C que los puntos más claros (etiquetados como “2”), como se indica en el gráfico de barras a la derecha de la imagen.....85

Figura 25. Gráfico que muestra la Relación de intensidades (I_{2D}/I_G) vs. el ancho a la mitad de la altura máxima (FWHM) para la banda 2D evaluada en 23 áreas distintas de la muestra de grafeno crecido sobre Ni, junto con la indicación del tipo de apilamiento al que corresponden. A la derecha de la figura se muestran ampliaciones de los espectros Raman representativos de cada tipo de apilamiento.....88

Figura 26. Espectros Raman correspondientes a grafeno multicapa tipo rotado, con distintos ángulos de rotación. Ambos espectros muestran, además, una ampliación de los modos “in-plane” característicos de este tipo de apilamiento. La figura A corresponde al tipo rotado-L, mientras que, la figura B corresponde al tipo rotado-H.....90

Figura 27. Espectro Raman correspondiente a grafeno multicapa con apilamiento AB. En el inset de la figura se muestra el modo “out of plane”, localizado en 1753 cm^{-1} , que es característico de la configuración AB.....91

Figura 28. Gráfico que muestra la relación de intensidad (I_{2D}/I_G) vs. FWHM para la banda 2D tomada de 5 zonas diferentes de la muestra de grafeno que presentan apilamiento tipo rotado-H, antes y después de la adición de $[MB] = 1.0 \times 10^{-6}\text{ M}$. En el inset de la figura se puede observar la imagen óptica que muestra las zonas que fueron evaluadas.....92

Figura 29. Espectros Raman representativos de grafeno rotado (A) y con apilamiento AB (B) antes y después de la adsorción de bajas concentraciones de MB. El experimento fue realizado en las mismas zonas antes y después del agregado, gota a gota, de $100\ \mu\text{l}$ de una solución $1.0 \times 10^{-6}\text{ M}$ de MB. Las mediciones de Raman fueron realizadas empleando un láser verde de 532 nm , un slit circular ($d = 100\ \mu\text{m}$), e intensidad de laser de 50% . Hay que destacar que todos los espectros fueron evaluados en las mismas zonas (empleando los mismos parámetros) antes y después de la adición de MB. La configuración AB exhibe poca sensibilidad para el sentido de MB.....95

Figura 30. Esquema que representa la adsorción del líquido iónico (IL, PIL3) sobre la plataforma GNif (A). Espectros Raman adquiridos sobre la plataforma GNif (antes y después de la adsorción de IL, y luego de su remoción con tolueno) comparados con un espectro de PIL3 puro depositado sobre un portaobjeto de vidrio.....97

Figura 31. Espectros Raman de grafeno sobre Ni con apilamiento rotado-H antes (negro) y después (rojo) del intercambio galvánico con Ag (A). El inset de la figura corresponde a una ampliación exhibiendo los modos “in-plane” y las nuevas bandas surgidas del crecimiento de las NPs de Ag sobre la superficie. Imágenes ópticas (D y E) e imágenes SEM (B, C, F y G) del grafeno crecido

sobre Ni antes y después del intercambio galvánico con iones Ag^+ durante 5 min.....98

Figura 32. Imágenes SEM de la plataforma GNif con NPs de Au adsorbidas, mostrando un depósito uniforme de NPs sobre toda la superficie..... 100

Figura 33. Espectros Raman representativos de grafeno crecido sobre Ni, con NPs de Au adsorbidas y luego del intercambio galvánico con Ag (A). Gráfico de FWHM vs. desplazamiento Raman de la banda 2D evaluados para las tres plataformas indicadas (B).....101

Figura 34. Espectro de reflectancia difusa UV - Vis para las plataformas Nif, GNif, Ag intercambiada y Au adsorbido. La presencia de grafeno lleva a un incremento en la absorbancia en el rango visible comparada con la espuma de Ni desnuda. La incorporación de Au y Ag parece no cambiar notablemente la absorbancia. Los espectros se presentan desplazados por mayor claridad...102

Figura 35. Espectro Raman de las plataformas Nif, GNif, Au adsorbido y Ag intercambiada, luego de la inmersión en una solución 1.7×10^{-5} M de MB. Las líneas punteadas en la figura corresponden a las bandas Raman provenientes del MB. Los espectros se presentan desplazados por mayor claridad.....103

Figura 36. Espectro Raman de la plataforma intercambiada con Ag medida luego de la inmersión en varias concentraciones de MB desde 10^{-5} a 10^{-9} M comparada con la señal Raman proveniente del analito sólido (A). Intensidad SERS vs. concentración de MB (B) e Intensidad SERS vs. logaritmo de la concentración de MB (C) para los picos localizados a 1396 cm^{-1} y 1626 cm^{-1}104

Figura 37. Espectros Raman obtenidos luego de realizar la inmersión de la plataforma GNif, expuesta a diferentes tiempos de intercambio galvánico 1, 2 y 5 min (tiempo óptimo), en una solución de MB de concentración 1.7×10^{-9} M105

Figura 38. Espectro Raman obtenido luego de la inmersión de la plataforma GNif con Ag intercambiada, durante 5 minutos, en una solución de 1.7×10^{-5} M de MB. Todos los espectros fueron adquiridos de diferentes zonas de la misma plataforma. La mayor exaltación se obtiene cuando el láser Raman incide sobre un aglomerado de Ag.....106

Figura 39. Espectro Raman para la plataforma GNif-Ag intercambiada luego de la inmersión en tres soluciones de thiram de distinta concentración (10^{-5} , 10^{-7} , y 10^{-9} M) comparado con la señal Raman del analito sólido. Se comparó la respuesta empleando dos longitudes de onda distintas, laser verde (A) y laser rojo (B). Intensidad SERS vs. concentración logarítmica de thiram para el pico localizado a 1386 cm^{-1} (C).....110

Figura 40. Espectros Raman de las plataformas Nif y GNif intercambiadas con Ag, utilizando 100 % de intensidad de laser (A). Espectros Raman de ambas plataformas luego de sumergirlas en una solución de MB de concentración 1×10^{-9} M, con 50 % de intensidad de laser (B). Imágenes ópticas y de SEM de ambas plataformas (C, D). La plataforma con grafeno desarrolló mejor exaltación SERS, pudiéndose observar las bandas de MB ubicadas a 446, 1396 y 1626 cm^{-1} (marcadas con asteriscos)112

- Figura 41.** El esquema muestra todos los pasos involucrados en la síntesis de la estructura híbrida Gf-ZnO400 partiendo de grafeno crecido (por CVD) sobre una espuma de Ni.....120
- Figura 42.** Imagen SEM del área transversal de la espuma tomada luego de sumergir la plataforma GNif en la solución de persulfato de amonio por dos días (A). Imágenes SEM con distinta magnificación de la plataforma híbrida Gf-ZnO400 (B, C). Las áreas punteadas en las figuras A y B, son las áreas de donde se obtuvo el espectro de EDS. El gráfico de barras muestra el contenido porcentual de los elementos presentes en las plataformas.....122
- Figura 43.** Imágenes de FE-SEM de la espuma de grafeno crecida sobre Ni, luego de la inmersión en la solución de persulfato de amonio durante 2 días. La figura B muestra mayor contenido de Ni, lo que indica que la presencia de Ni en la plataforma depende del área analizada. Los gráficos de barra muestran el porcentaje de C y Ni presente en las dos áreas evaluadas.....123
- Figura 44.** Gráfico de barras que muestra la composición de la plataforma híbrida Gf-ZnO400. Los datos de EDS se obtuvieron del área marcada en la imagen SEM.....124
- Figura 45.** Espectros Raman medidos para el polvo de ZnO (control), Gf, Gf-ZnO200 y Gf-ZnO400. La amplificación en el interior de la figura destaca las bandas características del ZnO. Los espectros Raman están desplazados para mejor comparación.....126
- Figura 46.** Espectros Raman adquiridos sobre distintas zonas de la misma plataforma GNif-ZnO (sin remoción del andamio de Ni) mostrando ambos tipos de apilamiento de grafeno (AB y rotado) y el crecimiento de las NPs de ZnO sobre ambas zonas independientemente del tipo de apilamiento. Los picos localizados en 1880 cm^{-1} y 2026 cm^{-1} corresponden al apilamiento rotado mientras que el pico en 1754 cm^{-1} es característico del apilamiento AB. Los asteriscos indican las bandas de las NPs de ZnO.....127
- Figura 47.** Espectro Raman adquirido de la plataforma Gf-ZnO400 que muestra la deconvolución de las bandas G y D, luego de la sustracción de la línea de base. El espectro se ajustó con 5 picos (Voigt). Los picos localizados a 1366 cm^{-1} y 1576 cm^{-1} corresponden a las bandas D y G. Se puede observar un ensanchamiento de la banda G hacia número de ondas mayores debido a la presencia del modo D', el cual al igual que la banda D, se genera debido a la reacción del grafeno con el O_2 a 400°C que crea defectos como enlaces carbono oxígeno sp^3 . Los picos denominados D* y D** han sido reportados previamente para materiales carbonosos con desorden. El pico D* ha sido atribuido a la fase sp^3128
- Figura 48.** Espectros de absorbancia UV-vis obtenidos por la técnica de reflectancia difusa medidos para las plataformas: polvo de ZnO (control), Gf (luego de la remoción de Ni), Gf-ZnO tratado a 200°C (control), y Gf-ZnO400 (A). La línea sombreada representa el límite de absorción del ZnO. Gráficos de Tauc correspondientes al polvo de ZnO (B) y a la plataforma Gf-ZnO400 (C), obtenidos usando la función de Kubelka Munk (KM) a partir de los datos de los espectros de reflectancia difusa. La intersección de la línea tangente al punto de inflexión de la curva con el eje horizontal corresponde al valor de E_g . Los espectros en A están desplazados por claridad.....130

- Figura 49.** Espectro de XPS de la plataforma Gf-ZnO400 (A) Espectros en alta resolución de Zn 2p (B), C 1s (C), y O 1s (D). Condiciones: El escaneo de la plataforma (A), se obtuvo usando 1 scan, E pass = 50 eV y tamaño de paso = 0.2 eV. Los espectros en alta resolución se obtuvieron con 10 scans, E pass = 20 eV y tamaño de paso = 0,03 eV.....132
- Figura 50.** Fotografía del set-up experimental empleado para las medidas fotoelectroquímicas. A la izquierda se observa la celda con el electrodo de trabajo (WE), el contraelectrodo (CE) y el electrodo de referencia (RE). A la derecha se observa una foto del WE compuesto por la plataforma (Gf-ZnO400) montada sobre un vidrio FTO mediante el uso de resina epoxi.....134
- Figura 51.** Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de las plataformas: ZnO polvo (control), Nif-ZnO400 (control), y Gf-ZnO400 expuestas a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B). Fotorespuesta de la espuma de grafeno sola (Gf), expuesta a luz visible, 455 nm (C). Todos los experimentos se realizaron aplicando un voltaje de 0V (vs. Ag/AgCl) y utilizando como electrolito $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1\text{M}$ 135
- Figura 52.** (A) Fotorespuesta temporal del electrodo, film delgado de ZnO sobre FTO, bajo irradiación LED UV ($\lambda = 365\text{ nm}$) aplicando un voltaje bias de 0 V (vs. Ag/AgCl), (B) Imagen TEM de las NPs de ZnO, (C) Fotografía del electrodo de FTO cubierto por el film de ZnO.....136
- Figura 53.** Esquema representativo del proceso de detección y fotocatalisis sobre la superficie de la plataforma híbrida (A). Espectros Raman de la plataforma Gf-ZnO400 antes de la adsorción de MB, luego de la adsorción y luego del tratamiento con luz LED UV-vis durante 30 y 60 minutos (B). El espectro muestra cambios en la relación de intensidades (I_{2D}/I_G) antes y después de la adsorción de MB y luego del tratamiento con luz. Las áreas sombreadas denotan las principales bandas Raman del grafeno. La figura C muestra una amplificación de los espectros donde se observan las bandas de MB localizadas en 450 cm^{-1} , 1396 cm^{-1} , y 1626 cm^{-1} (efecto GERS) y un gráfico que muestra la relación de intensidades (I/I_0) de la banda de MB localizada a 1626 cm^{-1} vs. el tiempo de irradiación. I_0 , corresponde la intensidad de la banda de MB luego de la adsorción.....139
- Figura 54.** Espectros Raman representativos de la muestra Gf-ZnO400 luego de la adsorción y tratamiento de BPA bajo irradiación LED UV-vis durante periodos de 40 a 60 minutos junto con la aparición de bandas Raman nuevas indicadas con asteriscos (A). Dentro de la figura se muestra una imagen óptica de la zona Raman correspondiente al espectro mostrado. Espectros Raman antes, después de la adsorción de BPA y luego de 40/60 min de tratamiento con irradiación LED. Los espectros están desplazados, en el eje y, para una mejor comparación.....141
- Figura 55.** (A) Espectros de absorbancia UV-vis de una solución de MB (1 ppm) antes y después de la adsorción y conversión fotocatalítica en solución empleando la plataforma Gf-ZnO400. La figura muestra el espectro inicial correspondiente a la solución de MB, el sobrenadante luego de 1 h en oscuridad, y luego de 3 hs de exposición a luz LED de baja potencia (se midió la absorción cada una hora). (B) Gráfico de barras que muestra el porcentaje de adsorción y de conversión total (adsorción + conversión) de MB para las tres plataformas empleadas: GNi-ZnO400, Gf-ZnO200, y Gf-ZnO400.....144

Figura 56. Esquema que muestra la variación de la energía prohibida (E_g), en función del radio del Q_{dot} , en comparación con el semiconductor “bulk”.....	148
Figura 57. Esquema que exhibe los mecanismos de fotoluminiscencia que ocurren en los Q_{dots} . Emisión de borde de banda (A), Fotoluminiscencia con emisión no radiativa al principio (B y C), adaptado de Kumar et al., 2018.....	151
Figura 58. Esquema del mecanismo de fotoluminiscencia que predomina cuando existen estados de superficie por grupos funcionales presentes, (adaptado de Zhu et al., 2015).....	153
Figura 59. Diagramas que muestran la posición de las bandas de energía para los tres tipos de heteroestructuras, adaptado de Wang et al., 2013.....	155
Figura 60. Esquema que resume los pasos involucrados en la fabricación de los fotoánodos tipo A.....	161
Figura 61. Esquema que resume los pasos involucrados en la fabricación de los fotoánodos tipo B.....	162
Figura 62. Imágenes adquiridas por SEM de los films de TiO_2 sobre FTO, fabricados por <i>spin-coating</i> (A-B) y <i>dip-coating</i> (C).....	163
Figura 63. Esquema de síntesis seguido para la obtención de los CDs (técnica: “ <i>bottom-up</i> ”).....	164
Figura 64. Esquema de síntesis seguido para la obtención de los GDs (técnica: “ <i>top-down</i> ”).....	166
Figura 65. Espectro de absorción UV-VIS de los CDs dispersos en agua nanopura. En el inset de la figura se observan dos fotografías de la dispersión de CDs al exponerla a luz natural y a irradiación UV.....	167
Figura 66. Espectro de absorción UV-VIS de los GDs dispersos en la solución de etanol. En el inset de la figura se observan dos fotografías de las cubetas expuestas a luz natural e irradiación UV.....	168
Figura 67. Espectro que muestra la absorción óptica del polvo de CDs. El valor de $F(R)$ fue calculado mediante la función de Kubelka Munk, a partir del valor de reflectancia (R) obtenido con la configuración de reflectancia difusa.....	169
Figura 68. Estimación del band gap óptico para el polvo de CDs partiendo de la medida de reflectancia difusa. Gráfico de Tauc asumiendo transición directa (A) e indirecta (B). Gráfico de DASF (C).....	170
Figura 69. Espectro de absorción óptica de un film de GDs. Los GDs fueron depositados por drop-casting sobre un vidrio FTO. El valor de absorbancia fue medido empleando la configuración de transmitancia.....	171
Figura 70. Estimación del band gap óptico para el film de GDs depositado sobre FTO. Gráficos de Tauc asumiendo transición directa (A) e indirecta (B).....	172
Figura 71. Imágenes adquiridas por TEM de los CDs (A-B). La dispersión de CDs en agua fue goteada sobre la grilla de TEM. Histograma que muestra la distribución de tamaño de los CDs (C). Transformada de Fourier de la imagen (D).....	173

Figura 72. Imágenes adquiridas por TEM de los GDs (A - B). La dispersión de GDs en etanol/agua fue goteada sobre la grilla de TEM. Histograma que muestra la distribución de tamaño de los GDs (C). Transformada de Fourier de la imagen (D).....	174
Figura 73. Potencial Zeta medido para una dispersión de CDs en agua.....	175
Figura 74. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma P25TTIP expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B).....	176
Figura 75. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma P25TTIP (2D) expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B).....	177
Figura 76. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma A1: CDs-P25TTIP (mezcla) expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B).....	178
Figura 77. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma A2: CDs-P25TTIP expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B). El depósito se realizó por drop casting, goteando la dispersión de CDs sobre la película de TiO ₂ (P25TTIP).....	179
Figura 78. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma A2: CDs-Sol. comercial expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B). El depósito se realizó por drop casting, goteando la dispersión de CDs sobre la película de TiO ₂ (Sol. comercial).....	180
Figura 79. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma A2: CDs-FDMT expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B). Se depositaron los CDs por drop casting sobre la película de TiO ₂ mesoporosa (FDMT).....	181
Figura 80. Diagrama que muestra la posición de las bandas de energía para la heteroestructura compuesta por TiO ₂ y CDs.....	183
Figura 81. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma A3: CDs-APTES-FDMT expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B). Se funcionalizó el film de TiO ₂ mesoporoso con APTES y luego se realizó la inmersión del film modificado en una dispersión de CDs.....	184
Figura 82. Diagrama que muestra la posición de las bandas de energía para la heteroestructura compuesta por TiO ₂ y CDs, empleando APTES como linker. La cruz roja representa la disminución en la recombinación de los electrones de la BC del TiO ₂ con los huecos del nivel HOMO del CD.....	185
Figura 83. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma B2: GDs- P25TTIP expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B). El depósito se realizó por drop casting, goteando la dispersión de GDs sobre la película de TiO ₂ (P25TTIP).....	188
Figura 84. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma B2: GDs- Sol. comercial expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B). El depósito se realizó por drop casting, goteando la dispersión de GDs sobre la película de TiO ₂ Sol. comercial.....	189

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades características del grafeno.....	29
Tabla 2. Solubilidad del carbono (% atómico) a 1000°C, en los dos metales más empleados para la síntesis de grafeno por CVD (Cu y Ni). Separación metal-grafeno (nm).....	32
Tabla 3. Resumen de las dos condiciones de síntesis empleadas para el crecimiento de Grafeno sobre Ni. Las condiciones de la “Síntesis 1” fueron las empleadas para la fabricación de todas las plataformas funcionales desarrolladas en la tesis.....	76
Tabla 4. Relación de intensidad, FWHM (2D), y desplazamiento Raman para todas las zonas mostradas en la Figura 26, adquiridas antes y después de la adición de MB. La tabla también muestra el desplazamiento Raman promedio de la banda 2D y la relación de intensidad (I_{2D}/I_G) promedio, señalando el dopaje que genera el analito en las bandas de grafeno.....	90
Tabla 5. FWHM y desplazamiento Raman promedio de la banda 2D medidos para GNi, Ag intercambiada y Au adsorbido.....	98
Tabla 6. La tabla muestra datos estadísticos para los cambios en la intensidad de la banda Raman de MB localizada a 1626 cm^{-1} y cambios en la relación de intensidades (I_{2D}/I_G) de las bandas principales del grafeno medidas antes y después de la adsorción y luego del tratamiento bajo irradiación de luz LED. La tabla muestra además la concentración de MB que queda en la superficie y el porcentaje de conversión debido al proceso de fotocatalisis en superficie.....	132
Tabla 7. La tabla muestra la posición promedio de la banda G, su rango de corrimiento, cambio promedio en la relación de intensidades (I_{2D}/I_G), concentración estimada del analito en la superficie, aparición de nuevas bandas Raman, asignación de las nuevas bandas, y GC/MS análisis antes y después del tratamiento con luz UV-vis. Nota: “N.O.” significa que no se observó, “U” significa que no se conoce el valor, y “N.M.” significa que no fue medido.....	134
Tabla 8. Resumen de los valores de fotocorriente y factores de incremento para los tres tipos de electrodos fabricados (A1, A2, A3) compuestos por TiO_2 y CDs. Los valores reportados corresponden al mismo electrodo antes y después del agregado o impregnación de CDs, a excepción del electrodo (A1) CDs-P25 TTIP (mezcla) que por la técnica de incorporación de CDs se debió fabricar un electrodo nuevo con los CDs impregnados en el sol. de P25TTIP.....	178
Tabla 9. Resumen de los valores de fotocorriente y factores de incremento para los electrodos tipo B2 fabricados, compuestos por TiO_2 y GDs. Los valores reportados corresponden al mismo electrodo antes y después del agregado de los GDs.....	182
Tabla 10. Rango de luz óptimo para los dos tipos de NPs de carbono sintetizadas (CDs y GDs).....	183

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1. GRAFENO

El Grafeno es el primer cristal bidimensional (2D) aislado, que se caracteriza porque todos sus átomos se encuentran en superficie, estos presentan una hibridación sp^2 y una estructura de tipo panal de abejas. El Grafeno fue aislado por primera vez en 2004, mediante el método de exfoliación mecánica de grafito, utilizando una cinta adhesiva. Su caracterización por Microscopía Raman demostró que presentaba notorias diferencias con su contraparte el grafito.^{1,2} Este hallazgo revolucionó a la comunidad científica llevando a sus descubridores, los científicos Andre K. Geim y Konstantin S. Novoselov (ambos de la *University of Manchester*, UK) a obtener el mayor galardón en el año 2010, al recibir premio Nobel en Física.³ El éxito de su descubrimiento se basó en poder aislar y caracterizar el nanomaterial que fue denominado “grafeno”. Su estructura tipo panal de abeja con hibridación sp^2 es el bloque de construcción básico de otros alótropos de Carbono. El grafeno puede apilarse para formar grafito (3D), enrollarse para formar nanotubos de carbono (1D) o envolverse para formar fullerenos (0D),⁴ como se observa en la **Figura 1**.

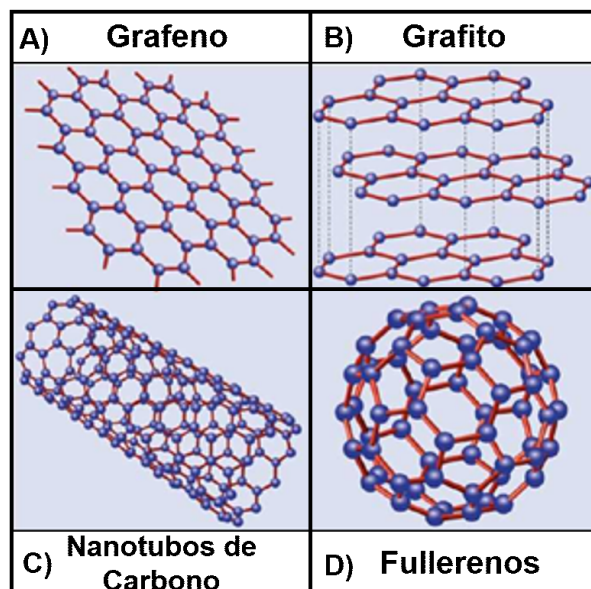


Figura 1. Materiales de carbono con estructura sp^2 , (a) grafeno monocapa, (b) grafito (c) nanotubo de carbono (d) fullereno, (adaptado de Castro Neto *et al.*, 2006a).

1.2. EL CARBONO-HIBRIDACIÓN

El carbono posee 6 electrones que se distribuyen en orbitales atómicos (niveles de energía permitidos a los electrones en su movimiento alrededor del núcleo) de acuerdo a la siguiente configuración electrónica: $1s^2 2s^2 2p^2$. Los electrones de valencia localizados en la capa externa ($n = 2$) son los que se encuentran disponibles para permitir la formación de enlaces dando lugar a una gran variedad de materiales con estructuras y propiedades muy diferentes. Los orbitales $1s$ están ocupados por dos electrones (*core* electrones) los cuales no participan en enlaces químicos. Por otro lado, la segunda capa ($n = 2$) es más flexible. Como la diferencia de energía entre el orbital $2s$ y $2p$ es muy pequeña, son posibles distintos tipos de hibridación cuando se produce la interacción del átomo de carbono con otros átomos cercanos, ya que la energía total al formarse los enlaces resulta menor que la energía del átomo aislado. El proceso de hibridación se inicia cuando uno de los electrones del orbital $2s$ es promocionado a un orbital $2p$, de modo que el átomo de carbono se encuentra en un estado excitado previo a la hibridación. Luego se produce una mezcla de orbitales en el estado excitado formando orbitales híbridos equivalentes. Dependiendo de la cantidad de orbitales que intervienen en la hibridación (que se mezclan), existen varios tipos de hibridación posibles,⁵ **figura 2**, en donde los orbitales híbridos resultantes poseen orientaciones espaciales muy bien definidas dando lugar a fuertes enlaces covalentes denominados σ .

- Hibridación sp^3 o tetragonal: Se forman cuatro orbitales híbridos orientados formando un tetraedro para minimizar la repulsión. Esta hibridación es la base de la estructura del diamante, una de las formas alotrópicas del carbono.
- Hibridación sp^2 o trigonal: Involucra la formación de tres orbitales híbridos. Estos se encuentran formando un plano con una separación angular de 120° entre sí, origen de la estructura tipo panal de abeja característica de los materiales gráficos. El electrón p deslocalizado que permanece sin hibridar ocupa un orbital (p_z) perpendicular al plano y se halla disponible para la formación del enlace π .

- Hibridación sp o digonal: se forman dos orbitales híbridos, presentando entre ellos un ángulo de 180°. Esto genera cadenas lineales de átomos de C.

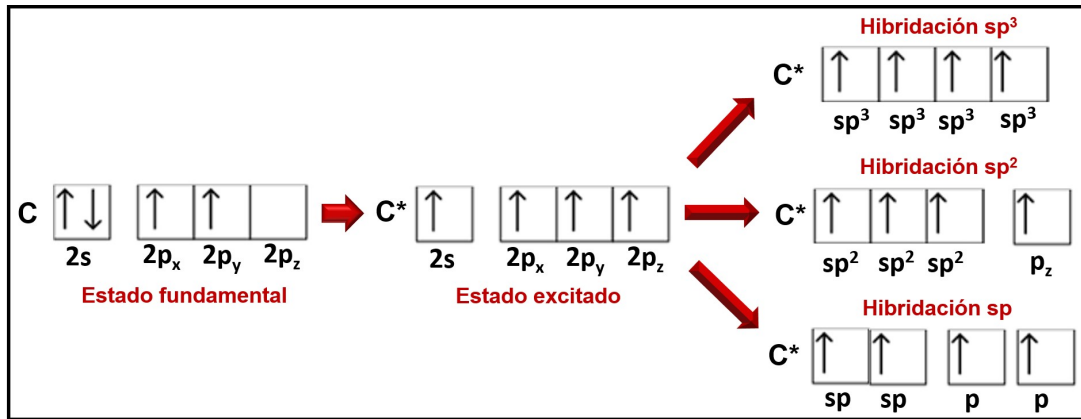


Figura 2. Esquema que muestra las configuraciones electrónicas del Carbono: *Estado fundamental *Estado excitado *Hibridación sp^3 *Hibridación sp^2 , *Hibridación sp , (adaptado de Torres *et al.*, 2014).

1.3. ESTRUCTURA DE LOS MATERIALES GRAFÍTICOS

Los materiales grafiticos presentan hibridación sp^2 . Cuando se produce la hibridación, cada átomo de carbono se une a otros tres mediante fuertes enlaces covalentes σ . Estos enlaces sp^2 generan una red hexagonal plana donde la distancia entre dos átomos de carbono vecinos es 0,142 nm que es el promedio de un enlace simple (C-C) y un enlace doble (C=C). El orbital p_z no hibridado se superpone con los orbitales p_z de los otros átomos de C vecinos formándose una banda de orbitales ocupados, π (banda de valencia), y una banda de orbitales vacíos π^* (banda de conducción). Para describir, de manera aproximada, las bandas π del grafeno se emplea el modelo TB (“Tight-Binding”), debido a los fuertes enlaces de los átomos de carbono en el plano. Los electrones π deslocalizados son los que determinan mayoritariamente las propiedades eléctricas de los materiales grafiticos, ya que al estar levemente ligados presentan una gran movilidad electrónica en direcciones paralelas al plano.⁶

Si bien los átomos que se encuentran en el mismo plano están fuertemente unidos entre sí mediante enlaces covalentes (energía del enlace = 524 kJ/mol),⁷ las láminas de grafeno se unen unas a otras mediante fuerzas de van der Waals, que son mucho más débiles ($E = 7$ kJ/mol). Como consecuencia, las propiedades del grafito son diferentes en el plano y en la dirección perpendicular al mismo. Es decir, el grafito presenta una gran anisotropía en sus propiedades, variando muchas de ellas sustancialmente dependiendo de la dirección en que se realice la medida, por ejemplo, el grafito es un material que presenta una dureza elevada en el plano, pero mucho menor en la dirección perpendicular y por tanto es muy fácil separarlo en láminas (exfoliarlo). De manera análoga, es un buen conductor de la electricidad en el plano y muy mal conductor en la dirección perpendicular.

Si apilamos dos láminas de grafeno se obtiene grafeno bicapa, donde la separación entre capas es de 3.37 Å. La interacción que existe entre dos láminas de grafeno apiladas es de tipo de van der Waals.⁷ Si bien la interacción entre las dos láminas es relativamente débil, la interacción entre las bandas π de ambas láminas le generan al grafeno bicapa características electrónicas distintas a las del grafeno monocapa. En el apilamiento de dos láminas, los átomos de ambas no coinciden en las mismas posiciones, sino que generalmente las láminas se encuentran desplazadas entre sí, de modo que el átomo de C en la primera capa está en la parte superior del centro del hexágono de la capa de abajo, este tipo de apilamiento se conoce como apilamiento **AB o Bernal** (es el más estable energéticamente) y es el que presenta el grafito que se encuentra como mineral en la superficie de la Tierra. Hay otro apilamiento posible, llamado **turbostático**, en el que existe una rotación relativa aleatoria entre las láminas de grafeno adyacentes. Este desorden disminuye la interacción entre capas, generando un aumento de la distancia interplanar (por ejemplo: para grafeno bicapa pasa de una distancia interplanar de 3.37 Å para AB a 3.44 Å para turbostático).⁸ Según cuál sea el ángulo de rotación entre las capas, las propiedades electrónicas del material pueden cambiar notablemente (**Figura 3**). A medida que se siguen apilando láminas de grafeno la estructura electrónica y las propiedades del material

cambian notablemente. Se considera que a partir de 10 capas el material ya se comporta como grafito.

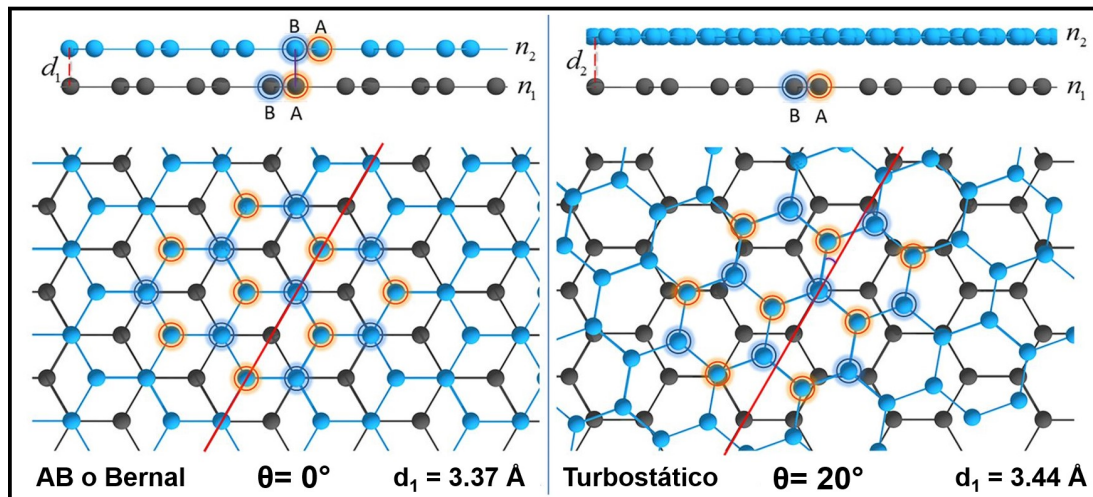


Figura 3. Esquema representativo de grafeno bicapa con diferentes apilamientos: AB o Bernal vs. Turbostático, (adaptado de Garlow *et al.*, 2016).

1.4. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DEL GRAFENO

La estructura cristalina del grafeno monocapa se basa en una red hexagonal debido a su hibridación sp^2 . La celda unitaria del grafeno monocapa contiene dos átomos de carbono, A y B, cada uno formando una red triangular bidimensional (**Figura 4 A**). La distancia entre dos átomos de carbono vecinos es 0,142 nm que es el promedio de un enlace simple (C-C) y doble (C=C). Los vectores a_1 y a_2 son los vectores base de las subredes triangulares A y B. El módulo de los vectores unitarios en el espacio real $|a_1|$ y $|a_2|$ permite obtener la constante de red que toma el valor de 0,24 nm.⁶

* Espacio real (x, y, z), es el espacio donde están los átomos del cristal y donde la probabilidad de encontrar un electrón con una función de onda ψ , es ψ^2 .

* Espacio recíproco (k_x, k_y, k_z), es un conjunto de puntos periódicos en el espacio recíproco que contiene los vectores de onda k . La red recíproca

representa la transformada de Fourier de la red directa (red en espacio real). La “zona Brillouin”, es la celda unitaria en el espacio recíproco. En rigor, se define como la celda de Wigner-Seitz del espacio recíproco, que es una de las posibles celdas primitivas de la red recíproca.

La **Figura 4 B** muestra la zona Brillouin del grafeno monocapa en el espacio recíproco. Los vectores b_1 y b_2 son los vectores unitarios en la red recíproca. Los tres puntos de alta simetría de la zona Brillouin son Γ , K y M que corresponden al centro, esquina, y el centro del borde del hexágono, respectivamente.

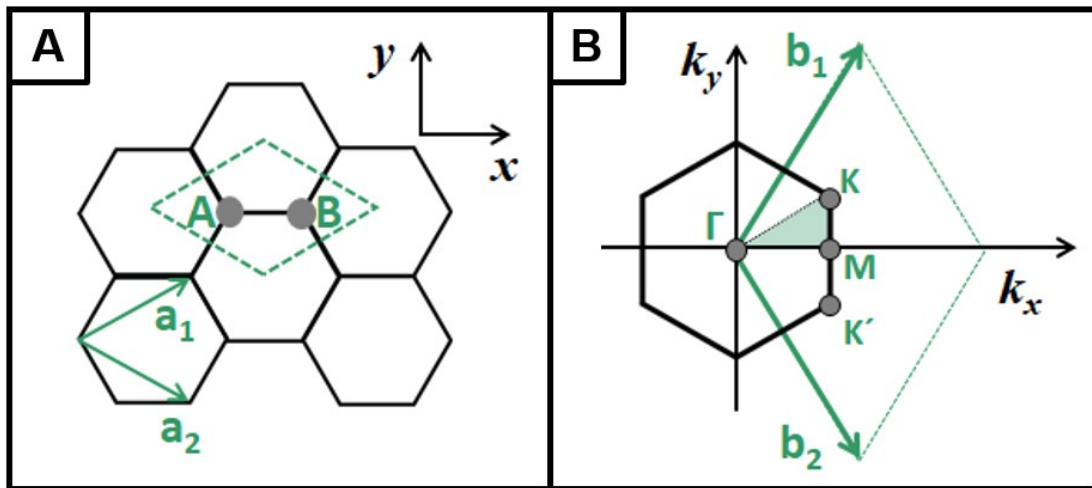


Figura 4. (A) Celda unitaria (B) Zona Brillouin del grafeno monocapa. Los vectores a_1 y a_2 son los vectores unitarios del espacio real, mientras que, b_1 y b_2 son los vectores de la red recíproca. El triángulo verde punteado en la figura B, conecta los puntos de alta simetría Γ , K y M (adaptado de Castro Neto *et al.*, 2009).

Para representar la estructura electrónica de un cristal se realizan gráficos de E_k vs. k (Relaciones de dispersión de la energía), que representan las bandas de energía electrónicas (estados casi continuos dentro de una región de energía finita). El diagrama de energía del grafeno monocapa se puede analizar teniendo en cuenta que el número de electrones en la celda unitaria va a determinar el número de bandas presentes en el gráfico de dispersión (E_k vs. k), **figura 5**.

El grafeno tiene dos átomos de C en la celda unitaria, lo que significa 8 orbitales, y esto da origen a 8 bandas electrónicas que se observan en el gráfico de dispersión: 3 bandas σ , 3 bandas σ^* , 1 banda π y 1 banda π^* . Los 8 electrones por celda unitaria llenan las 4 bandas: 3 σ y 1 π enlazantes con electrones apareados y las 4 bandas anti enlazantes (3 σ^* y 1 π^*) están vacías. Para representar la forma de las bandas de energía en función de k , en un gráfico de dispersión (E_k vs. k), se necesitaría un gráfico de 4 dimensiones: E vs. k_x, k_y, k_z . Para simplificarlo se suele representar la estructura de bandas mostrando los valores de $E(k)$ para valores de k , que van a lo largo de líneas rectas que conectan los puntos de alta simetría.

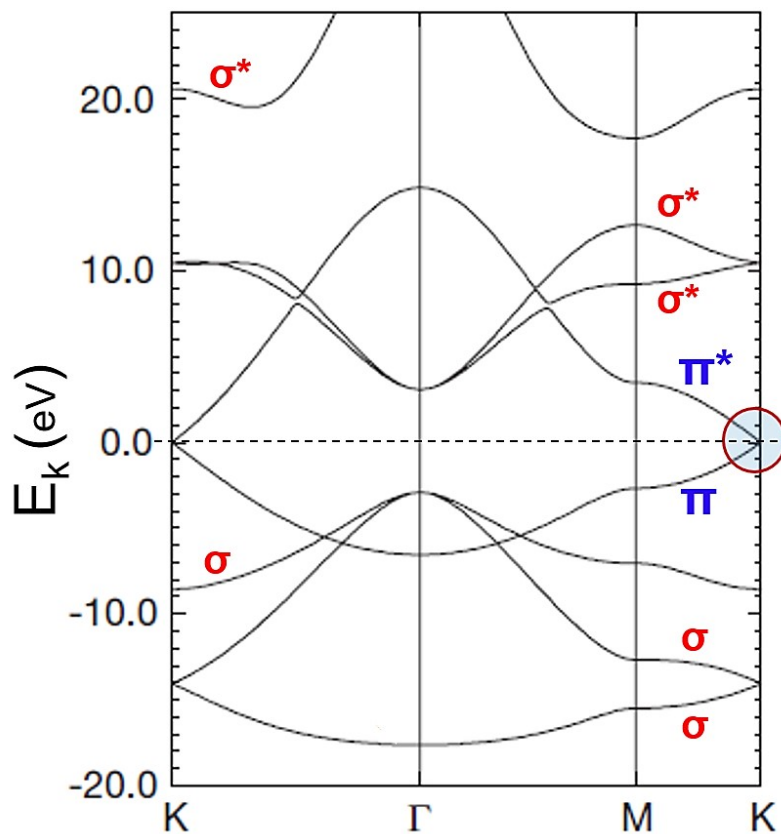


Figura 5. Gráfico que muestra las relaciones de energía de dispersión E_k vs. k , a lo largo de la dirección de alta simetría para las bandas σ y π de grafeno monocapa. La línea punteada corresponde a la Energía de Fermi (E_f), (adaptado del libro "Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems", 1 ed., Wiley, 2011, pag.34).

Si se considera la ecuación de Schrödinger para un electrón en una red de potencial periódico:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi = E\psi \quad (1)$$

La solución de esta ecuación es la función de Bloch, que está compuesta por una onda plana modulada por una función periódica.

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ = onda plana.

$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ = función periódica, que presenta la misma periodicidad del cristal.

\mathbf{k} = vector de onda del electrón, cuyo módulo es el número de onda:

$$\mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (3)$$

λ = longitud de onda.

A partir de un orbital atómico en la celda unitaria se puede construir la función de Bloch. Ejemplo: orbital atómico p_z (figura 6).

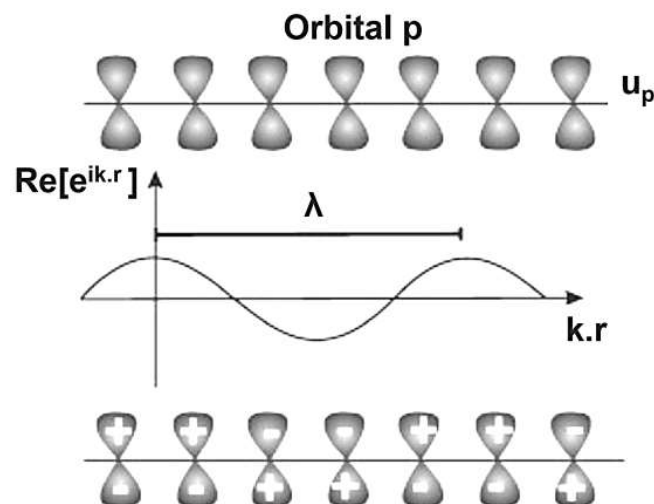


Figura 6. Orbital atómico p_z . En el sector superior de la figura se observa la función de onda de cada átomo. Adaptado de “Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems”, 1 ed., Wiley, 2011.

Las funciones de Bloch construidas a partir de los orbitales atómicos p_z para los átomos de carbono no equivalentes, en los sitios A y B, son la base para describir la estructura electrónica del grafeno monocapa.

La estructura de bandas del grafeno monocapa, alrededor del nivel de Fermi, se puede determinar a partir del orbital p_z . Estos orbitales p_z son los que dan origen a la banda π . La Energía de Fermi (E_f) es la energía “umbral” que define el límite entre los niveles ocupados y los desocupados a 0°K (la E_f del grafeno se puede modificar, por ejemplo, si el grafeno es dopado o si se le aplica energía). La estructura electrónica del grafeno fue calculada por primera vez, usando el modelo “tight binding Hamiltoniano”, por Wallace en 1947.⁹ El modelo tight binding considera la interacción de los átomos de carbono entre los vecinos más cercanos, con energía de hopping (γ_0). A partir de este modelo se obtiene la siguiente relación de dispersión de la energía:¹⁰

$$E(k) = \pm\gamma_0 \sqrt{1 + 4 \cos^2\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right)} \quad (4)$$

Donde los signos \pm corresponden a las bandas de valencia (π) y de conducción (π^*). El signo - representa la banda de valencia que está ocupada completamente, mientras que, el signo + representa la banda de conducción que está completamente vacía. γ_0 es la energía de hopping entre los vecinos más cercanos.

Estas dos bandas presentan la misma energía en puntos específicos (K y K') del espacio recíproco, puntos de Dirac, **figura 7**. Esto indica que, por la simetría del cristal, el grafeno presenta puntos donde, debido a la separación de energía nula entre la banda de valencia y la de conducción, se convierte en un semiconductor con energía prohibida (E_g) igual a cero. La conexión de las dos bandas, en estos puntos específicos, genera que se pueda excitar un electrón de la VB a la CB, independientemente de la longitud de onda con la que se lo excite. Cerca de los puntos de Dirac, la energía (E_k) depende linealmente de k , lo que genera los llamados conos de Dirac. La relación de

dispersión lineal para las bandas π del grafeno (cerca del punto K) es diferente de lo que ocurre con otros semiconductores que exhiben una dispersión parabólica. Los electrones cerca del punto K pueden describirse por la ecuación de Dirac en vez de la ecuación de Schrödinger (que se emplea habitualmente para los electrones en los semiconductores convencionales).

La estructura de bandas del grafeno se puede describir, entonces, como:

$$E_k = \hbar v_f k \quad (5)$$

Siendo v_f la velocidad de Fermi de los electrones π ($\sim 10^6$ m/s). Esta relación de dispersión lineal es similar a lo que ocurre con las partículas sin masa en los conos de luz. Esto explica la naturaleza relativista de los electrones en el grafeno monocapa (se comportan como partículas sin masa), y es fundamental para justificar los efectos de transporte cerca del nivel de Fermi.

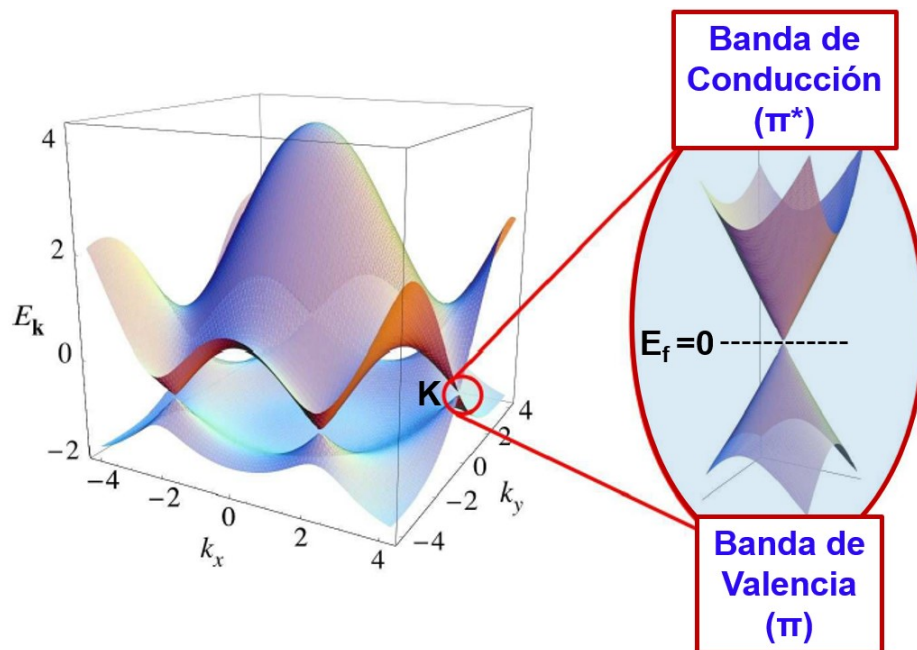


Figura 7. Relación de dispersión (E_k vs k) y ampliación de las bandas de energía (π y π^*) cerca del punto de Dirac, K (adaptado de Castro Neto *et al.*, 2009).

1.5. PROPIEDADES DEL GRAFENO

El grafeno presenta extraordinarias propiedades eléctricas, químicas y mecánicas, que lo convierten en un material ideal para aplicaciones en dispositivos eléctricos, transistores, electrodos transparentes, sensores, dispositivos para almacenamiento de energía, entre otras.¹¹ Además, presenta gran flexibilidad y área superficial, es funcionalizado fácilmente y es biocompatible. Sus propiedades fundamentales se resumen en la **Tabla 1**:

Tabla 1. Propiedades características del grafeno.¹²

Movilidad electrónica (μ)	$\mu \sim 250.000 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ (para grafeno suspendido, a baja temperatura). A temperatura ambiente alcanza valores de $\sim 400.000 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$, dos órdenes de magnitud superior a la del Si dopado. La movilidad electrónica del grafeno suspendido depende fuertemente de la temperatura.
Transparencia óptica	2.3 % (el grafeno absorbe el 2.3 % de la luz incidente desde el IR cercano al UV).
Resistencia mecánica	42 N / m (200 veces mayor que el acero, asumiendo una lámina de acero bidimensional y del mismo espesor que el grafeno).
Conductividad térmica	$\sim 5000 \text{ W} / \text{mK}$ (a temperatura ambiente). Conduce el calor 10 veces mejor que el Cu.
Conductividad eléctrica	$\sim 0,96 \times 10^8 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ (es mayor que la conductividad eléctrica del Cu, $0,60 \times 10^8 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$). El grafeno soporta valores de corriente de hasta $\sim 10^8 \text{ A/cm}^2$, que es 10 veces mayor a la máxima densidad de corriente permitida en el Cu.
Área superficial	$\sim 2630 \text{ m}^2 / \text{g}$ (300 veces mayor que el grafito y dos veces mayor que los nanotubos de carbono de pared única, SW-CNTs).

1.6. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE GRAFENO

Existen diferentes técnicas para la obtención de grafeno. Dentro de las más comunes se encuentran: * la exfoliación mecánica de grafito * el método de Hummers; * la electro-exfoliación (exfoliación electroquímica) * la exfoliación por ultra - sonicación; y * la Deposición Química de Vapores (“*Chemical Vapor Deposition*”, CVD).

- **Exfoliación mecánica**, consiste en la exfoliación con una cinta adhesiva, ya sea de una pieza de grafito natural o *highly oriented pyrolytic graphite* (HOPG), hasta lograr obtener una única monocapa de grafeno. Luego, la cinta se presiona sobre el sustrato sobre el cual se quiere transferir el grafeno, y finalmente se retira la cinta con cuidado. Este procedimiento fue reportado por primera vez en el 2004, por el grupo de Geim, en donde el tamaño del flake de grafeno observado fue de 50 x 20 μm . Si bien esta metodología permitió medir las fascinantes propiedades físicas del grafeno (sirve para estudios fundamentales de transporte físico y otras propiedades), presenta múltiples limitaciones, ya que no se puede controlar el tamaño (en el orden de las micras), el grosor, ni la orientación de las láminas de carbono, tiene bajo rendimiento y no es escalable.
- **Exfoliación por Ultra Sonicación**, se realiza en una solución (generalmente orgánica) conteniendo grafito en polvo o HOPG, la cual se trata en un baño de ultrasonidos. Las ondas inducen un proceso de cavitación que conduce a la exfoliación del grafito, mientras que el solvente previene que las capas de grafeno se re-apilen. Dentro de los solventes orgánicos empleados, se pueden citar: N-metilpirrolidona (NMP), colato de sodio (SD), dodecibenceno sulfonato de sodio (SDBS), N,N-dimetilacetamida (DMA) y N,N-dimetilformamida (DMF). Es importante tener en cuenta que la elección del solvente es un factor crucial, tanto en la calidad del grafeno obtenido como en las aplicaciones en las que se podrá emplear. Aunque esta técnica podría ser empleada con facilidad a grandes escalas, presenta desventajas ya que posee un bajo rendimiento, se obtienen *flakes* con diferentes números de capas

de grafeno (*few layers graphene*, FLG) y en general los *flakes* obtenidos son pequeños (500 nm a 1 μm).

- **Método de Hummers**, implica la oxidación y posterior exfoliación del grafito en fase líquida, obteniéndose láminas de grafeno fuertemente oxidado, que pueden ser reducidas posteriormente para obtener dispersiones de grafeno. El proceso de oxidación genera la separación de las capas de grafito por medio de agentes oxidantes que introducen grupos funcionales a su estructura, aumentando la distancia interlamina debido a la disminución de las fuerzas de Van der Waals. En este proceso la conductividad eléctrica se recupera por la reducción, en la cual hay una eliminación de los grupos funcionales y la restauración de los enlaces de carbono sp^2 . A su vez esta eliminación aumenta la hidrofobicidad del grafeno presentándose como un sólido negro precipitado. La principal ventaja de este método es que se produce gran cantidad de material en medio acuoso. La principal desventaja es la baja calidad de las láminas de grafeno obtenidas.
- **Depósito químico de vapores (CVD)**, se basa en la descomposición de hidrocarburos (HC), como metano, sobre sustratos catalizadores. Los metales catalizadores más empleados son: Cu, Ni, Pt, Pd, Ru, Co o Ir. La principal ventaja de esta técnica es que el grafeno obtenido es, en general, de muy buena calidad (ausencia de defectos) y se pueden obtener grandes áreas de grafeno.

1.7. SÍNTESIS DE GRAFENO POR CVD

La técnica de CVD involucra la descomposición de una fuente de carbono, un hidrocarburo o un polímero, con la ayuda de calor y de un catalizador metálico. Se pueden emplear distintas estructuras metálicas como catalizadores para el crecimiento de grafeno. Dependiendo del metal y la temperatura, el carbono puede difundir dentro del bulk del metal y la cantidad de carbono que difundirá dependerá de la solubilidad que presente el carbono en ese metal. Para los metales, como el cobre, en los cuales el carbono presenta baja solubilidad el grafeno crece sobre la superficie por agregación de carbono, mientras que, aquellos metales en los cuales el carbono presenta una alta solubilidad, como

el Ni, el carbono difunde dentro del bulk.¹³ En la **Tabla 2** se comparan los valores de solubilidad del C en Cu y Ni, junto con la separación metal-grafeno que desarrollan.¹⁴

Tabla 2. Solubilidad del carbono (% atómico) a 1000°C, en los dos metales más empleados para la síntesis de grafeno por CVD (Cu y Ni). Separación metal-grafeno (nm).

Metal catalizador	Solubilidad del C (% atómico) a 1000°C	Separación [nm] Grafeno – metal
Ni (111)	2.03	0.21
Cu (111)	0.04	0.33

Los metales que disuelven grandes cantidades de carbono en el bulk pueden precipitar cantidades apreciables de carbono hacia la superficie, durante el proceso de enfriamiento, y en consecuencia estos materiales tienden a formar multicapas de grafeno. Existen formas de intentar controlar, en cierta medida, la precipitación, por ejemplo: un enfriamiento rápido o emplear bajas presiones de hidrocarburos a bajas temperaturas que podrían llevar al crecimiento mayoritario de grafeno de pocas capas o incluso monocapa, aunque esto es aún hoy motivo de estudio.

En el caso del Ni la formación de grafeno por CVD consiste en un mecanismo de dos pasos. El primer paso consiste en la incorporación del carbono dentro del metal, lo cual se conoce como disolución y el segundo paso consiste en la formación de grafeno mediante el enfriamiento, este paso se suele llamar segregación/precipitación. Para analizar este proceso hay que observar los diagramas termodinámicos que muestran las relaciones de concentración vs. temperatura para el C en Ni (**Figura 8**). El grupo de Blakely¹⁵ describió el paso de enfriamiento que lleva a la formación de grafeno, como una etapa inicial en la cual se forman monocapas de grafeno por segregación a una temperatura denominada T_s , esta temperatura es más alta que la temperatura de precipitación estándar (T_p) que sale del diagrama de equilibrio termodinámico. Blakely y su grupo observaron que este fenómeno de segregación ocurría preferencialmente sobre Ni con orientaciones (111), (311) y (110). Luego ocurre la precipitación, a una temperatura T_p , aproximadamente 100 °C menos

que la T_s , en la cual se forma grafito o grafeno multicapa. En la **Figura 7**, extraída del trabajo de Baraton,¹⁶ se puede observar un gráfico que muestra la solubilidad del carbón en Ni y se muestra un área gris donde el grafeno estaría en equilibrio en la superficie del Ni. La zona gris muestra el rango de temperaturas para el cual, para cierta concentración de carbono dentro del Ni, el equilibrio termodinámico indicaría que se podría obtener grafeno monocapa sobre Ni con cierta orientación. La expresión que describe la solubilidad del carbón es:

$$S_p = S_{p0} \exp(H_p/kT) \quad (\text{at/cm}^3) \quad (6)$$

Donde S_{p0} es un pre-factor entrópico relacionado a la densidad de sitios donde se ubican los átomos de soluto, H_p es el calor de precipitación y k es la constante de Boltzmann. Por otro lado, los átomos de carbono tienen alta difusividad en el Ni, y esto determina la cinética de la precipitación del carbono. La difusividad del carbón (D_T) para cierta temperatura T se define como:

$$D_T = D_0 \exp(-E_D/kT) \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (7)$$

Donde D_0 es un pre-factor entrópico y E_D es la energía de activación de difusión.

Con lo cual a partir de la difusividad del carbón en Ni, a cierta T , se podría estimar la distancia de difusión (L_D), la cual se define como:

$$L_D = (D_T \times t)^{1/2} \quad (8)$$

donde t es el tiempo de difusión.

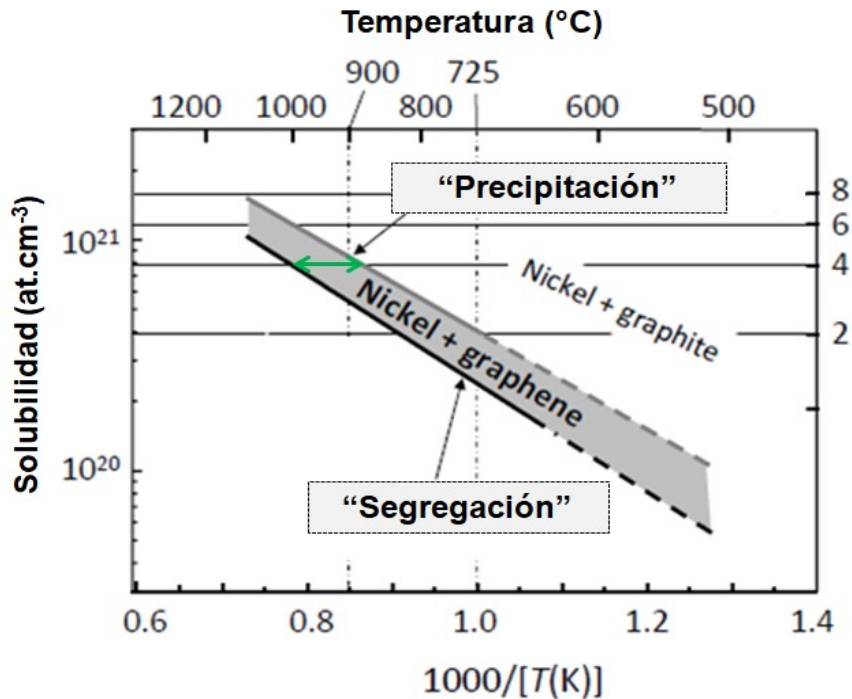


Figura 8. Solubilidad del carbono en Ni. La zona sombreada en gris muestra el rango de concentración/temperatura donde el grafeno está en equilibrio sobre la superficie del Ni (adaptado de Baraton *et al.*, 2011).

Por otro lado, se sabe que los límites de grano cumplen un rol importante en el mecanismo de nucleación, siendo sitios de precipitación preferenciales, pudiendo generar zonas con varias capas de grafeno. En base a lo publicado por Blakely, el grupo de Baraton buscó replicar las condiciones de equilibrio para obtener grafeno monocapa en toda la superficie, pero les resultó imposible y obtuvieron en su mayoría zonas con varias capas de grafeno. Probablemente el origen sea la precipitación que ocurre durante el enfriamiento a temperaturas menores (fuera del rango $T_s - T_p$). La alta solubilidad del carbono en Ni y la dificultad de realizar un enfriamiento lo suficientemente rápido generan la formación, por lo general, de grafeno multicapa. Por otro lado, hay estudios que reportan el crecimiento de grafeno monocapa sobre Ni (111), pero en condiciones de ultra alto vacío (UHV).¹⁷

Las técnicas que se suelen emplear para buscar limitar la precipitación del grafeno sobre Ni y obtener monocapa o bicapa son:

- Uso de Ni monocristalino (111) que presenta menos límites de grano, o en caso de emplear Ni policristalino someterlo a largos tiempos de

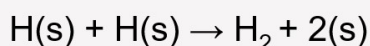
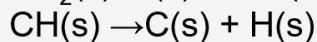
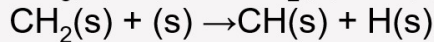
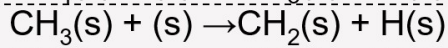
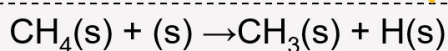
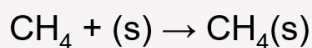
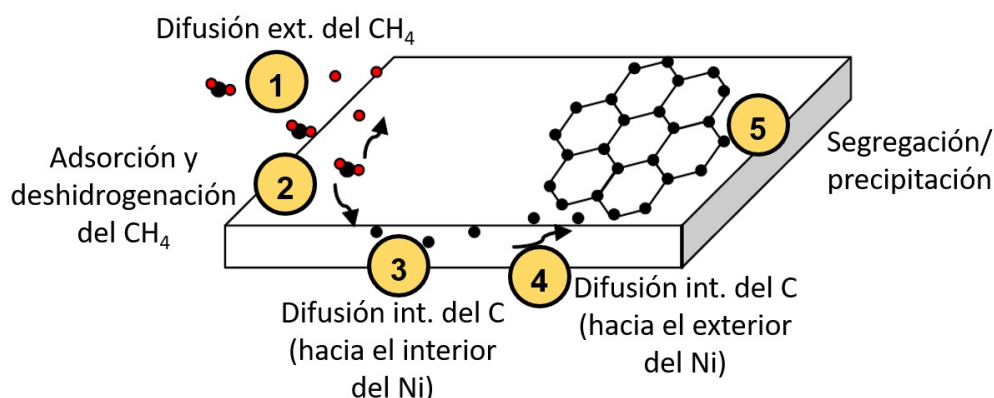
tratamiento térmico antes del crecimiento de grafeno, para favorecer la transformación a Ni (111).

- Control de la concentración de carbono mediante la regulación del flujo de hidrocarburo (flujo de HC bajo).
- Aumento de la velocidad de enfriamiento, ya que una velocidad de enfriamiento alta puede restringir el exceso de precipitación de carbono, no dándole suficiente tiempo para difundir a la superficie.
- Síntesis en condiciones de UHV.

Reacciones involucradas en el crecimiento de grafeno sobre Ni

En la **Figura 9** se observan los pasos involucrados en la formación de grafeno sobre Ni.^{13,18}

1. El hidrocarburo difunde hasta la superficie del metal.
2. El hidrocarburo se adsorbe y se deshidrogena sobre la superficie del metal.
3. Los átomos de carbono adsorbidos difunden dentro del bulk del metal. Como se explicó anteriormente, el C presenta gran solubilidad en Ni y esto se debe al nivel "d" vacío del metal, que funciona como un aceptor de electrones.
4. La concentración de átomos de carbono en el bulk del metal alcanza el límite de saturación durante el proceso de enfriamiento, para el cual la solubilidad del carbón en Ni disminuye, entonces el exceso de carbono en el bulk difunde hacia la superficie.
5. Producto de la segregación/precipitación se forma grafeno/grafito sobre la superficie. El proceso de difusión de los átomos de carbono hacia la superficie continua hasta que se alcanza una concentración de equilibrio, independientemente que el flujo de hidrocarburo haya sido cortado.



Paso controlante

Deshidrogenación

Figura 9. Esquema que muestra los pasos involucrados en la formación de grafeno sobre Ni (adaptado de Seah *et al.*, 2013). Reacciones involucradas en el crecimiento de grafeno sobre Ni (adaptado de Losurdo *et al.*, 2011)

Este mecanismo de segregación/precipitación se aplica para la formación de grafeno sobre la mayoría de los metales de transición. La calidad del grafeno crecido depende de la habilidad que tenga el metal de transición de facilitar la deshidrogenación y segregación del carbón. La interfase entre el grafeno y los distintos metales catalizadores varía en dos parámetros fundamentales: (i) acople de red e (ii) interacción metal-grafeno. De todos los metales de transición, el Ni (111) es el que presenta el mayor acople de red con el grafeno. Una medida de la fuerza de la interacción entre el grafeno y el metal es la separación que existe entre ellos. Para metales que interaccionan fuertemente con el grafeno la separación es alrededor de 0.21 nm, mientras que aquellos metales que interaccionan débilmente, la separación es de 0.33 nm, que es un

valor cercano a la distancia que tienen las láminas de grafeno, entre sí, en el grafito. Entonces, esta distancia se vincula con la hibridación existente entre los orbitales π del grafeno y el nivel 3d del Ni. Dicha hibridación genera modificaciones en la estructura electrónica del grafeno crecido sobre Ni.

1.8. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA

Desde el descubrimiento del efecto Honda–Fujishima en 1972,¹⁹ la fotocatalisis heterogénea basada en el empleo de materiales semiconductores (SC) ha tomado mucha relevancia a nivel mundial. Entre sus principales aplicaciones se encuentran: la producción de hidrógeno mediante la ruptura de la molécula de agua (“*water splitting*”), la reducción de CO_2 para producir combustibles, y la remoción de contaminantes tóxicos presentes en el medio ambiente.^{20,21,22} El mecanismo de fotocatalisis se puede resumir en el esquema exhibido en la **Figura 10**:

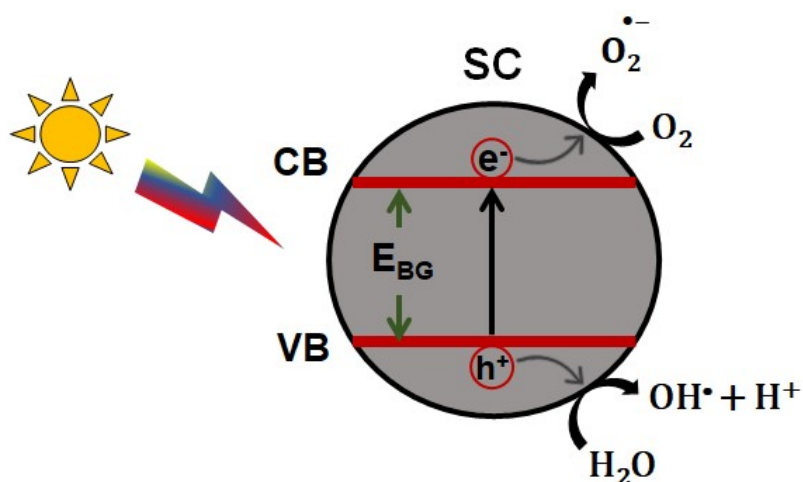


Figura 10. Esquema que exhibe el mecanismo de fotocatalisis sobre un semiconductor (SC).

- 1) Cuando un fotón, con energía igual o mayor al band gap del SC, es absorbido excita un electrón de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB), dejando un hueco en la VB.
- 2) Luego los electrones y los huecos se transfieren a los sitios activos de la superficie del SC para actuar como agentes reductores/oxidantes para catalizar

las reacciones de reducción/oxidación en la superficie. Los huecos en la VB, tiene potenciales suficientemente positivos para reaccionar con el H₂O adsorbida sobre la superficie y producir radicales hidroxilos. Los OH• actúan como agentes oxidantes fuertes, que son capaces de oxidar casi todos los contaminantes orgánicos. Por su parte, los huecos también pueden oxidar de manera directa los contaminantes orgánicos. Por otro lado, los electrones en la CB pueden reducir las moléculas de oxígeno adsorbidas, a superóxido. Para que el SC sea fotoquímicamente activo, el potencial redox de los huecos fotogenerados en la VB debe ser lo suficientemente positivo para generar los radicales OH•. Mientras que el potencial redox de los electrones fotogenerados en la CB debe ser lo suficientemente negativo para reducir el oxígeno adsorbido a superóxido.

Para la producción de H₂ por *water splitting*, las moléculas de agua son reducidas por los electrones foto inducidos para producir H₂, mientras que son oxidadas por los huecos foto inducidos para producir O₂. Para que la reacción de *water splitting* sea efectiva, el potencial de la CB del semiconductor debe ser más negativo que el potencial redox de la reacción H⁺/H₂ (0 V vs. NHE), mientras que el potencial de la VB del SC debe ser más positivo que el potencial de la reacción O₂/H₂O (1.23 V vs. NHE). Por lo que el mínimo band gap que puede tener el SC para la reacción de *water splitting* es de 1.23 eV.

Sin embargo, la actividad fotocatalítica del SC para la degradación de contaminantes y la eficiencia para catalizar la reacción de *water splitting* es aún baja, debido a dos motivos principales:

1) Baja velocidad de reacción: la reacción fotocatalítica requiere que los h⁺ y los e⁻ foto inducidos se transfieran hacia los sitios activos de la superficie del SC. Sin embargo, el proceso de recombinación es mucho más rápido que el proceso de transporte de carga hacia la superficie, lo que lleva a una baja eficiencia fotocatalítica.

2) Baja utilización de la energía solar: los SC, con valores de band gap grandes (como el TiO₂ y el ZnO, aprox. 3.2 eV), solo pueden ser excitados con longitudes de onda menores a 400 nm en el rango de luz UV, lo cual representa solo el 4% de la radiación solar.

Debido a estas limitaciones se buscan estrategias para mejorar la eficiencia y aumentar la absorción de luz visible. Una de estas estrategias consiste en la

combinación del SC con otros nanomateriales como, por ejemplo, materiales a base de carbono (grafeno, nanotubos de carbono, NPs de carbono, etc.).^{23,24,25}

Durante este trabajo de tesis se desarrolló esta última estrategia, combinando:

- 1) ZnO con Grafeno 3D para la fabricación de plataformas fotocatalíticas, empleadas en la degradación de contaminantes ambientales.
- 2) TiO₂ con NPs de carbono (CDs y GDs) para la fabricación de fotoánodos empleados en celdas fotoelectroquímicas.

CAPÍTULO 2: MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

2.1. MICROSCOPIA CONFOCAL RAMAN

El efecto Raman es un proceso óptico en el cual la luz al incidir sobre un material es dispersada inelásticamente de manera que el fotón incidente y el dispersado tienen diferentes frecuencias y esta diferencia de frecuencia está relacionada con las propiedades del material.^{26,27,28,29} Este fenómeno fue predicho por Smekal en 1923 y luego en 1928 fue observado experimentalmente y reportado por el físico indio C.V. Raman un año después.³⁰ En el proceso Raman, un fotón incidente con energía $E_i = E_{\text{láser}}$ y vector de onda $k_i = k_{\text{láser}}$ incide sobre la muestra y es dispersado, lo cual genera un fotón con energía E_s y vector de onda k_s . Para que se cumpla la conservación de la energía, siendo $E = h \cdot \omega$, y del momento (p), siendo $p = h \cdot k$:

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_q \quad (9)$$

$$k_s = k_i \pm q \quad (10)$$

Donde ω_i e ω_s representan las frecuencias del fotón incidente y del fotón dispersado, respectivamente. ω_q y q representan el cambio de frecuencia (y entonces de energía) y de vector de onda durante la dispersión generada por la excitación del medio, y corresponden a la frecuencia y vector de onda del fonón que se crea o se destruye en el proceso de dispersión inelástica. El fotón excita los electrones generando vibraciones en los átomos respecto a sus frecuencias de vibración naturales. Cuando el fotón pierde energía para generar el fonón, el fotón dispersado tiene menor energía que el incidente y el proceso se denomina Stokes. Inversamente, si el fotón dispersado presenta mayor energía que el incidente, el proceso se denomina Anti-Stokes (**Figura 11**). Es importante destacar que cuando un fotón incide sobre la muestra y excita los electrones, esta transición es hacia un estado excitado virtual, no es una transición electrónica real, lo cual se denomina Raman normal o no resonante.

En cambio, si la energía del láser ($E_{\text{láser}}$) coincide con la energía prohibida del material (E_g), produciendo una transición electrónica desde la banda de valencia a la de conducción, la probabilidad de que ocurra la dispersión aumenta por muchos órdenes de magnitud (10^3) y se denomina Raman Resonante.

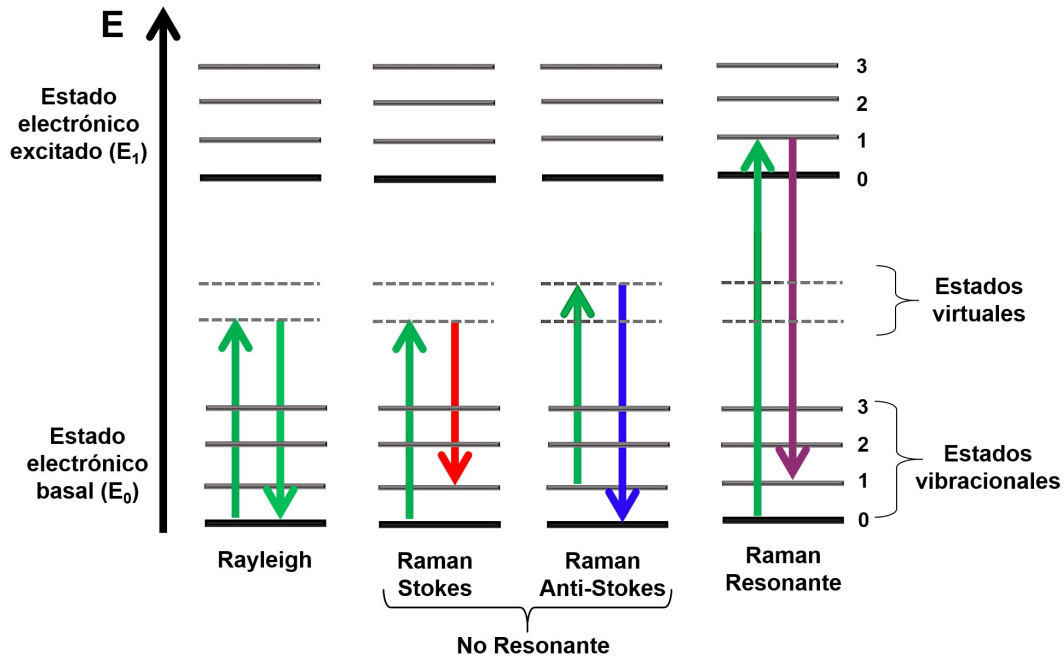


Figura 11. Diagrama de Jablonski simplificado, mostrando las dispersiones Rayleigh y Raman, resonante y no resonante.

La habilidad del fotón de incidir sobre los electrones será diferente en distintas posiciones atómicas del material, por lo que deberemos recurrir al concepto de polarizabilidad. La polarizabilidad (α) es una propiedad atómica, que depende de la manera en que los átomos se arreglan para formar el cristal.

$$p = \alpha E_{\text{local}} \quad (11)$$

α = la polarizabilidad de un átomo en el material

p = vector polarización de un átomo

E_{local} = campo eléctrico local en la posición de un átomo

La polarización de un cristal (P) se define como la suma del producto de la polarizabilidad de los átomos individuales de un cristal por los campos eléctricos locales.

$$\mathbf{P} = \sum_j N_j \mathbf{p}_j \quad (12)$$

N_j = la concentración atómica de cada especie.

En definitiva, cuando la luz (campo eléctrico oscilante, E) incide sobre un sólido, se induce un momento dipolar eléctrico (P) en el material:

$$\mathbf{P} = \vec{\alpha} \cdot \mathbf{E} \quad (13)$$

siendo $\vec{\alpha}$ el tensor polarizabilidad de un átomo en un sólido.

Las vibraciones normales de la red del sólido tienen una frecuencia ω_q , que modulan la polarizabilidad de los átomos a medida que vibran. Esto implica que, a medida que ocurre la vibración, existe un cambio en la polarizabilidad.

El campo eléctrico oscilante que incide sobre el sólido, con frecuencia ω_i , está dado por:

$$\mathbf{E} = E_0 \sin \omega_i t \quad (14)$$

La vibración normal de la red en el sólido con frecuencia ω_q modula la polarizabilidad:

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \sin \omega_q t \quad (15)$$

Momento dipolar eléctrico:

$$\mathbf{P} = E_0 (\alpha_0 + \alpha_1 \sin \omega_q t) \sin \omega_i t \quad (16)$$

$$\mathbf{P} = E_0 \left[\alpha_0 \sin(\omega_i t) + \frac{1}{2} \alpha_1 \cos(\omega_i - \omega_q)t - \frac{1}{2} \alpha_1 \cos(\omega_i + \omega_q)t \right]$$

Los tres términos de la ecuación muestran que la luz será dispersada elásticamente a ω_i (Rayleigh), o inelásticamente siendo modificada por la frecuencia de vibración normal del átomo, ω_q . El fotón será dispersado con energía menor (Stokes) o mayor (Anti-Stokes), dependiendo si se emite o se absorbe un fonón. Es importante mencionar que, la dispersión Rayleigh es la dominante, mientras que la dispersión Raman involucra sólo 1 de cada $10^6 - 10^8$ fotones.

En la **Figura 12** se observa un típico espectro Raman, mostrando los tres tipos de dispersión. El espectro Raman es un gráfico que representa la intensidad dispersada (Intensidad Raman) en función de $\Delta E = E_{\text{láser}} - E_s$ (Desplazamiento Raman, cm^{-1}). Dicho espectro muestra picos que corresponden a la energía del fonón, E_q . Por convención, los procesos de Stokes ocurren a energías positivas mientras que los procesos anti-Stokes ocurren a energías negativas. En el proceso de Stokes el fotón pierde energía para crear un fonón, mientras que, en el proceso anti-Stokes el fotón gana energía por absorción de un fonón. Esto implica que, para este último proceso se requiere de un fonón adicional, y su probabilidad de ocurrencia depende de la temperatura, siendo proporcional a $\sim \exp(-h\omega_q / 2nk_B T)$. A temperatura ambiente su probabilidad es baja, por lo que la intensidad de las bandas Anti-Stokes es baja comparada con la intensidad de las bandas Stokes y es por ello que las bandas Stokes son las más empleadas para el análisis por espectroscopía Raman.

La adquisición del espectro Raman de un cristal, permite obtener de manera simple y rápida información relacionada a su estructura cristalina.

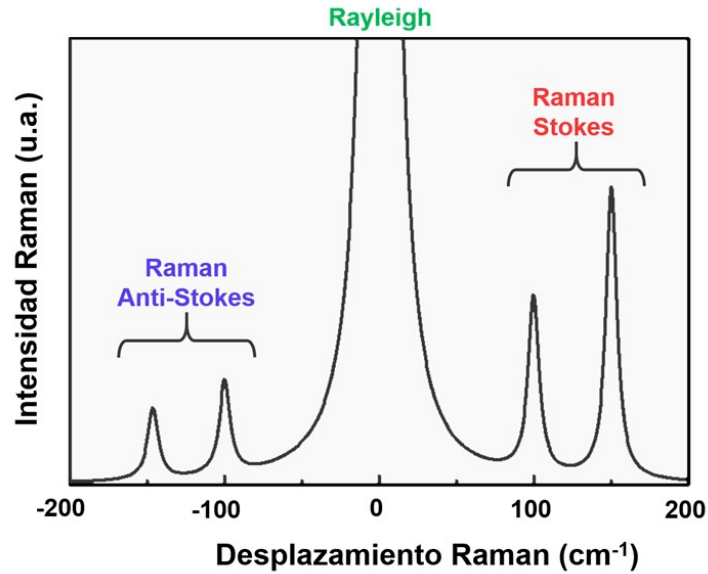


Figura 12. Espectro Raman que muestra las dispersiones Rayleigh (0 cm^{-1}), Stokes (picos a frecuencias positivas) y anti-Stokes (picos a frecuencias negativas), adaptado del libro “Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems”, 1 ed., Wiley, 2011, pag.83.

Forma de las bandas Raman

La forma de una banda Raman es la respuesta de un oscilador armónico amortiguado, con frecuencia ω_q , que es forzado por un campo eléctrico externo con frecuencia ω . Si Γ_q , es la energía que genera el amortiguamiento, la intensidad dispersada se representa por una curva Lorentziana:

$$I(\omega) = \frac{I_0}{\pi \Gamma_q} \frac{1}{(\omega - \omega_q)^2 + (\Gamma_q)^2} \quad (17)$$

El centro de la curva da la frecuencia de vibración natural del fonón (ω_q). Existen casos donde la forma de la curva se desvía de la forma de una Lorentziana, por ejemplo: cuando la banda proviene de la contribución de más de un fonón. La banda Raman, en este caso, se deconvoluciona utilizando varias curvas Lorentzianas, dependiendo de la contribución de cada una.

2.1.1. Microscopía Raman del grafeno

Los espectros de Raman de grafeno se basan en fonones, que dependen de la estructura atómica del cristal. El espectro Raman permite estudiar similitudes y diferencias entre los distintos materiales que conforman la familia de los nanocarbones sp^2 . Las relaciones de dispersión de fonones $\omega(\mathbf{q})$ vs. \mathbf{q} , siendo \mathbf{q} el vector de onda del fonón, para grafeno monocapa, se calculan utilizando el modelo de fuerza constante, que considera las fuerzas interatómicas como resortes ideales. El vector de onda " \mathbf{q} " brinda información respecto a la longitud de onda de la vibración ($q = 2\pi/\lambda$) y a la dirección en la cual ocurre la oscilación. En el gráfico de dispersión para grafeno monocapa exhibido en la **Figura 13**, se puede observar que existen 6 fonones característicos, ya que la celda unitaria está formada por dos átomos (A y B). Existen ramas de fonones acústicos (A) y ópticos (O), estos pueden ser longitudinales (L) o transversales (T) dependiendo si la amplitud de la vibración es paralela o perpendicular al vector de onda, respectivamente.³¹ Los fonones en el punto de simetría Γ incluyen dos estiramientos C-C en el plano, y se denominan iTO e iLO (son degenerados) dependiendo si las vibraciones son perpendiculares o no, a la dirección del vector de onda \mathbf{q} . Los modos oTA , iTA e iLA en el punto Γ son traslaciones en las direcciones x , y , z por lo que no tienen fuerza de restauración ($\omega = 0$).

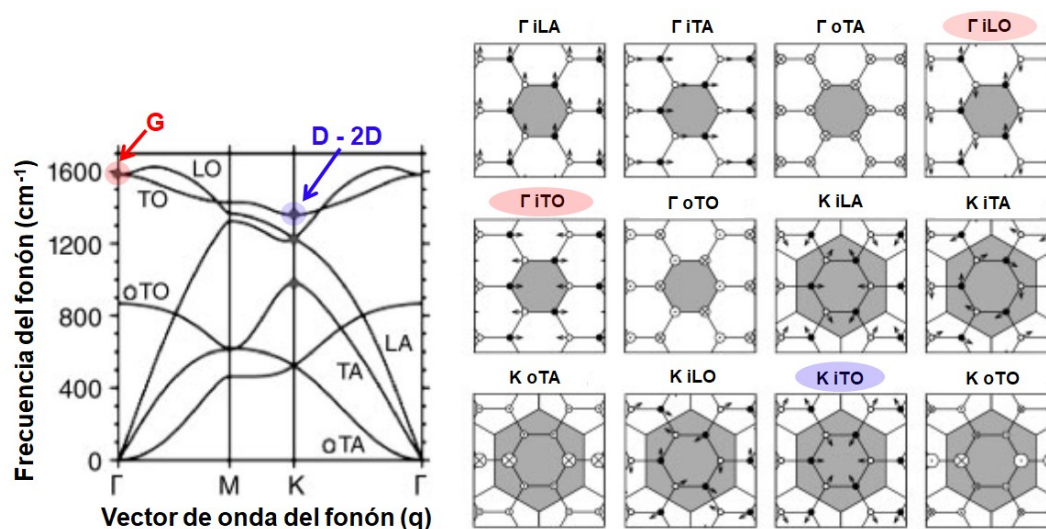


Figura 13. Gráfico que muestra las relaciones de dispersión de fonones, frecuencia del fonón vs. q , para grafeno monocapa (izquierda) y esquema que exhibe los modos vibracionales relevantes en los puntos de alta simetría (derecha). En rojo se marcaron los fonones (en el punto Γ) vinculados con la banda G y en azul (en el punto K), los vinculados con las bandas D y 2D. Adaptado de “Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems”, 1 ed., Wiley, 2011, pag.53 y de Samsonidze *et al.*, 2007).

Procesos dispersivos Raman de distinto orden:

El orden del proceso Raman está dado por el número de eventos dispersivos involucrados:

- Proceso dispersivo Raman de primer orden: involucra un único proceso dispersivo (la generación de un fonón). Para que se cumpla la conservación de la cantidad de movimiento, el vector de onda del fonón debe ser igual a cero ($q = 0$). Es decir, que solo los fonones cercanos al punto Γ ($q = 0$) pueden ser activos en un proceso de primer orden. Este proceso da origen a la banda G del grafeno, como se verá luego.
- Proceso dispersivo Raman de segundo orden: involucra dos procesos dispersivos (dos fonones). En este caso, para que se conserve la cantidad de movimiento se requieren dos fonones con vector de onda q y $-q$ (iguales y de signo opuesto). Este proceso da origen a la banda 2D del grafeno, como se verá luego.

- Cuando se rompe la simetría del cristal por la presencia de defectos, fonones con $q \neq 0$ son permitidos en Raman y la conservación de la cantidad de movimiento se satisface por un proceso de dispersión elástica por un defecto. En este caso, se tiene una dispersión inelástica generada por la emisión del fonón y una dispersión elástica por un defecto en la red. Este proceso da origen a la banda D del grafeno, como se verá luego.

En la **Figura 14** se pueden observar los espectros Raman de grafeno y grafito.² Se procederá a explicar el origen y características de las principales bandas (G, 2D y D),^{32,1} lo cual es fundamental para poder interpretar los cambios que experimentan estas bandas en los espectros Raman que se presentan a lo largo de este trabajo de tesis.

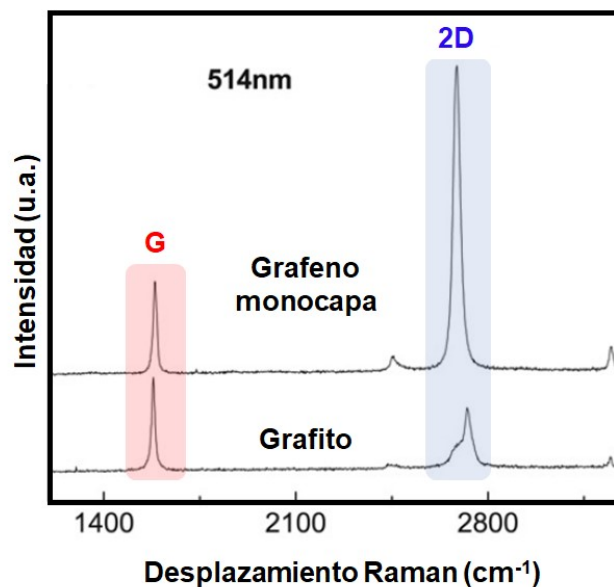


Figura 14. Comparación de los espectros Raman para grafito y grafeno monocapa, obtenidos empleando un láser de 514 nm (adaptado de Ferrari *et al.*, 2006).

Origen de la banda G: Resonancia simple, proceso Stokes

La banda G está presente en el espectro Raman de todos los sistemas sp^2 , alrededor de 1580 cm^{-1} . Está vinculada al modo de estiramiento del enlace C-C en el plano. Corresponde a los fonones ópticos transversales (iTO) y longitudinales (iLO), que están degenerados, en el punto Γ (proceso de primer

orden, $q = 0$). El círculo rojo en el gráfico de dispersión de fonones del grafeno muestra la frecuencia y el vector de onda del fonón que da origen a la banda G, **Figura 15.**

Mecanismo

- 1) Se crea un par electrón-hueco.
- 2) Dispersión inelástica con un fonón con vector de onda en Γ en el espacio recíproco (emisión de un fonón).
- 3) Recombinación del par electrón-hueco.

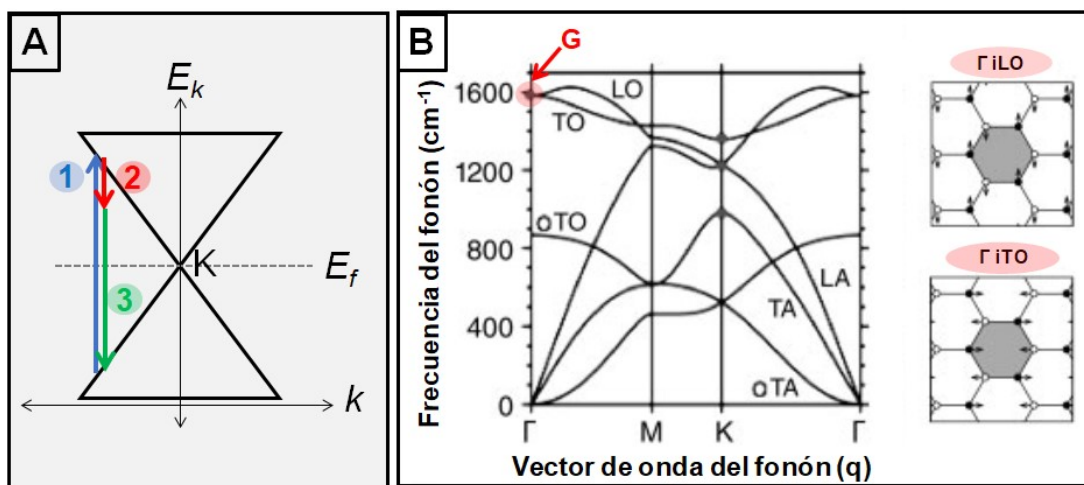


Figura 15. (A) Estructura de bandas, que muestra E_k vs. k en la zona linealmente dependiente (en el punto K del grafeno). (B) En la figura se muestran los modos de vibración correspondientes a los fonones iLO e iTO en el punto Γ , que dan origen a la banda G y la frecuencia de vibración del fonón que sale del gráfico de dispersión.

Características de la banda G:

- Debido a la fortaleza del enlace C-C y la pequeña masa de átomo de C, la banda G presenta una frecuencia relativamente alta, lo que permite identificar pequeñas perturbaciones en su valor.
- Presión hidrostática sobre el grafeno desplaza su frecuencia, ω_G .
- Doblar el grafeno genera que la banda G, se separe en dos picos con frecuencias ω_G^+ y ω_G^- (lo que ocurre con el grafeno enrollado para formar nanotubos de carbono).

- El dopaje del grafeno (cambios en el nivel de Fermi cerca del punto K) genera que la ω_G se desplace hacia el azul, frecuencias mayores, para un dopaje leve. Para niveles de dopaje mayores pueden causar desplazamientos hacia el azul, frecuencias mayores, para un dopaje “tipo p ” o desplazamientos hacia el rojo, frecuencias menores, para un dopaje “tipo n ”.
- El aumento de temperatura generalmente desplaza hacia el rojo la ω_G .
- El ancho de la banda G suele variar entre 10 y 15 cm^{-1} .

Origen de la banda 2D: Doble resonancia (DR), Proceso Stokes

La banda 2D es la huella Raman de los materiales de carbono que presentan estructura sp^2 , y se observa como un pico (o multipico) en el rango de 2500-2800 cm^{-1} , variando de acuerdo a la energía del láser utilizada. Su origen es un proceso de doble resonancia “intervalley”, de segundo orden que involucra dos fonones iTO en la cercanía del punto K (modo de “respiración” del anillo de seis átomos). Este proceso Raman requiere dos fonones con vector de onda q y $-q$ (iguales y de signo opuesto) para que se conserve la cantidad de movimiento. Es un proceso “intervalley” ya que el vector de onda “ q ” conecta dos bandas de conducción en dos puntos K y K’ de la zona Brillouin (**Figura 16**).

El grafeno por su diagrama de bandas presenta una energía prohibida igual a cero ($E_g = 0$), entonces siempre existe un electrón que tenga un vector de onda k , para que cual $E_{\text{láser}}$ satisface $E_{\text{láser}} = E^c(k) - E^v(k)$. Este electrón foto excitado con vector de onda k , luego es dispersado emitiendo un fonón con vector de onda q a un estado $k-q$. Si en la estructura vibracional del grafeno existe un fonón con vector de onda q y energía E_q , este fonón conecta las bandas de conducción en los puntos K y K’. Estos dos procesos: interacción fotón - electrón y dispersión electrón - fonón serán resonantes, por eso el proceso se llama de doble resonancia (DR).

Mecanismo:

- 1) Creación de un par electrón-hueco.
- 2) Dispersión inelástica con un fonón, q (emisión de un fonón).

- 3) Dispersión inelástica con un fonón, $-q$ (emisión de un fonón).
- 4) Recombinación del par electrón hueco.

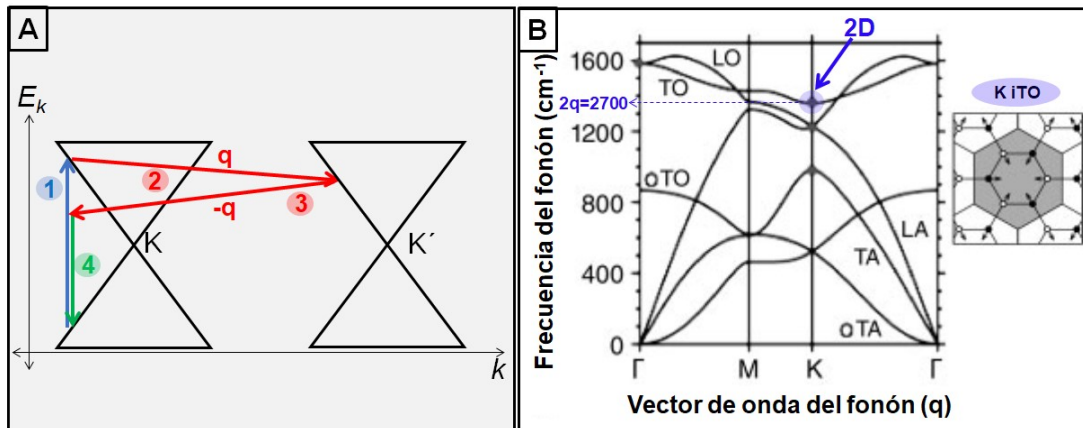


Figura 16. (A) Estructura de bandas, que muestra E_k vs. k en la zona linealmente dependiente (puntos K y K' del grafeno). (B) En la figura se muestra el modo de vibración correspondiente al fonón iTO en el punto K. La banda 2D tiene su origen en la emisión de dos fonones (q y $-q$). Se observa que al multiplicar por dos la frecuencia que sale del gráfico de dispersión, se obtiene la frecuencia característica de la banda 2D (alrededor de 2700 cm^{-1}).

Características de la banda 2D:

- La frecuencia de la banda 2D aparece a 2700 cm^{-1} para $E_{\text{láser}} = 2.41 \text{ eV}$ pero su frecuencia varía en función de la $E_{\text{láser}}$ utilizado (comportamiento dispersivo). Su dispersión es $\partial\omega_G / \partial E_{\text{láser}} = 90 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ para grafeno monocapa, y varía levemente cambiando la estructura sp^2 .
- La sensibilidad de la banda 2D permite utilizarla para cuantificar el número de capas de grafeno y el tipo de apilamiento entre las capas en FLG y grafito.
- La forma y el ancho de la banda 2D cambian en función del número de capas de grafeno: 1LG exhibe una única Lorentziana (24 cm^{-1}) y la intensidad de la banda 2D es 2 a 4 veces la de la banda G. 2LG con apilamiento Bernal AB exhibe 4 Lorentzianas y la intensidad de la banda 2D es igual o menor a la banda G. 3LG con apilamiento Bernal AB, se ajusta con 6 Lorentzianas. HOPG se ajusta con dos picos. El grafito turbostático presenta un único pico, pero es más ancho y está desplazado hacia el azul respecto a la banda 2D en grafeno monocapa.

- Tipo de apilamiento: HOPG (Bernal AB) se ajusta con dos Lorentzianas, mientras que el grafito turbostático se ajusta con una única Lorentziana, pero con un ancho de banda mayor al que presenta el grafeno monocapa.
- La banda 2D también puede utilizarse para estudiar el “dopaje p o n ” del grafeno. Un corrimiento hacia el azul se observa para dopaje tipo p , mientras que, un desplazamiento hacia el rojo es observado para un dopaje tipo n . La magnitud del desplazamiento depende del tipo de átomo dopante mientras que la intensidad relativa de la banda 2D, entre el grafeno dopado y el grafeno prístino (sin dopar), se usa para determinar la concentración de dopante.

Origen de la banda D: Doble resonancia (DR), Proceso Stokes

La banda D indica la presencia de desorden (o defectos) en los sistemas sp^2 . Se observa como un pico en el rango de $1250 - 1400 \text{ cm}^{-1}$. Esta banda proviene de los modos de “respiración” del anillo de C, y requiere de un defecto para su activación. Este modo proviene del fonón iTO alrededor del vértice K de la zona Brillouin. Se trata de un proceso de doble resonancia “intervalley” activada por un defecto. Es un proceso de segundo orden, que involucra dos procesos dispersivos uno inelástico (emisión de un fonón) y otro elástico (generado por un defecto en la red, o impureza). La banda D' que también surge por la presencia de desorden y se activa por un defecto o impureza en la red, involucra también dos procesos dispersivos (uno elástico y uno inelástico) pero de tipo “intravalley”. El modo asociado proviene del fonón iLO en la proximidad de Γ .

En definitiva, las bandas D y D' son las que indican principalmente la presencia de desorden, son de tipo dispersivas y aparecen alrededor de 1345 y 1626 cm^{-1} , respectivamente. En estos casos, se rompe la simetría del cristal al introducir desorden en la red generando fonones permitidos con vector de onda “ q ” distinto de cero. Luego, la conservación de la cantidad de movimiento se satisface por un proceso de dispersión elástica originada por un defecto.

Mecanismo (exhibido en la Figura 17):

- 1) Creación de un par electrón-hueco

- 2) Dispersión inelástica con un fonón (emisión de un fonón).
- 3) Dispersión elástica con un defecto.
- 4) Recombinación electrón-hueco.

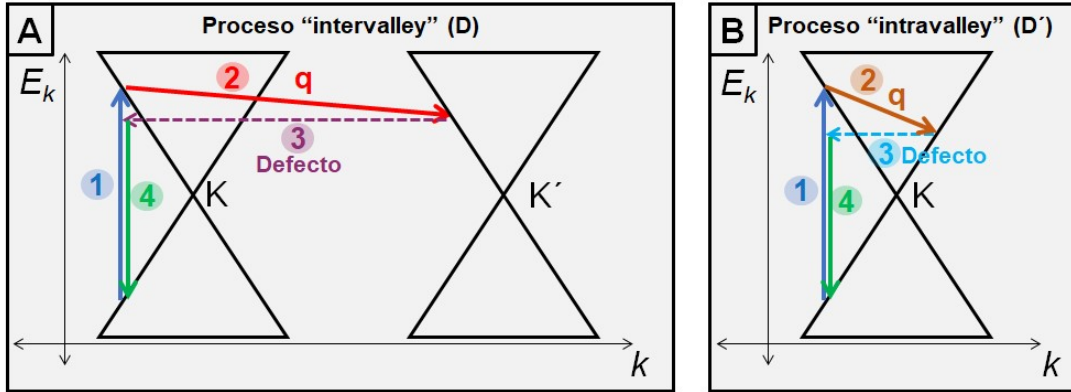


Figura 17. (A) Estructura de bandas, que muestra E_k vs. k en la zona linealmente dependiente (puntos K y K' del grafeno) para los procesos de dispersión “intervalley” asociado con la banda D (A) e “intravalley” asociado con la banda D' (B).

Características de la banda D:

- La frecuencia de la banda D aparece a 1350 cm^{-1} para $E_{\text{láser}} = 2.41 \text{ eV}$, pero cambia en función de la $E_{\text{láser}}$ utilizado. Su dispersión es $\partial\omega_D/\partial E_{\text{láser}} = 50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ para grafeno monocapa, y se modifica levemente al cambiar la estructura sp^2 .
- La intensidad de la banda D puede ser utilizada para cuantificar el desorden.
- El ancho de la banda D varía en función del grado de desorden, pudiendo variar de 7 cm^{-1} a cientos de cm^{-1} para materiales de carbono altamente defectuosos.
- La relación normalizada I_D/I_G es habitualmente utilizada para medir la cantidad de desorden de la muestra.

2.1.2. Raman en grafeno crecido sobre Ni

En la **Figura 18** se pueden observar distintos espectros Raman de películas de grafeno crecidas por CVD sobre Ni (111), exhibiendo relaciones de intensidades y anchos de bandas muy variables en función de la zona de la muestra analizada.³³ En general, se considera que el FWHM de la banda 2D, su número de onda, y la relación de intensidad I_{2D}/I_G permiten estimar el número de capas de grafeno, sin embargo, existen otros factores que complican el análisis, tales como, el tipo de apilamiento y/o la fuerte hibridación entre G – Ni. Los cambios en los espectros Raman y sus implicancias, para el sistema G - Ni, serán mostrados en profundidad a lo largo de la tesis, pero sobre todo en el **Capítulo 3** de la misma.

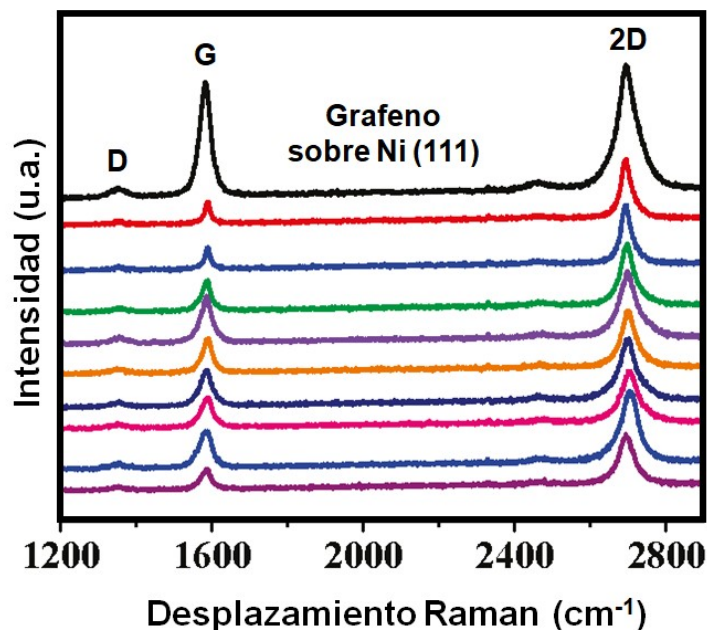


Figura 18. Espectros Raman obtenidos, en distintas zonas de la muestra, para grafeno crecido sobre Ni (111) por CVD (adaptado de Zhang *et al.*, 2010).

En la **Figura 19 A** se puede observar el gráfico que muestra la energía de las bandas de grafeno cuando se encuentra hibridado con Ni (111).¹⁴ Se observan cambios en las energías de las bandas con respecto al gráfico mostrado en la **Figura 5** para grafeno monocapa suspendido. Se destaca que el cono de Dirac en el punto K ya no se observa para grafeno sobre Ni y la disminución de

energía de la banda π genera el surgimiento de una energía prohibida (E_g), de manera que, π y π^* ya no se tocan en el punto K.

Esta hibridación del grafeno y el Ni también genera cambios en el gráfico de dispersión de fonones. En la **Figura 19 B** se puede observar el gráfico de dispersión para grafeno sobre Ni, donde se observan importantes cambios respecto al gráfico de dispersión de fonones para grafeno suspendido (**Figura 13**). Estos cambios tienen dos orígenes, el estiramiento de los enlaces C-C requerido para acoplarse con la red de Ni (111) y la fuerte adsorción del grafeno sobre el Ni (111). El aumento de la longitud del enlace C-C, genera que los modos ópticos longitudinales (iLO) y transversales (iTO) se relajen, con lo cual la constante de fuerza de estiramiento disminuye y la frecuencia de vibración se corre hacia número de ondas menores. Esto se evidencia en la frecuencia de los modos iLO e iTO en el punto Γ corrida hacia número de ondas menores. Por otro lado, la hibridación entre la banda “d” del metal con la banda π del grafeno y la transferencia de carga del metal al grafeno genera cambios importantes en la relación de dispersión. Los fonones ópticos iLO en el punto Γ e iTO en el punto K se vuelven planos en vez de presentar el pliegue característico para grafeno suspendido (anomalía de Kohn). Esta pérdida de la anomalía de Kohn se debe al fuerte cambio en la estructura electrónica. La pendiente de los fonones ópticos en Γ y K es una medida del acoplamiento electrón - fonón entre los modos de vibración de los átomos de la red y la banda π del grafeno. La hibridación entre el Ni y el grafeno y desplazamiento de la banda π , que genera el surgimiento de la energía prohibida, aniquila completamente el acoplamiento electrón – fonón, además de la pérdida de la condición de resonancia.³⁴

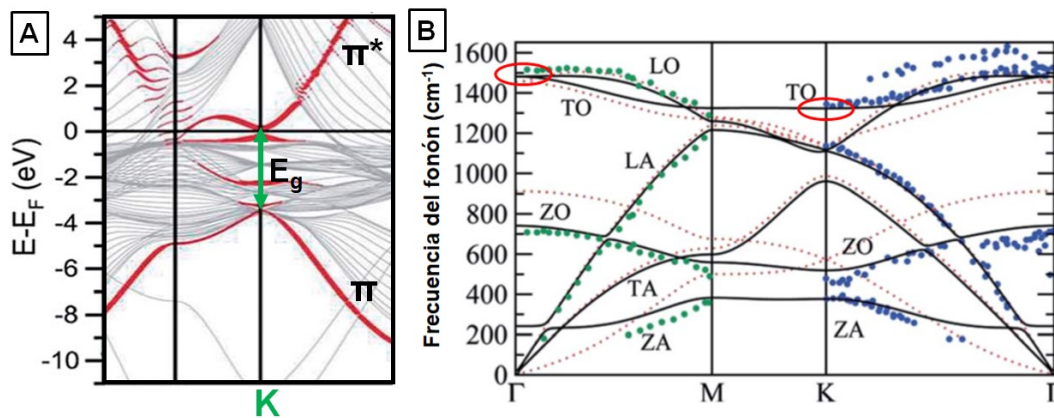


Figura 19. (A) Estructura de bandas electrónicas de grafeno sobre Ni (111). Se observa que surge una energía prohibida (E_g) en el punto K, (las bandas π y π^* ya no se tocan en el punto K). (B) Espectro de fonones para grafeno sobre Ni (111). Las líneas sólidas representan valores calculados mediante simulaciones mientras que los puntos representan resultados experimentales. Ambas figuras fueron extraídas del trabajo de Dahal *et al.*, 2014.

En consecuencia, en función de los estudios teóricos y simulaciones reportadas en la literatura, no se debería observar señal Raman para grafeno monocapa sobre Ni (111). Esto es muy importante porque muchas veces se obtienen espectros Raman de grafeno sobre Ni, que a simple vista parecen característicos de una monocapa,³⁵ pero deben ser analizados con cuidado porque habitualmente se corresponden con grafeno bicapa o multicapa con cierto ángulo de rotación entre las capas,³⁶ como desarrollaremos en profundidad a lo largo de la tesis.

2.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN INTENSIFICADA POR SUPERFICIE (SERS)

La interacción de un haz de luz monocromático con una molécula, en un estado vibracional dado, genera un proceso de dispersión de luz que está vinculado con la polarizabilidad de la molécula. Por la regla de selección, para que una molécula sea activa en Raman debe producirse un cambio en la polarizabilidad (α) de la molécula con la coordenada normal de la vibración (q), es decir.^{26,37}

$$\left(\frac{\delta\alpha}{\delta q}\right)_0 \neq 0 \quad (18)$$

El campo electromagnético incidente, induce un momento dipolar (μ_{inc}) en la molécula que es proporcional a la polarizabilidad de dicha molécula:

$$\mu_{ind} = \alpha_{molécula} \cdot E_{loc}(\omega_{ind}) \quad (19)$$

La polarizabilidad de la molécula es función de las propiedades de dicha molécula y se modifica durante la vibración. La intensidad Raman de un modo vibracional específico para una molécula determinada, depende del cambio en la polarizabilidad que genere dicho modo de vibración. Cuanto mayor cambio de polarizabilidad genere un modo de vibración, más intensa será la banda de Raman. Sin embargo, hay que destacar que los procesos de dispersión Raman no son muy eficientes, ya que para procesos no resonantes solo un fotón de cada 10^7 es dispersado por la muestra, lo que genera que las bandas Raman presenten baja intensidad. La eficiencia de una molécula para dispersar la luz por Raman se determina por la sección eficaz (“*cross - section*”). Para procesos Raman no resonantes la sección eficaz por molécula se encuentra en el rango de 10^{-31} - 10^{-29} $\text{cm}^2 \text{sr}^{-1}$, mientras que, si comparamos con la espectroscopia de fluorescencia la sección eficaz esta en el orden de 10^{-16} $\text{cm}^2 \text{sr}^{-1}$. En procesos Raman resonantes, para una molécula como la Rodamina 6G, la sección eficaz puede alcanzar valores del orden de 10^{-23} - 10^{-24} $\text{cm}^2 \text{sr}^{-1}$.

En base a esto, surgió la técnica llamada espectroscopia Raman intensificada por superficie (“*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*”, SERS) que se basa en emplear superficies metálicas altamente rugosas o nanoestructuras metálicas para incrementar la señal.³⁸ Este efecto fue descubierto por Fleischmann et al. en 1974,³⁹ quienes reportaron una señal Raman inesperadamente alta para la piridina adsorbida sobre un electrodo de Ag rugoso. La sección eficaz para un proceso Raman exaltado por superficie puede alcanzar valores del orden de $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ sr}^{-1}$. Actualmente se sabe que la exaltación SERS tiene dos orígenes: el mecanismo electromagnético (EM) y el mecanismo químico. Los factores de exaltación (“*Enhancement Factor*”, EF) promedio que suelen obtenerse son de 10^4 a 10^6 pudiendo alcanzar, en ciertos casos, valores de hasta 10^{10} .⁴⁰

De la **ecuación 18**, se observa que la magnitud de μ_{ind} es el producto de la polarizabilidad molecular y del campo eléctrico local. Para que exista un efecto SERS la interacción de la molécula con una superficie metálica nanoestructurada debe intensificar alguno de ellos, ya sea el tensor $\alpha_{molecular}$ o el vector E_{loc} , de manera de lograr la intensificación de la señal Raman. El mecanismo EM está asociado con la amplificación del vector E_{loc} , mientras que, el mecanismo químico está asociado con el incremento del tensor $\alpha_{molecular}$.

- 1) Mecanismo de intensificación electromagnético, EM:** Este efecto se basa en la interacción de la luz con los electrones de conducción localizados en la superficie del metal, gracias a la generación de plasmones superficiales (SPs). Un plasmón superficial se entiende como la oscilación colectiva de los electrones de conducción localizados en la superficie de la estructura metálica. En la presencia de un campo eléctrico externo esas oscilaciones plasmónicas pueden ser perturbadas. Para las nanopartículas (NPs), las cuales poseen dimensiones que son comparables a la longitud de onda de la luz incidente, los centros metálicos de éstas ejercen fuerzas atractivas sobre los electrones libres que se encuentran en sus superficies, de manera que surge una resonancia. Este fenómeno se denomina resonancia de los plasmones superficiales (“*localized surface plasmon resonance*”, LSPR) y genera dos efectos: a) que los campos eléctricos cercanos a

las superficie de la NP sean fuertemente intensificados y que se encuentren confinados a la superficie de la mismas (disminuyendo con la distancia a la superficie de la NP), b) que el espectro de extinción óptica de la NP (absorción + dispersión) tenga un máximo en la frecuencia de resonancia del plasmón (ω_{\max}). Esta ω_{\max} depende, entre otros parámetros, de la función dieléctrica del metal, ϵ_{metal} , y del medio, ϵ_m .

Esta intensificación del campo eléctrico en la superficie de la NP genera que la molécula adsorbida sobre la superficie esté sometida a un E_{loc} mucho más grande. Luego la radiación Raman dispersada por la molécula resulta también intensificada por el mismo mecanismo. La resonancia de los plasmones superficiales depende del tamaño, la forma y la composición de la NP. A su vez, la distancia entre NPs, (procesos de agregación de NPs), puede llevar a la generación de puntos calientes (“hot spots”), que son intersticios entre dos partículas donde la intensidad del campo electromagnético es muy elevada. Por otro lado, la distancia entre la molécula y la NP metálica es fundamental, ya que la intensidad SERS es proporcional a $1/d^{12}$, disminuyendo rápidamente con el aumento de la distancia. Se ha demostrado que la intensificación Raman es detectable hasta valores de distancia $\leq 5 - 10 \text{ nm}$.⁴¹

2) Mecanismo de intensificación química, CT: Este mecanismo se basa en el aumento del tensor $\alpha_{\text{molecular}}$. Para explicar este mecanismo se suele emplear el modelo de transferencia de carga entre la molécula y la superficie metálica.⁴² Para ello la molécula debe adsorberse químicamente sobre el metal, permitiendo la formación de un complejo de transferencia de carga. El proceso involucra la transferencia de un electrón del nivel de Fermi del metal al nivel LUMO de la molécula. La ω_{inc} está en resonancia con la transición de transferencia de carga del complejo, lo cual intensifica la señal. Luego el electrón se relaja nuevamente hacia el metal. El fotón dispersado brinda información sobre el estado vibracional de la molécula. La intensificación química, que es generalmente más débil que la electromagnética, suele alcanzar valores de dos órdenes de magnitud como máximo.

2.3. ESPECTROSCOPIA UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis es una técnica que brinda información sobre las transiciones electrónicas que ocurren en el material. La fracción de la luz transmitida puede describirse por la ley de Lambert – Beer que establece que la fracción de luz medida luego de la interacción con la muestra (I , medida como reflectancia o transmitancia), respecto a la luz incidente (I_0) depende del camino óptico de la luz a través del material (l), la probabilidad de absorción (σ) de la transición y la diferencia de población entre el estado inicial (N_1 , del nivel electrónico E_1) y el estado final (N_2 del nivel electrónico E_2).⁴³

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma(N_1 - N_2)l} \quad (20)$$

La ley de Beer establece que la absorción es proporcional a la concentración del material que absorbe, mientras que, la ley de Lambert establece que cada capa del material absorbe igual fracción de la luz incidente.

$$A = \epsilon c l \quad (21)$$

Donde A es la absorbancia, ϵ es el coeficiente de absorptividad molar del material, c es la concentración de las especies que absorben y l es el camino que recorre la luz a través de la muestra.

La absorbancia se puede normalizar respecto al camino óptico de la luz a través del material (en un film, representaría su espesor), obteniéndose el coeficiente de absorción α .

$$\alpha = \frac{\ln(10) \times A}{l} \quad (22)$$

La espectroscopia UV-Vis es una herramienta muy útil para la estimación del band gap óptico, ya que muestra transiciones electrónicas entre la banda de valencia y la banda de conducción. El band gap óptico no es necesariamente igual al band gap electrónico (que se define como la diferencia de energía entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, E_g)

pero se suelen aproximar. El band gap óptico se puede estimar del espectro UV-vis.⁴³

La excitación del electrón desde la banda de valencia hacia la banda de conducción, se denomina absorción fundamental. La energía y la cantidad de movimiento total se deben conservar durante el proceso de absorción. El coeficiente de absorción, α , para cierta energía de fotón, $h\nu$, es proporcional a la probabilidad, P_{12} , de la transición de un electrón del estado inicial E_1 al estado final E_2 , la densidad de electrones en el estado inicial $g_v(E_1)$, y la densidad disponible en el estado final, $g_c(E_2)$.⁴⁴

$$\alpha(h\nu) = P_{12}g_v(E_1)g_c(E_2) \quad (23)$$

Las transiciones electrónicas se pueden clasificar en directas o indirectas (**Figura 20**):

A) Transiciones directas: el sistema involucra al par electrón-hueco y al fotón absorbido. En este caso el máximo de la banda de valencia tiene el mismo vector de onda que el mínimo de la banda de conducción. Para que se conserve la cantidad de movimiento:

$$k_1 = k_2 \quad (24)$$

Se observa en el gráfico de estructura de bandas $E(k)$ vs k , que la transición corresponde a una línea vertical, donde la transición energética corresponde a:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (25)$$

B) Transiciones indirectas: el sistema involucra al par electrón-hueco, un fonón y al fotón absorbido. En este caso, el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no caen en el mismo vector de onda, con lo cual se necesita la absorción o emisión de un fonón para que se conserve la cantidad de movimiento total.

$$h\nu = E_2 - E_1 \pm E_{ph} \quad (26)$$

$$k_2 - k_1 = k_{ph} \quad (27)$$

E_{ph} y k_{ph} corresponden a la energía y el vector de onda asociados al fonón absorbido o emitido.

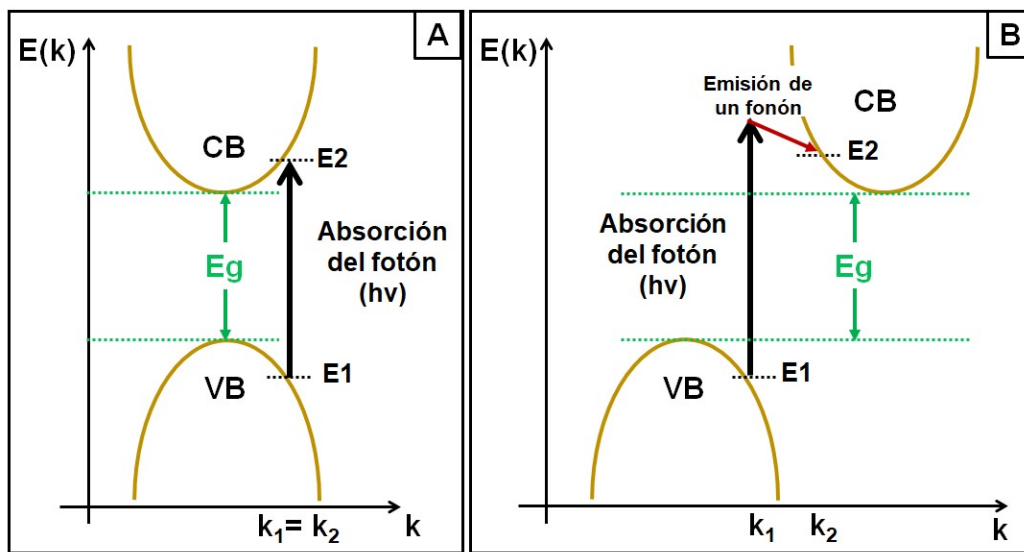


Figura 20. Esquema que representa las transiciones de energía: directa (A) e indirecta (B). Adaptado de “Handbook of Photovoltaic Science and Engineering”, Antonio Luque *et al.*, 2003.

El coeficiente de absorción (α) en función de la energía del fotón puede estimarse como:

$$\alpha = A \frac{(h\nu - E_g)^{\frac{1}{n}}}{h\nu} \quad (28)$$

donde A es una constante, y n depende del tipo de transición: directa ($n = 1/2$) e indirecta ($n = 2$).

Para obtener el band gap óptico primero se debe estimar el coeficiente de absorción (α) en función de la energía del fotón. Para ello el equipo se puede utilizar en modo transmitancia o en modo reflectancia. En el primer caso, se obtienen datos de absorbancia ($I_{\text{medida}} = T$), mientras que, en el segundo caso se obtienen datos de reflectancia difusa ($I_{\text{medida}} = R_d$).

Cuando se tienen muestras rugosas, particularmente polvos, es conveniente emplear la configuración de reflectancia difusa, que implica el uso de una esfera integradora que captura todos los fotones que son reflejados (en todas las direcciones) por la muestra. En este caso, el haz incidente penetra la superficie de la muestra, es parcialmente absorbido, y una fracción de sus fotones es reemitida (reflejada). Para obtener el valor de α en función de R_d se puede emplear la función de Kubelka - Munk (KM):⁴⁵

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s} \quad (29)$$

donde s es el coeficiente de dispersión. Si asumimos que s es independiente de λ , entonces $F(R)$ es proporcional a α , por lo que se suele reemplazar α por $F(R)$.

Existen dos métodos principales para determinar el band gap óptico a partir del coeficiente de absorción:

Diagramas de Tauc: Este método, desarrollado por Tauc⁴⁶ y luego confirmado por Davis y Mott, se basa en graficar $(ah\nu)^{1/n}$ vs. $h\nu$ y luego trazar la recta tangente al punto de inflexión de la curva. Esta recta luego se intercepta con la línea de base y se obtiene gráficamente el valor del band gap óptico. Si bien este método es muy sencillo implica conocer de antemano el tipo de transición (directa o indirecta). Para muchos semiconductores conocidos esta información se encuentra reportada, por ejemplo: el ZnO presenta transición directa, mientras que, el TiO₂ presenta transición indirecta.

Método de DASF (“Derivation of absorption spectrum fitting”): este método fue demostrado por Souri y Tahan,⁴⁷ y evita la necesidad de conocer la

naturaleza de la transición. Este método es una derivación del método ASF (“Absorption spectrum fitting”):

$$A(\lambda) = D\lambda \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right) \quad (30)$$

donde $D = B(hc)^{n-1}(2.303/z) / A$, z es el espesor del film, A es la absorbancia de la película, c es la velocidad de la luz, y λ_g es la longitud que corresponde al band gap óptico. Si se aplica el logaritmo natural, y se deriva respecto a $1/\lambda$ se obtiene la siguiente ecuación:⁴⁸

$$\frac{d\{\ln[A(\lambda)/\lambda]\}}{d(1/\lambda)} = \frac{n}{\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g}\right)} \quad (31)$$

Donde $A(\lambda)$ que representa la absorción de una película en modo transmitancia puede ser reemplazada por $F(R)$ obtenida en modo reflectancia para un polvo.

Entonces al graficar $\frac{d\{\ln[F(R)/\lambda]\}}{d(1/\lambda)}$ vs. $1/\lambda$ se obtiene un pico máximo cuya posición corresponde a $1/\lambda_g$, que luego al realizar la conversión a energía $E = 1239.83/\lambda_g$ se obtiene el band gap (Kirsch *et al.* 2016).

2.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La Microscopia Electrónica de Barrido (“*Scanning electron microscopy*”, SEM), es una técnica muy versátil para el análisis de nanomateriales que consiste en el análisis de la superficie del material con un haz de electrones. Producto de la interacción entre el haz y la muestra se generan distintas señales las cuales son debidamente detectadas, obteniéndose imágenes de alta magnificación que revelan información acerca del tamaño, forma, composición, cristalografía y otras propiedades físicas y químicas de la muestra.

Una de las características más importantes es su alta resolución y la posibilidad de obtener información tridimensional, gracias a su gran profundidad de foco,

entre otros parámetros, en comparación con un microscopio óptico convencional.

El principio de operación básico consiste en la emisión de un haz de electrones con energía, E_0 , entre 0,1 a 30 keV. El haz de electrones es modificado por distintas aperturas, lentes y bobinas que actúan sucesivamente para reducir el diámetro del haz y lograr escanear la muestra con un haz focalizado para analizar posiciones discretas. La interacción del haz de electrones con la muestra genera eventos de dispersión que producen electrones retrodispersados, electrones secundarios y rayos X, que brindan información sobre la muestra como topografía, composición química, estructura cristalina y campos eléctricos y magnéticos locales.⁴⁹

1) Electrones retrodispersados (“*backscattered electrons*”, BSEs), son electrones del haz que salen de la muestra con gran parte de su energía incidente intacta luego de ser dispersados y deflectados por los campos eléctricos de los átomos de la muestra. Es decir, una gran fracción de los electrones del haz incidente sufren eventos dispersivos que cambian su dirección inicial a medida que viajan a través de la muestra, logrando regresar a la superficie y escapar. El monitoreo de la emisión de los electrones retrodispersados permiten obtener información respecto a la topografía, cristalografía y composición química de la estructura. Diferencias en el valor del número atómico promedio (ΔZ) permiten detectar, por diferencias de contraste en la imagen, áreas con diferentes composiciones químicas.

2) Electrones secundarios (“*secondary electrons*”, SEs), se crean cuando la dispersión inelástica del haz de electrones eyecta electrones de valencia débilmente enlazados (en el caso de materiales enlazados iónicamente o covalentemente) o electrones de la banda de conducción (en el caso de los metales), que tienen energías de enlace entre 1 y 15 eV. La característica más importante de estos electrones es su baja energía cinética, que se encuentra entre 0 y 50 eV, estando la mayoría por debajo de 5 eV. Luego de ser eyectado, el SE debe propagarse a través de la muestra mientras sufre dispersiones inelásticas, lo cual disminuye aún más su energía cinética. Los SEs se generan a lo largo

de toda la trayectoria del haz de electrones, pero solo una pequeña fracción de ellos alcanza la superficie con energía cinética suficiente para lograr exceder la barrera de energía superficial y poder escapar. El monitoreo de la emisión de electrones secundarios permite el estudio de la topografía y morfología de la muestra. Se pueden detectar variaciones en la inclinación de la superficie de pocos grados. Los bordes de la estructura se pueden localizar con resolución espacial desde 1 a 10 nm dependiendo de la fuente de electrones y de la naturaleza y geometría de la superficie.

Las señales de los electrones salientes son medidas empleando uno o más detectores de electrones, generalmente, Everhart – Thornley, que es un detector de electrones secundarios (pero es sensible a ambos tipos de electrones: SEs y BSEs) o un detector dedicado específicamente a electrones retrodispersados, que no detecta SEs.

Medición de la composición química elemental por espectroscopia de dispersión de energía de rayos X, (“*Energy dispersive X-ray spectroscopy*”, EDS):

- 3) Un haz de electrones energético (E_0) estimula los átomos de la muestra y genera la emisión de fotones de rayos X “característicos”, con energías bien definidas, que son específicas de cada especie atómica. El espectro de rayos X característicos se puede emplear para identificar y cuantificar los elementos presentes dentro del volumen de muestra que interaccionó con el haz de electrones. Este espectro se mide empleando el espectrómetro de dispersión de energía de rayos X el cual detecta fotones desde 40 eV hasta E_0 (max. 30 keV).

Proceso de generación de rayos X característicos (figura 21):

Para un átomo en su estado fundamental, los electrones de la capa más interna (capa K) se encuentran unidos al núcleo con una energía de ionización (E_c). La energía de ionización, también llamada “energía crítica de excitación” es la energía mínima que se requiere para promover un electrón atómico fuera de la capa K (es decir, fuera de la influencia efectiva de la carga positiva del núcleo). Un haz de electrones energético, con energía cinética mayor a E_c

puede ser dispersado inelásticamente por un electrón atómico de la capa K y eyectarlo del átomo. Para que se produzca la eyección, debe ocurrir una transferencia de energía desde el haz de electrones hacia el electrón atómico, con un valor mínimo igual a E_c . A modo de ejemplo: el átomo de carbono tiene 2 electrones en la capa K ($E_k = 284 \text{ eV}$) y 4 electrones en la capa L ($E_L = 7 \text{ eV}$). La eyección del electrón genera una vacancia en la capa K, dejando al átomo en un estado energético elevado, lo cual es compensado por la transición de un electrón de la capa L hacia la capa K. Esta transición ocurre por la emisión de un fotón. La diferencia de energía entre la capa K y L se expresa como la energía característica del fotón de rayos X generado.⁵⁰

Para el caso del átomo de carbono: $E_v = E_K - E_L = 284 \text{ eV} - 7 \text{ eV} = 277 \text{ eV}$

El fotón de rayos X generado contiene la información respecto a la transición de energía entre capas. Las energías de las capas atómicas de un elemento están definidas con mucha exactitud, al igual que la diferencia entre las capas, por lo que el fotón de rayos X generado tiene una energía que es característica de la especie atómica y de las capas involucradas en la transición.

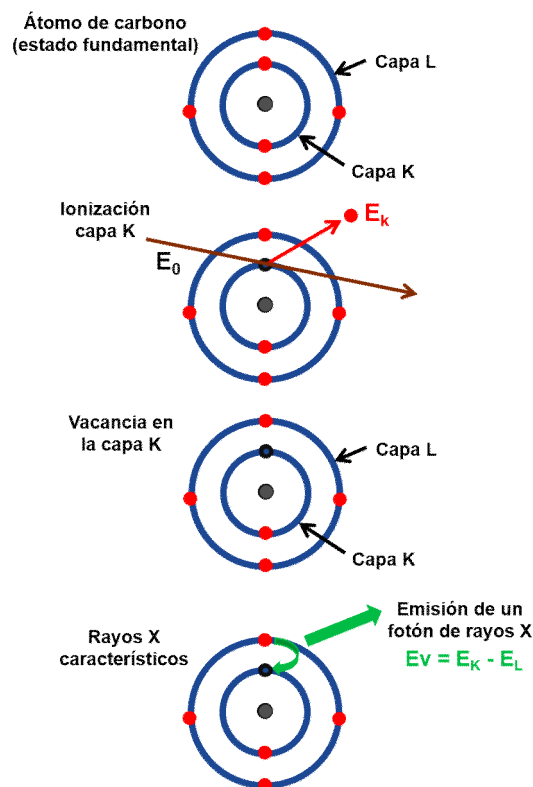


Figura 21. Esquema que muestra el proceso de generación del fotón de rayos X característico. Adaptado de “Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 4^{ta} edición”, Goldstein *et al.*

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE EMISIÓN DE CAMPO (FE-SEM)

Esta técnica sigue los mismos principios que la microscopia electrónica de barrido convencional (SEM) pero, a diferencia, emplea como fuente de electrones un cañón de emisión de campo ("*Field Emission Scanning Electron Microscope*", FE-SEM), que proporciona haces de electrones muy focalizados, lo que mejora notablemente la resolución espacial. Además, este instrumento permite trabajar a muy bajos potenciales (menores a 5 kV), lo que minimiza los efectos de carga en muestras no conductoras y disminuye los daños en muestras sensibles al haz de electrones.

HAZ DE IONES FOCALIZADOS - MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (FIB – SEM, "*Dual-beam*")

Un instrumento de haz de iones focalizados ("*Focused Ion Beam*", FIB), es casi idéntico a un SEM, pero emplea un haz de iones en vez de un haz de electrones. Un instrumento de doble haz, "*dual-beam*", combina todas las funcionalidades del SEM convencional con un haz de iones focalizados, típicamente de Argón o Galio. Ya que el haz de iones se puede enfocar y controlar, este efecto se puede utilizar para modificar la estructura de la muestra a escala nanométrica. Esta combinación permite alterar la muestra mediante pulido iónico ("*Ion Beam Milling*") y caracterizar simultáneamente, con el haz de electrones, las superficies de la muestra que fueron expuestas por el tratamiento con iones. Esta combinación permite estudiar la tercera dimensión con resolución nanométrica.

2.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

En microscopía electrónica de transmisión (*Transmission electron microscopy*, TEM), un haz de electrones de alta energía (monoenergético y coherente) es transmitido a través de una muestra delgada (≤ 200 nm), brindando información acerca de su morfología, cristalinidad, distribución de tamaño y composición química elemental. El TEM es un instrumento muy completo que es capaz de proporcionar tanto imágenes con resolución atómica como información química con resolución espacial de 1 nm o menor. La interacción entre el haz de electrones y los átomos de la muestra, genera electrones dispersados, los cuales son colectados en un detector para construir una imagen bidimensional. De acuerdo a la interacción que se produzca entre el haz de electrones y la muestra los electrones se pueden clasificar en electrones no desviados, electrones desviados elásticamente y electrones inelásticamente dispersados.⁵¹ Los electrones no desviados y desviados elásticamente son los responsables de la formación de la imagen en TEM, mientras que una fracción de electrones inelásticos, los cuales ceden energía a la muestra al incidir sobre ella, provocan el ruido de fondo presente en las imágenes de TEM. Además, se puede obtener el patrón de difracción de electrones de la muestra. Esto se debe a que se producen interferencias en el frente de las ondas transmitidas por la muestra, las cuales son refractadas por una lente en el plano focal posterior originando una imagen de difracción.

Un TEM está constituido por: un sistema de iluminación, una plataforma para la muestra, un lente objetivo, un sistema de magnificación y un sistema de recolección de datos. Todos los componentes están ensamblados en una columna vertical, la cual opera en condiciones de alto vacío (10^{-3} a 10^{-7} Torr). La fuente de electrones es la parte principal del sistema de iluminación. Otro de los componentes principales de un TEM son las lentes condensadores, ya que determinan el límite de resolución de las imágenes colectadas.

2.6. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES GENERADOS POR RAYOS X (XPS)

La espectroscopia de fotoelectrones generados por rayos X (“*X-ray photoelectron Spectroscopy*”, XPS) también conocida como espectroscopia de electrones para el análisis químico (“*electron spectroscopy for chemical analysis*”, ESCA) está fundamentada en el efecto fotoeléctrico descubierto en 1887 por H. Hertz y descrito teóricamente por Einstein en 1905. Para la obtención del espectro XPS, se hace incidir un haz monocromático de rayos X (de energía < 1500 eV) sobre la muestra, de la que salen emitidos, por efecto fotoeléctrico, electrones con una amplia distribución de energías cinéticas. La medición de la energía cinética de los electrones emitidos permite identificar el estado químico de los elementos presentes en la muestra.⁵² Los valores de intensidades sirven para determinar las concentraciones relativas de los elementos presentes.

La energía cinética (“*kinetic energy*”, KE) de cada uno de estos electrones se corresponde con la diferencia entre la energía de los fotones incidentes ($h\nu$) y la energía de enlace del electrón (“*binding energy*”, BE), que corresponde a la energía necesaria para arrancar dicho electrón:

$$KE = h\nu - BE \quad (32)$$

Esto brinda información sobre el tipo de átomo al que se hallaba ligado dicho electrón. Debido a la baja energía que poseen estos electrones y a su fuerte interacción con la materia, solo aquellos que han sido emitidos suficientemente cerca de la superficie de la muestra logran escapar del material y pueden ser detectados. Por esto último, la técnica proporciona información de la superficie del material (generalmente hasta unos 12 nm de profundidad). Por esta técnica pueden detectarse todos los elementos, excepto el hidrógeno y el helio y las muestras pueden ser gaseosas, líquidas o sólidas. Los análisis se realizan en condiciones de UHV (“*ultra high vacuum*”) con una presión base alrededor de 10^{-10} torr para facilitar que los electrones de la muestra lleguen al espectrómetro y evitar la contaminación superficial.

En la región de rayos X los fotones tienen energía suficiente para interactuar con los electrones de la estructura interna de los átomos y detectar así con mucha sensibilidad distintos estados químicos de los elementos. En los niveles internos de los átomos, la energía del electrón está determinada por las interacciones coulombicas con otros electrones y por el potencial de atracción del núcleo. Si se producen cambios en el entorno químico del átomo, se generarán cambios en los electrones de valencia, lo cual modifica la carga del átomo y el potencial. Esto es percibido por los electrones internos y se evidencia experimentalmente como alteraciones en el valor de la BE. Esta sensibilidad de la técnica a modificaciones en el entorno permite que se puedan detectar estados de oxidación, presencia de átomos vecinos, adsorción superficial, entre otras. En las medidas de XPS el primer paso consiste en realizar un "survey" o "wide scan" que es un espectro de baja resolución en una amplia región de energías, en el cual se observan picos de fotoelectrones con BE discretas que corresponden a los electrones presentes en la muestra. Es importante destacar que estos picos corresponden a los fotoelectrones presentes en la muestra cuyas BE eran menor que la energía de la fuente de rayos X.

En el caso de los materiales de carbono, se suele analizar la energía de enlace de los electrones que ocupan el orbital 1s del carbono (banda C1s) y que tiene un valor de 284.6 eV para átomos de carbono en estructuras de grafiticas. La deconvolución de esta banda en sus distintas componentes (empleando curvas Gaussianas o Lorentzianas) permite obtener información acerca del estado de oxidación del material.

2.7. POTENCIAL ZETA

La dispersión dinámica de luz ("*Dynamic light Scattering*", DLS) es una técnica que se emplea para realizar medidas de diámetro hidrodinámico y de movilidad electroforética de partículas en un campo eléctrico, lo que puede utilizarse para calcular el potencial Zeta. Este potencial es un indicador de las fuerzas de repulsión entre las partículas y se usa para estimar la estabilidad de las NPs en el medio. La estabilidad de un sistema coloidal, como lo explica la teoría DLVO

(propuesta por Derjaguin, Landau, Verwey, y Overbeek en 1940),⁵³ está determinada por la suma de las fuerzas atractivas de Van der Waals (V_A) y las fuerzas electrostáticas de repulsión (V_R) que existen entre las partículas. La competencia entre estas dos fuerzas opuestas determina si las partículas se agregan o no. La energía potencial total (V_T) es un balance de estas contribuciones:

$$V_T = V_A + V_R + V_S \quad (33)$$

V_S es la energía potencial debido al solvente, pero su contribución es pequeña y sólo cuando las partículas están muy cerca.

Las partículas se mueven en el medio por movimiento Browniano. Entre ellas existe una fuerza repulsiva que evita que se acerquen demasiado y floculen. Pero si las partículas tienen suficiente energía cinética para superar esta barrera, entonces las fuerzas atractivas de Van der Waals actúan atrayéndolas entre sí y generando que ocurra una agregación (irreversible). En la superficie de la partícula se genera una carga neta la cual afecta la distribución de los iones que la rodean, aumentando en su entorno la concentración de iones con carga opuesta a la de la partícula. Alrededor de la partícula se genera una doble capa eléctrica. La capa líquida que rodea la partícula presenta dos regiones: una interna ("*Stern layer*"), donde los iones están fuertemente unidos, y una región externa, llamada capa difusa ("*Diffuse layer*"), donde los iones están menos unidos. Dentro de la capa difusa hay una distancia límite dentro de la cual los iones y la partícula forman una entidad estable. Entonces cuando la partícula se mueve (por ejemplo, debido a la gravedad), los iones que se encuentran dentro de esta distancia límite se mueven con ella. El potencial a esta distancia límite (que se conoce como superficie de corte hidrodinámico) se denomina potencial Zeta. Si las partículas en suspensión tienen un valor de potencial Zeta muy negativo o muy positivo, tienden a repelerse entre sí y no floculan. Por otro lado, si las partículas tienen bajos valores de potencial Zeta no hay fuerza que evite que las partículas se junten y floculen. Por lo general, el valor que divide entre suspensiones estables e inestables se toma como +

30 mV o -30 mV. Las partículas con potencial Zeta más positivo que + 30 mV o más negativo que -30 mV se consideran normalmente estables.⁵⁴

CAPÍTULO 3: G-3D PARA ADSORCIÓN, SENSADO Y DETECCIÓN DE CONTAMINANTES (SERS)

3.1. INTRODUCCIÓN

Las estructuras de carbono tridimensionales (3D) se presentan como candidatos ideales para nuevos estudios fundamentales y aplicaciones que incluyen la separación de contaminantes,⁵⁵ supercapacitores,⁵⁶ baterías Li-ión,⁵⁷ y detección de bajas concentraciones de analitos a través de la técnica SERS,⁵⁸ entre muchas otras. El Grafeno sobre una espuma de Níquel, por CVD, es muy interesante porque implica hacer crecer un nanocarbon 2D sobre una estructura 3D, altamente porosa, la cual está compuesta por una distribución aleatoria de los poros dentro de la estructura. Como se explicó anteriormente, la espectroscopía Raman es una herramienta muy poderosa, fundamental para caracterizar los nanomateriales 2D,^{1,59} la cual puede utilizarse en conjunto con el grafeno, como método para la exaltación Raman por superficie: GERS⁶⁰ o SERS.⁶¹ El uso de NPs plasmónicas para aplicaciones en SERS es un excelente método para la detección de analitos en concentraciones extremadamente bajas.^{62,63,64}

Los beneficios de combinar grafeno con NPs metálicas para estas aplicaciones ya han sido reportados, por ejemplo, nuestro grupo reportó la utilización de grafeno con NPs metálicas para SERS⁶⁵ y TERS⁶⁶ (“*Tip-enhanced Raman scattering*”) observando que las NPs por sus plasmones (“*hot-spots*”) intensificaban la señal mientras que el grafeno apagaba la mayor parte de la fluorescencia⁶⁷ y fotoluminiscencia⁶⁸ que provenían del analito y de las NPs, respectivamente, y que dificultaban la obtención de la señal. Sin embargo, esos experimentos fueron realizados sobre grafeno crecido por CVD sobre Cu y luego transferido al sustrato deseado. Como se mencionó en el capítulo 1 (**sección 1.7.**), el grafeno sintetizado por CVD sobre Ni es diferente porque la solubilidad de los átomos de carbono en Ni es 50 veces mayor que en Cu.^{14,69} Esto asegura la difusión y precipitación del carbón en toda la superficie catalítica del Ni^{70,13} y abre nuevos interrogantes y desafíos acerca de su

caracterización. Por ejemplo, las bandas Raman principales del grafeno (G y 2D), en ciertas oportunidades, no fueron observadas⁷¹ durante la caracterización del material lo cual a primera vista indicaría que el grafeno no creció en el área analizada. Otra posibilidad es que la fuerte hibridación entre los orbitales π del grafeno monocapa y los electrones d del Ni pueda suprimir la señal Raman del grafeno.³⁴ Otro ejemplo de las características particulares que presenta es que, el grafeno crece formando multicapas y que pueden presentar diferentes tipos de apilamiento que incluyen grafeno rotado (o turbostático) y AB (o Bernal).^{72,73}

El grafeno rotado se caracteriza por una banda 2D intensa y angosta, y a veces, una banda G también intensa dependiendo del ángulo de rotación entre las capas (si el ángulo es cercano o no al ángulo crítico).⁷⁴ La configuración rotada se puede fácilmente confundir con grafeno monocapa porque las características de las bandas (el ancho de la banda 2D y la relación de intensidad 2D a G) son muy similares. Algunas de las propiedades fisicoquímicas que se observan en grafeno rotado son similares a las observadas en grafeno monocapa, como se demostró en predicciones teóricas⁷⁴ y experimentos recientes,^{75,76} mientras que el grafeno tipo AB se comporta similar al grafito.⁷⁷ Por ejemplo, se reportó que la sensibilidad del grafeno ante un dopaje químico (medida en función del desplazamiento de la banda G) varía en función del número de capas y del tipo de apilamiento en el siguiente orden: grafeno monocapa (el más sensible) > grafeno bicapa (rotado) > grafeno bicapa (AB).⁷⁵

Experimentos recientes realizados por Jarrillo-Herrero y colaboradores han revelado un comportamiento sin precedentes para el grafeno bicapa rotado. Ellos mostraron que existe un cierto ángulo de rotación entre dos capas de grafeno, denominado “ángulo mágico”, para el cual se obtiene superconductividad a bajas temperaturas.⁷⁸ Estos experimentos confirmaron que tanto el número de capas como el tipo de apilamiento (y el ángulo de rotación entre las capas) determinan la habilidad que tiene el grafeno para ser modificado por la decoración con NPs⁷⁹ o la adsorción de moléculas.^{80,81,82} Hay diferentes métodos para obtener una heteroestructura compuesta por grafeno y NPs metálicas. Por ejemplo, Kamat y colaboradores emplearon los

electrones generados por la iluminación con luz UV de NPs de TiO₂ depositadas sobre óxido de grafeno (GOx), para reducir simultáneamente iones Ag⁺ y GOx.⁸³ En nuestro laboratorio, se demostró recientemente la adsorción espontánea sobre grafeno de NPs de Au con cobertura orgánica,⁶⁵ además, se emplearon dichas NPs para transferir grafeno sin el uso de polímeros.⁶⁶ Otros métodos han utilizado intercambio galvánico de iones metálicos para obtener heterojunciones pero realizando el proceso sobre espumas de Ni^{84,85} y estructuras dendríticas^{86,87} de metales (desnudas), es decir, sin cubrimiento de grafeno. Posiblemente, la inexistencia de trabajos previos que reporten intercambio galvánico de Ag sobre espumas de Ni recubiertas con grafeno, podría deberse al hecho que el grafeno crece sobre Ni, preferencialmente como multicapa y cubriendo toda su superficie.⁸⁸

En la próxima sección, se muestra la fabricación de una heterojunción compuesta por grafeno multicapa crecida sobre una espuma de Ni, sobre la cual se realiza un intercambio galvánico con iones Ag⁺. Crecer grafeno sobre una estructura de Ni es beneficioso en muchos aspectos: por un lado, el grafeno crece sobre toda la espuma de Ni, asegurando un cubrimiento completo y por otro genera dos tipos de apilamientos de capas, los cuales presentan diferentes propiedades que pueden ser explotadas para sensado molecular/dopaje, GERS. Además, permite la formación de aglomerados de Ag sobre la superficie del grafeno lo cual es ideal para aplicaciones en SERS.

Demostraremos que el grafeno puede ser clasificado en dos configuraciones principales que incluyen rotado y AB. El grafeno rotado es particularmente sensible a bajas concentraciones de analitos adsorbidos sobre su superficie. Esto se deduce al analizar los cambios de las bandas de Raman del grafeno rotado, luego de la adsorción de bajas concentraciones de una molécula prueba (10⁻⁶ M de Azul de Metileno, MB), mientras que, el apilamiento AB parece ser mucho menos sensible. El intercambio galvánico parecería resultar imposible sin el uso de ninguna fuente de energía externa,⁸⁹ considerando que el grafeno crece sobre toda la superficie y que los iones tendrían que traspasar varias capas de grafeno para realizar el intercambio galvánico con el Ni. Llamativamente nuestros experimentos demostraron que los iones Ag⁺ se reducen sobre la superficie del grafeno y lo hacen preferentemente sobre las

arrugas formadas durante la síntesis de grafeno por CVD. Los depósitos de NPs de Ag se usan como puntos base para la detección de pequeñas concentraciones de Thiram y MB. Thiram es un fungicida ampliamente usado, sin embargo, sus residuos son perjudiciales para las personas por lo que es muy importante que pueda ser detectado a bajas concentraciones.

3.2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

3.2.1. REACTIVOS

Borohidruro de sodio (NaBH_4 , 99 %), bromuro de tetraoctilamonio ($\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{BrN}$, 99 %), tolueno (C_7H_8 , 99.9 %), etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 200 proof), acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 99.9 %), nitrato de plata (AgNO_3 , 99.9 %), ácido tetracloroáurico (HAuCl_4), cloruro de trihexil (tetradecil) fosfonio (PIL3, 95 %) fueron comprados de Aldrich Chemical Co. Espuma de Ni (espesor 1.6 mm, porosidad 87 %). Thiram ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_4$, 98 %) y Azul de Metileno (MB, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) fueron comprados en Merck. Los cilindros de gases H_2 (99.999 %), N_2 (99.999 %) y CH_4 (99.999 %) fueron comprados en Linde Argentina. Se empleó Agua Milli-Q (17.8 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) para la preparación de todas las soluciones.

3.2.2. SÍNTESIS DE GRAFENO POR DEPÓSITO QUÍMICO DE VAPORES (CVD)

El crecimiento de grafeno fue realizado por la técnica de síntesis química de vapores, (conocida como “Chemical Vapor deposition”, CVD).⁹⁰ Actualmente, la técnica de CVD permite obtener grafeno con los siguientes atributos: a) alta calidad b) baja presencia de imperfecciones y defectos y c) posibilidad de escalar su obtención. El crecimiento de grafeno se realizó en un horno tubular (O.R.L. Hornos Eléctricos S.A.) equipado con un tubo de cuarzo de 7,5 cm de diámetro y una bomba de vacío. El catalizador utilizado fue una espuma de Ni. Los precursores para el crecimiento de grafeno fueron: N_2 (gas inerte); CH_4 (fuente de C); e H_2 (agente reductor). En la **Figura 22** se muestra el *set-up* experimental para la síntesis de grafeno:

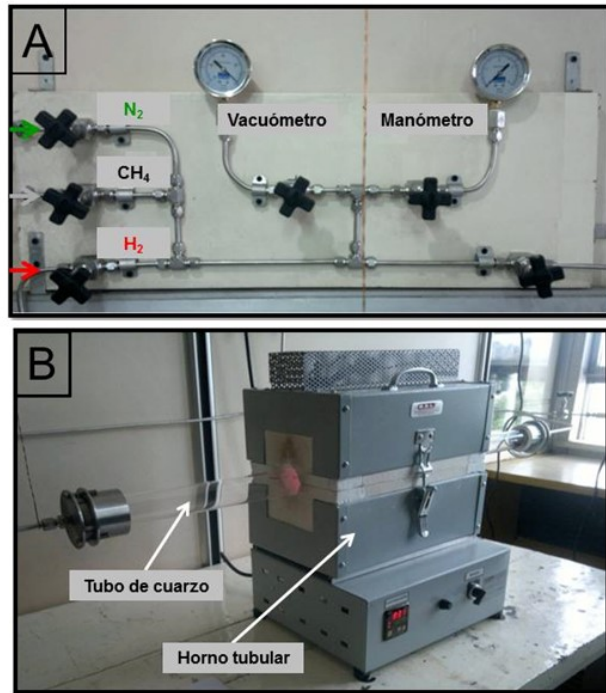


Figura 22. Fotografías mostrando el panel de gases (A) y el horno tubular (B) empleados en la síntesis de grafeno por CVD.

Antes de comenzar el proceso de crecimiento de grafeno, la espuma de Ni (Nif) se sonicó tres veces, durante 20 minutos, en acetona y se colocó en el centro del tubo de cuarzo. El proceso de crecimiento de grafeno implica los siguientes pasos: a) generación de vacío dentro del tubo de cuarzo; b) después de alcanzado un nivel de vacío estable, se permite el ingreso de H₂ el cual está presente durante todo el proceso de síntesis; c) luego, se enciende el horno y se lleva a 950 °C. Luego de 30 min a 950 °C se procede al ingreso de CH₄ por 5 minutos; d) posteriormente se apaga el horno para que comience el proceso de enfriamiento y una vez alcanzada una temperatura menor a los 100 °C se cierra la entrada de H₂ y se hace ingresar N₂ para llevar el sistema a presión atmosférica. Una vez que el sistema alcanzó la presión atmosférica, se procede a abrir las bridas del tubo y extraer la muestra.

Las condiciones de síntesis utilizadas se resumen en la **Tabla 3**. Se destaca que se sintetizó el grafeno a una temperatura alta (950 °C), con un nivel de vacío medio (0,015 torr) y realizando un enfriamiento “lento”, 16 °C/min (en función de los rangos de velocidad empleados en la bibliografía)^{90,91}. Al

emplear una temperatura de síntesis alta y una velocidad de enfriamiento lenta se espera un cubrimiento total de la superficie. Como se explicó en la **sección 1.7.**, la alta temperatura favorece la difusión del C en Ni, por lo cual se disuelve gran cantidad de C y la velocidad de enfriamiento lenta les da mucho tiempo a los átomos de C para que puedan precipitar en la superficie llevando a la formación mayoritaria de grafeno multicapa. Manteniendo la temperatura, la presión y la velocidad de enfriamiento constantes, se modificó la relación de caudales CH₄/H₂ para elegir la condición de síntesis óptima a utilizar.

Tabla 3. Resumen de las dos condiciones de síntesis empleadas para el crecimiento de Grafeno sobre Ni. Las condiciones de la “Síntesis 1” fueron las empleadas para la fabricación de todas las plataformas funcionales desarrolladas en la tesis.

Condiciones de síntesis de Grafeno sobre Ni	Síntesis 1	Síntesis 2
Presión de vacío	0,015 torr	0,015 torr
Caudal de H ₂	75 mL/min	80 mL/min
Caudal de CH ₄	35 mL/min	20 mL/min
Relación CH ₄ /H ₂	0.47	0.25
Temperatura de crecimiento	950 °C	950 °C
Velocidad de enfriamiento	16 °C/min	16 °C/min

Se eligió como condición óptima (en función de los experimentos a realizar) la “**Síntesis 1**”. Todas las plataformas utilizadas a lo largo de la tesis que corresponden a grafeno crecido sobre Ni (G - Nif) se sintetizaron utilizando las condiciones de esta síntesis. La espuma de Ni luego del crecimiento de grafeno presenta una coloración más oscura, pasando de un gris claro a un gris oscuro. La **Figura 23** muestra una curva de temperatura (°C) versus tiempo (minutos) correspondiente a la síntesis de grafeno sobre la espuma de Ni. Los pasos incluyen: I = ingreso de H₂; II=*annealing* en atmósfera de H₂; III= ingreso de CH₄; IV=enfriamiento en atmósfera de H₂; V= ingreso de N₂.

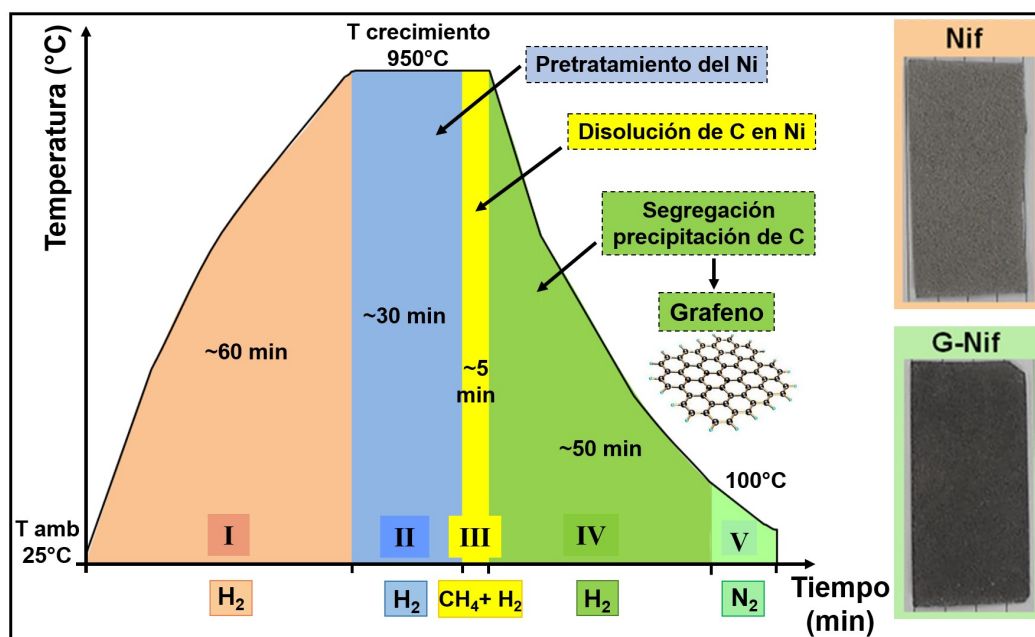


Figura 23. Curva de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) versus Tiempo (minutos) correspondiente a la síntesis de grafeno por CVD sobre una espuma de Ni. En la curva se resaltan los pasos involucrados en el crecimiento de grafeno. A la derecha de la figura se pueden observar dos fotografías que muestran la espuma de Ni antes y después del crecimiento de grafeno.

3.2.3. SÍNTESIS DE NPS DE Au RECUBIERTAS CON BROMURO DE TETRAOCTILAMONIO (ToABr - Au NPs)

Las NPs de Au recubiertas fueron sintetizadas de acuerdo a la reacción en dos fases siguiendo el protocolo de Brust – Schiffrin pero sin la adición de tioles.^{92,93} En forma resumida se colocaron, en un balón de vidrio con agitación magnética 0,71 mL de una solución de HAuCl_4 (25 mM) en 25 mL de agua, y 0,012 g de TOABr previamente disueltos en 50 mL de tolueno. Las dos soluciones fueron combinadas y agitadas hasta que todo el ion AuCl_4^- fue transferido a la fase orgánica (tolueno). Luego, se descartó la fase acuosa (translúcida) y el balón se colocó en un baño de hielo, para tener mejor control de temperatura y asegurar la reproducibilidad. Posteriormente, se agregó NaBH_4 disuelto en agua, en un exceso de 10 veces la molaridad de la sal de Au (III). Rápidamente la solución se tornó de color rojo vino (muy oscuro) indicando la formación de Au NPs. Se dejó la mezcla en agitación por ~ 2 horas, para permitir que los tamaños de las NPs sean homogéneos y luego fue almacenada en la heladera

(~ 4 °C). A esta solución se la denominó solución concentrada de ToABr - Au NPs.

3.2.4. FORMACIÓN DE HETEROJUNCIONES

Intercambio galvánico de iones Ag sobre grafeno crecido sobre espuma de Ni (GNif - Ag intercambiada)

La plataforma GNif fue inmersa en una solución acuosa 0.1 M de AgNO₃ durante 1.0, 2.5 y 5.0 minutos para depositar NPs de Ag sobre la superficie del grafeno por medio de una reacción de intercambio galvánico. La plataforma se enjuagó dos veces en agua Milli-Q y luego se secó a 60 °C por 1 h antes de los experimentos Raman.

Adsorción de NPs de Au recubiertas con surfactante (GNif- Au adsorbed)

La plataforma GNif fue inmersa en una solución concentrada de TOABr-Au NPs por 3 hs. Las NPs de Au se adsorbieron espontáneamente sobre el grafeno 3D debido a las interacciones hidrofóbicas entre el grafeno y los ligandos orgánicos.⁶⁵ Posteriormente, la muestra se enjuagó en alcohol absoluto, se secó y se llevó a 200 °C durante 1 h en un horno tubular para remover la materia orgánica. Finalmente, la muestra se enjuagó nuevamente en etanol y se secó con N₂.

3.2.5. CARACTERIZACIÓN

Los espectros Raman fueron adquiridos utilizando un micro espectrómetro Jasco NRS-4100, equipado con un *grating* de 900 g/mm y un *edge filter*. Se utilizó como fuente de excitación un láser verde de 532.34 nm con 20 mW de potencia. La señal Raman se adquirió utilizando un objetivo de 20 x (0.4 NA- Olympus) y una intensidad de laser de 100 % lo que genera una potencia resultante de ~ 6 mW en la muestra. Se utilizó un *slit* rectangular (200 x 8000 μm) y los espectros obtenidos son el promedio de 5 adquisiciones con un tiempo de 5 s para cada una. Se utilizó un estándar de Si para realizar la

calibración del espectrómetro Raman. Las medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) fueron adquiridos con un FEI QUANTA 200 con un voltaje de aceleración entre 20 - 25 keV. Las imágenes ópticas fueron tomadas utilizando un microscopio Olympus BX51. Las medidas de reflectancia difusa fueron realizadas utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV 2600/2700 equipado con una esfera integradora cubierta de BaSO₄. El equipo fue calibrado con un estándar de BaSO₄ y todas las medidas se realizaron utilizando el estándar como fondo. Los espectros de reflectancia se midieron entre 220 - 800 nm.

3.2.6. PREPARACIÓN DE LAS PLATAFORMAS ACTIVAS EN RAMAN

Los polvos de MB y thiram fueron disueltos en agua Milli-Q y etanol absoluto, respectivamente, para preparar las soluciones stock. Luego las soluciones stock fueron diluidas para preparar soluciones de concentraciones conocidas entre 10⁻⁵ a 10⁻¹⁰ M. Las plataformas fueron luego incubadas en las soluciones de MB o thiram a las concentraciones mencionadas anteriormente, para ello, cada plataforma fue inmersa en 1 ml de la solución correspondiente por 30 min para promover la adsorción del analito. Las muestras incubadas en las soluciones de MB fueron luego secadas en un horno a 60 °C por 30 minutos antes de las medidas de SERS. Las muestras incubadas en las soluciones de thiram se secaron en aire por unos minutos antes de las medidas de SERS. Para estimar la magnitud de la exaltación, la señal Raman de cada analito sólido fue medida utilizando un tubo capilar, y tomada como referencia. Las medidas de los analitos sólidos utilizados como referencia se midieron con los mismos parámetros empleados para las plataformas SERS.

3.2.7. EXPERIMENTOS SERS

Los parámetros experimentales utilizados para detectar MB y Thiram sobre las plataformas fueron los mismos que para las mediciones Raman de

caracterización, pero en este caso se empleó un *slit* circular ($d = 100 \mu\text{m}$) y la intensidad del láser se redujo a 50 % (generando una potencia de $\sim 3 \text{ mW}$ sobre la muestra), para evitar su calentamiento. Además del láser verde (Jasco NRS-4100 micro - espectrómetro), para las medidas SERS también se utilizó un microscopio Raman confocal dispersivo Horiba-Jobin Yvon T64000, con un detector CCD, en modo sustractivo, equipado con un láser rojo de 647.1 nm. La potencia de salida del láser fue de 100 mW. Se utilizó un objetivo de 50 x (0.75 NA). Se promediaron 4 adquisiciones y el tiempo de cada una fue de 20 segundos.

3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.3.1. CARACTERIZACIÓN DE GRAFENO CECIDO SOBRE ESPUMA DE Ni

La **Figura 24 A** muestra espectros Raman representativos de cinco zonas de la misma muestra de espuma de Ni luego del proceso de crecimiento de grafeno por CVD. La figura también muestra imágenes ópticas y de SEM de la espuma de Ni antes y después del crecimiento de grafeno (hay que destacar que las imágenes de SEM y los espectros Raman fueron adquiridos de manera independiente). Ambas imágenes, muestran zonas claras y oscuras indicando que el crecimiento de grafeno sobre Ni no es uniforme. Hay varios aspectos a destacar de la **Figura 24 A**. Primero, el espectro indicado como “G crecido” corresponde a grafeno crecido por CVD sobre Ni, sin embargo, no exhibe ninguna banda Raman característica de grafeno. Estas áreas podrían asociarse a zonas donde no creció grafeno como ocurre usualmente con el proceso de CVD al utilizar Cu^{94} u otros metales como catalizadores.^{71,95} Y podrían vincularse también con las áreas brillantes observadas en las imágenes ópticas y de SEM. Para dilucidar si existen realmente zonas sin grafeno, se realizó Raman y EDS en múltiples áreas de la muestra, indicadas con las flechas y los círculos verdes en las **Figura 24 C** y **D** respectivamente, donde sistemáticamente se encontró la presencia de Carbono en todas las áreas analizadas inclusive aquellas zonas brillantes como la que se encuentra

marcada como zona "2" y que corresponde a un 12 % de contenido de Carbono. Esto sugiere que el grafeno crece sobre toda la superficie de Ni pero con diferentes cantidades de Carbono indicando mayor o menor número de capas de grafeno dependiendo la zona. Esto indicaría que el grafeno podría estar presente sobre la superficie como monocapa, aunque sus bandas Raman no se observen debido a la gran afinidad del grafeno con el metal. Estos resultados son consistentes con la literatura donde se observan espectros Raman similares⁷¹ para grafeno CVD sobre Ni, y se asocia con una fuerte hibridación entre los orbitales "d" del Ni y los electrones π del grafeno.^{14,34} Basándonos en la alta solubilidad del Carbono en Ni y la alta temperatura empleada durante el proceso de CVD, es más probable que el grafeno crezca como multicapa que como grafeno monocapa y esto explicaría el motivo por el cual estos espectros son tan particulares, como es el caso de no poder apreciar las bandas durante el análisis. En base a las medidas de EDS (que demostraron la presencia de C en todas las zonas evaluadas) se determinó que las zonas que correspondían a "G crecido" (sin bandas de grafeno aparentes), eran en realidad grafeno monocapa que, por las condiciones de síntesis empleadas, su porcentaje de aparición en la muestra era muy bajo. Cabe destacar que no se observaron cambios en la muestra producto de la interacción con el haz de electrones.

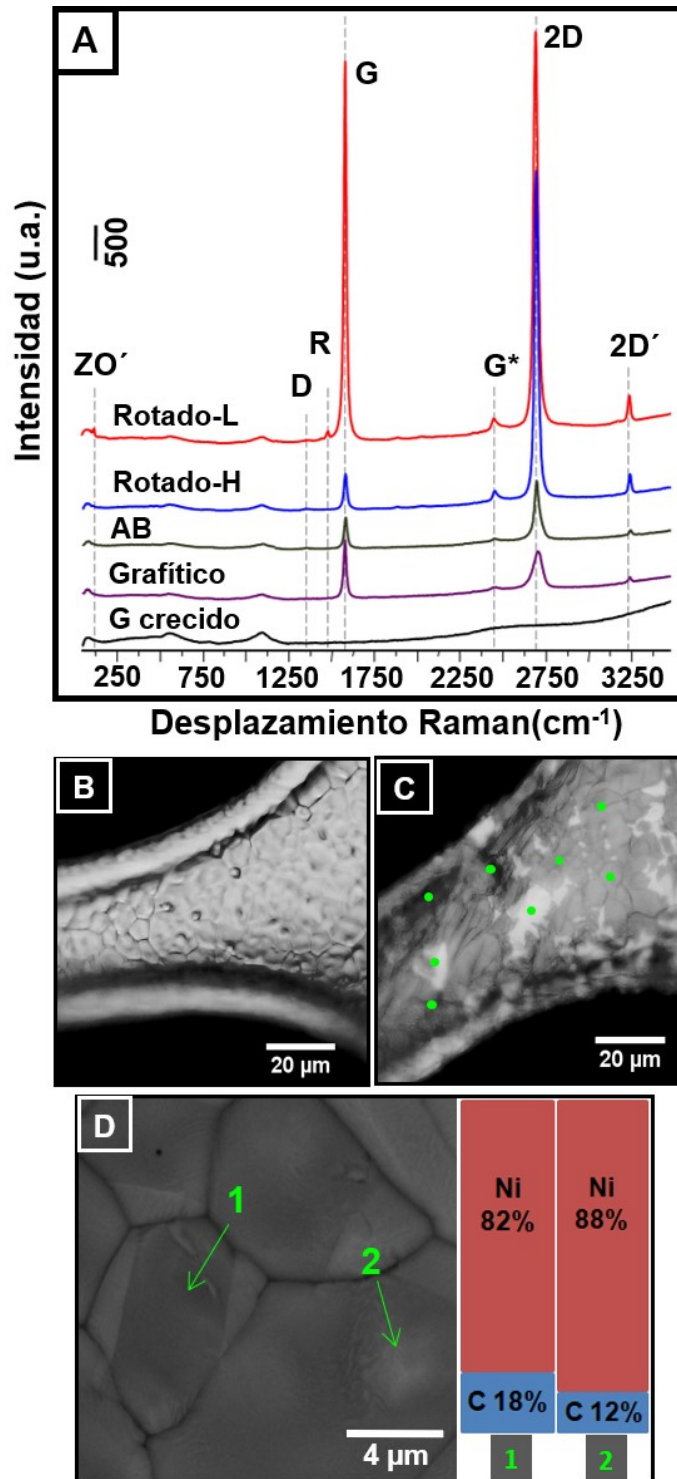


Figura 24. Espectros Raman representativos adquiridos de cinco áreas distintas, de la misma espuma de Ni, luego del crecimiento de grafeno (A). Imágenes ópticas antes (B) y después (C) del crecimiento de grafeno. Los puntos representan las diferentes zonas evaluadas. Imagen SEM tomada de la misma muestra luego del crecimiento de grafeno (D). Las flechas verdes indican dos regiones con diferente contenido de Carbono mostrando que los puntos más oscuros (etiquetados como "1") contienen más C que los puntos más claros (etiquetados como "2"), como se indica en el gráfico de barras a la derecha de la imagen.

La ausencia de señal Raman para grafeno monocapa crecido sobre Ni fue desarrollada mediante estudios teóricos por el grupo de Matthias Batzill¹⁴. Según los autores este efecto tiene su origen en la fuerte interacción que existe entre el G y el Ni. Como se explicó en la **sección 2.1.2.**, la estructura electrónica del grafeno se modifica fuertemente por la interacción con el Ni (111) en comparación con el grafeno suspendido. Para correlacionar la aparición de este tipo de espectro (correspondiente a grafeno monocapa) con las condiciones de síntesis empleadas, se compararon los espectros Raman obtenidos para las dos síntesis mencionadas en la sección experimental (con distintas relaciones de caudal): * Síntesis 1: Relación $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.47$, * Síntesis 2: Relación $\text{CH}_4/\text{H}_2 = 0.25$. Para la “síntesis 1”, que presentaba mayor relación de caudal CH_4/H_2 se obtuvo un 5 % de “zonas monocapa”, mientras que la “síntesis 2” presentó un 12 % de “zonas monocapa”. Si bien el rol del H_2 es fundamental para la síntesis de grafeno se debe encontrar la relación óptima de caudales ya que, como fue reportado por Losurdo *et al.*,¹⁸ el H_2 se adsorbe disociativamente en Ni compitiendo con la deshidrogenación del CH_4 por los mismos sitios activos. Sabiendo que, para rangos de vacío medios o altos, la primera deshidrogenación es el paso limitante de la velocidad (**sección 1.7**) es razonable pensar que la disminución de la relación CH_4/H_2 , disminuye el C(s) quimisorbido que puede difundir dentro del Ni y reduce entonces el espesor del grafeno obtenido en la etapa de enfriamiento, conllevando así a un número menor de capas. La obtención de zonas con menor número de capas al aumentar el caudal de H_2 también fue observada por otros autores como el trabajo experimental desarrollado por Lavin-Lopez *et al.*,⁹⁶ y en simulaciones realizadas por Tang *et al.*⁹⁷

En definitiva, se encontraron un 5 % (“síntesis 1”) y un 12 % (“síntesis 2”) de zonas llamadas “G crecido” que no presentaban señal Raman y sí presentaban contenido de C en su superficie y que por lo tanto se consideraron “zonas monocapa”. A lo largo de la tesis se trabajó con la “síntesis 1”, que nos permitía obtener señal Raman en un 95 % de las zonas y analizar los cambios en la señal (posición de bandas y relación de intensidad de bandas de grafeno) en función del dopaje con NPs o con moléculas adsorbidas sobre el grafeno.

Segundo, los otros espectros exhibidos en la **Figura 22 A** muestran un abanico de posibilidades que van desde grafeno tipo “grafítico” a “G crecido” que lo consideramos como “monocapa”. El grafeno tipo “grafítico” al igual que el tipo “monocapa” (sin bandas Raman) fueron raramente observados durante las mediciones. El espectro que exhibe una relación de intensidades I_{2D}/I_G menor a 2, una banda 2D ancha (FWHM $\sim 45 \text{ cm}^{-1}$) y desplazada hacia el azul, se considera que presenta un apilamiento tipo AB, que es la configuración típica que se encuentra en grafeno multicapa y en grafito. Los otros dos espectros que se observan en la figura se los llamó rotado-H (high) y rotado-L (low) ya que exhiben una relación de intensidades I_{2D}/I_G alta y baja, respectivamente. Ambos espectros muestran bandas 2D más angostas respecto a la banda 2D observada para la configuración AB. El espectro nombrado como “rotado-H” cuya relación de intensidad I_{2D}/I_G es igual o mayor que 3 puede ser fácilmente confundido con grafeno monocapa (ya que habitualmente el grafeno monocapa suele presentar relaciones I_{2D}/I_G con valores cercanos a 3), sin embargo, este corresponde a grafeno multicapa donde las capas se encuentran desplazadas entre sí con distintos ángulos de rotación.^{98,99} Se demostró en la literatura que este tipo de espectro corresponde a ángulos de rotación mayores al ángulo crítico.⁷⁴ Además, el grafeno rotado-H se diferencia del grafeno monocapa porque aparecen modos llamados “in plane” y “modos de rotación” los cuales discutiremos más adelante. La razón por la cual la banda 2D es tan intensa en el grafeno multicapa rotado respecto a la obtenida para el apilamiento AB tiene su origen en el aumento de la distancia entre las capas y por ende la disminución de la interacción entre ellas.⁷⁴ La configuración rotada es muy interesante ya que las débiles interacciones entre las capas permiten una alta movilidad de los portadores de carga y, además, presenta interesantes propiedades ópticas como bandas de absorción en el rango visible.^{100,101,102}

3.3.2. APILAMIENTO ROTADO VERSUS AB

La **Figura 25** muestra un gráfico de relación de intensidad I_{2D}/I_G vs el ancho a la mitad de la altura máxima (FWHM) para la banda 2D tomada de 23 áreas distintas de grafeno crecido sobre espuma de Ni. A la derecha de la figura se pueden observar ampliificaciones de los espectros Raman representativos de cada tipo de apilamiento.

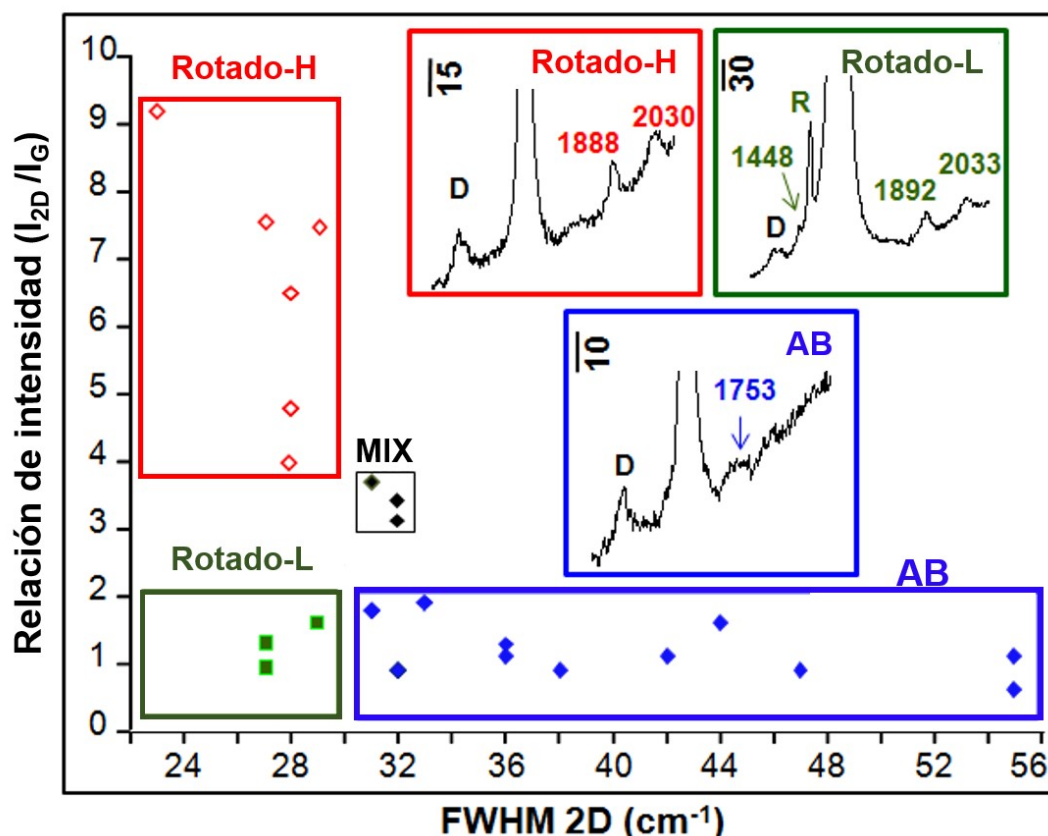


Figura 25. Gráfico que muestra la Relación de intensidades (I_{2D}/I_G) vs. el ancho a la mitad de la altura máxima (FWHM) para la banda 2D evaluada en 23 áreas distintas de la muestra de grafeno crecido sobre Ni, junto con la indicación del tipo de apilamiento al que corresponden. A la derecha de la figura se muestran ampliificaciones de los espectros Raman representativos de cada tipo de apilamiento.

En las **Figura 26** y **27** se muestran los espectros completos de los apilamientos mencionados. Hay algunos aspectos particulares del espectro Raman del grafeno crecido sobre Ni que distinguen ambos tipos de configuraciones.

Primero, hay un límite de FWHM de la banda 2D alrededor de $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ que separa la mayoría de las zonas en dos poblaciones. Por encima de este límite encontramos solamente apilamiento AB, mientras que por debajo coexisten dos tipos de grafeno rotado que exhiben una relación de intensidades 2D: G que van desde una relación alta de $\sim (9: 1)$ a una baja de $\sim (1: 1)$. Hay otra región en el gráfico de la **Figura 25** que corresponde a la combinación de ambos apilamientos, llamada “mix”. Esta región cae dentro del límite para ambas configuraciones y ha sido poco encontrada en la muestra. Segundo, los apilamientos rotado y AB pueden ser distinguidos por la aparición de las bandas llamadas “*in plane*” u “*out of plane*”^{103,104} observadas a ~ 1890 (LO + TA) y $\sim 2034 \text{ cm}^{-1}$ (TO + LA, LO + LA) para las primeras y a 1753 cm^{-1} (LO + ZO´) para las segundas. Dentro de las configuraciones rotadas, cuando el ángulo de rotación está cerca del valor del ángulo crítico, aparecen dos nuevas bandas observadas a 1488 y 1448 cm^{-1} (conocidas como los modos rotacionales, R),⁷³ y la banda G aumenta dramáticamente, ocasionalmente, alcanzando la intensidad de la banda 2D. Además, se puede observar un modo de respiración (ZO´)³⁶ ubicado a 126 cm^{-1} cuya intensidad aumenta a medida que se incrementa la banda G. Finalmente, observamos sistemáticamente la presencia de la banda D independientemente del tipo de apilamiento, lo que indica la presencia de defectos en el grafeno crecido sobre espuma de Ni. Esto último es razonable si pensamos que el andamio de Ni es una estructura 3D tortuosa la cual posee muchas imperfecciones. Durante las mediciones tratamos de asociar estos dos tipos de configuraciones con alguna característica topográfica de la superficie, como zonas curvas¹⁰⁵ o bordes presentes en la espuma de Ni,¹⁰⁶ pero no encontramos ninguna relación.

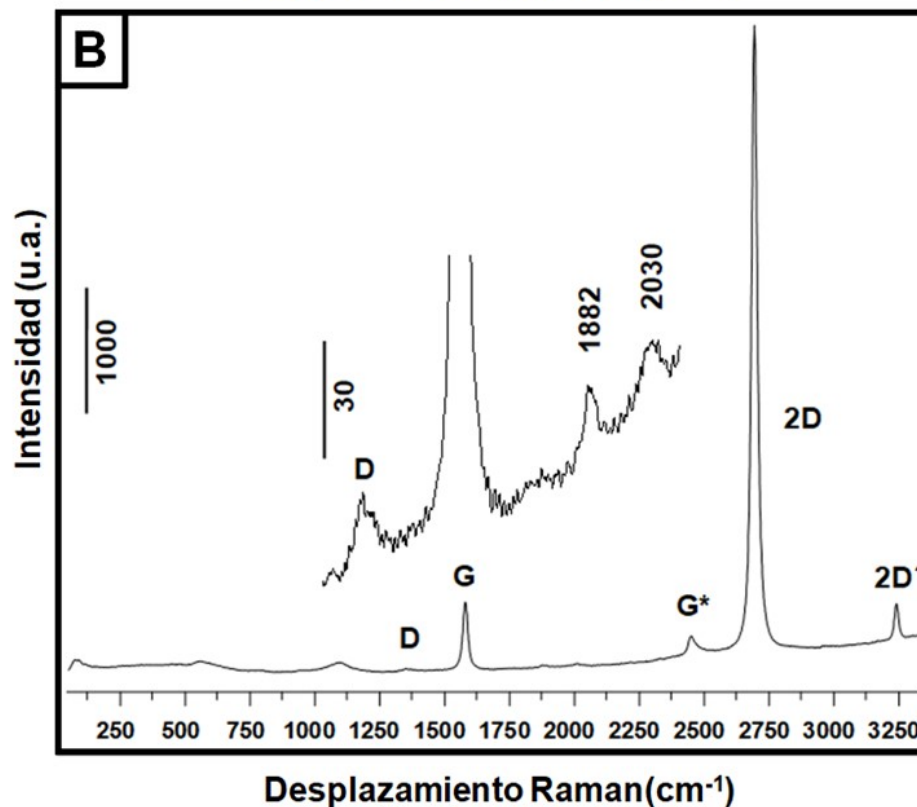
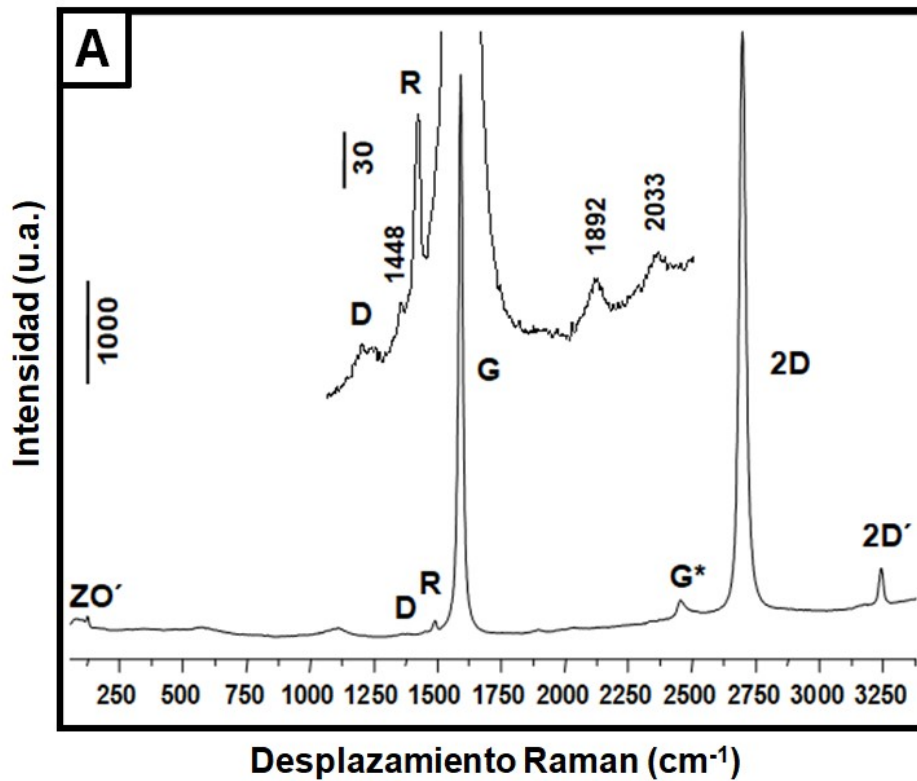


Figura 26. Espectros Raman correspondientes a grafeno multicapa tipo rotado, con distintos ángulos de rotación. Ambos espectros muestran, además, una amplificación de los modos “*in-plane*” característicos de este tipo de apilamiento. La figura A corresponde al tipo rotado-L, mientras que, la figura B corresponde al tipo rotado-H.

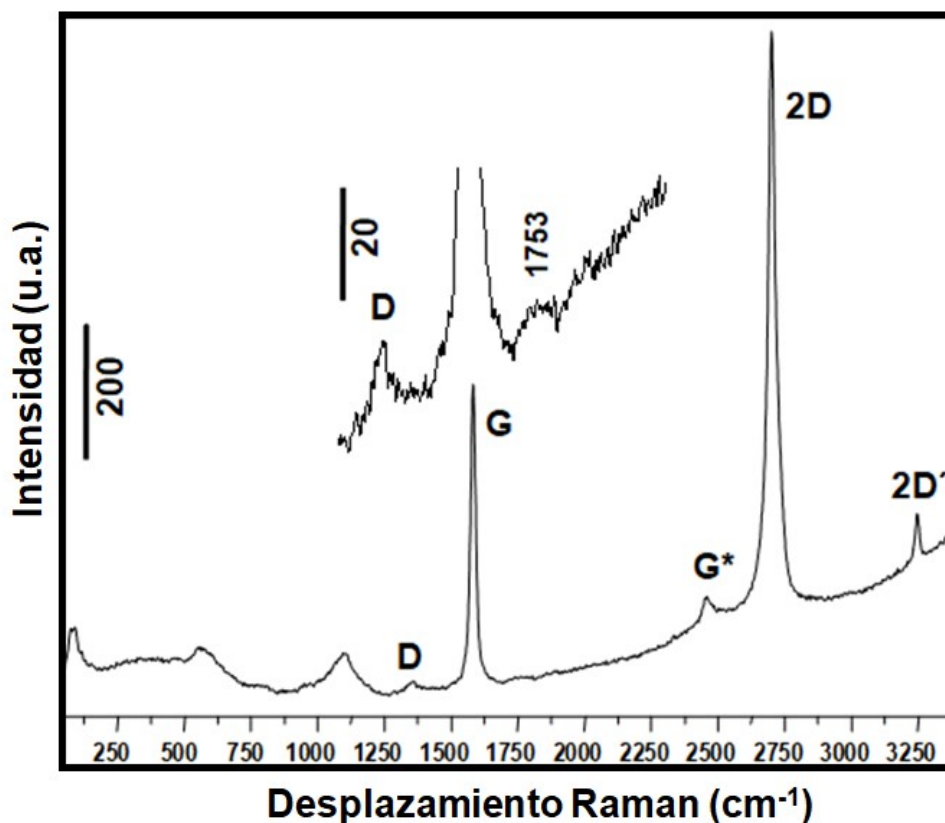


Figura 27. Espectro Raman correspondiente a grafeno multicapa con apilamiento AB. En el inset de la figura se muestra el modo “*out of plane*”, localizado en 1753 cm^{-1} , que es característico de la configuración AB.

3.3.3. SENSADO MOLECULAR

Como se mencionó en la sección anterior es posible encontrar diferentes tipos de apilamientos (con diferentes propiedades físicas) dentro de unos pocos micrones de distancia, por lo que evaluamos la habilidad de sensado molecular (en este caso, para sensado de MB) que tiene el grafeno dependiendo del tipo de apilamiento. La **Figura 28** muestra un gráfico de dispersión de relación de intensidad (I_{2D}/I_G) vs. FWHM para la banda 2D evaluada en 5 zonas diferentes de la muestra antes y después de la adición de MB, como se indica con los círculos en la imagen óptica del inset. Se eligieron 5 áreas topográficamente distintas (como se ve en la imagen óptica, las zonas 2 y 4 corresponden a un pozo y un borde, respectivamente), para evaluar si existe alguna correlación entre la estructura topográfica y el tipo de apilamiento. Hay que mencionar que

los experimentos Raman fueron tomados en las mismas zonas antes y después de la adición de 1.0×10^{-6} M de MB.

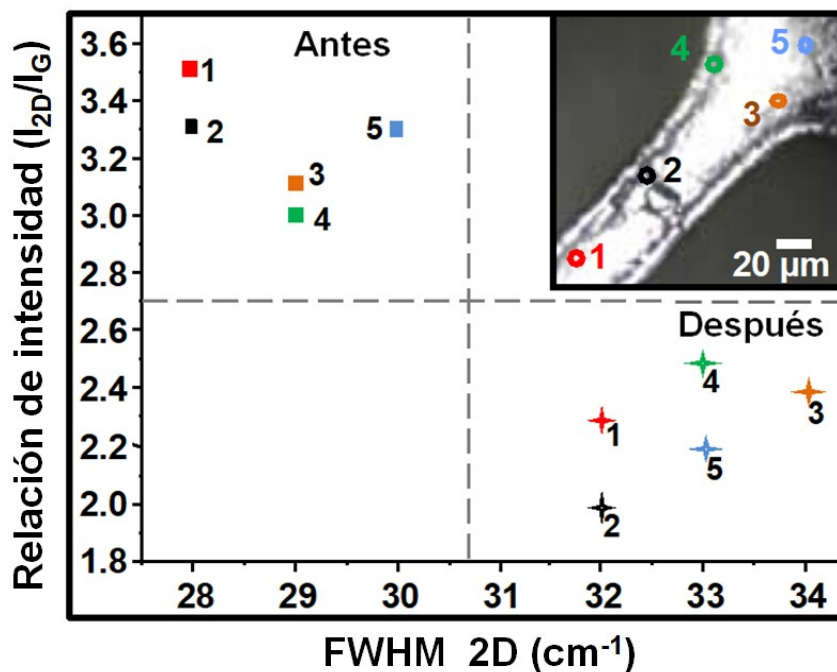


Figura 28. Gráfico que muestra la relación de intensidad (I_{2D}/I_G) vs. FWHM para la banda 2D tomada de 5 zonas diferentes de la muestra de grafeno que presentan apilamiento tipo rotado-H, antes y después de la adición de $[MB] = 1.0 \times 10^{-6}$ M. En el inset de la figura se puede observar la imagen óptica que muestra las zonas que fueron evaluadas.

La **Tabla 4** muestra los parámetros Raman correspondientes a grafeno tipo rotado-H, a pesar de las diferencias topográficas observadas en las distintas zonas, antes y después de la incorporación de MB. Se observa que luego del agregado de MB, la intensidad de la banda 2D respecto a la G disminuye mientras que la banda 2D se desplaza ligeramente y se ensancha. La disminución en la relación de intensidades de ~ 3.5 a ~ 2.0 fue causada prioritariamente por una caída de la banda 2D y en menor medida fue acompañada por un aumento de la intensidad de la banda G, luego de la adsorción de MB. La Tabla muestra relación de intensidades, FWHM de la banda 2D, desplazamiento Raman, y promedios de desplazamiento Raman y relación de intensidades antes y después de la adición de MB, medidos en las 5 zonas mostradas en el inset de la **Figura 28**. Hay un desplazamiento

sistemático hacia el rojo de la banda 2D luego de la incorporación de MB lo que indicaría una transferencia de electrones de las moléculas planares (MB) hacia el grafeno. Las bandas Raman más intensas reportadas para el MB son el estiramiento del anillo CC a 1617 cm^{-1} , los estiramientos CN simétrico y antisimétrico a 1390 y 1442 cm^{-1} , respectivamente y el modo de deformación esquelético C-N-C a 442 cm^{-1} .¹⁰⁷

Tabla 4. Relación de intensidad, FWHM (2D), y desplazamiento Raman para todas las zonas mostradas en la **Figura 26**, adquiridas antes y después de la adición de MB. La tabla también muestra el desplazamiento Raman promedio de la banda 2D y la relación de intensidad (I_{2D}/I_G) promedio, señalando el dopaje que genera el analito en las bandas de grafeno.

Zona		I_{2D}/I_G	FWHM 2D (cm^{-1})	Desplazamiento Raman 2D (cm^{-1})
1	Antes	3.5	28	2704
	Después	2.3	32	2701
2	Antes	3.3	28	2704
	Después	2.0	32	2702
3	Antes	3.1	29	2701
	Después	2.4	34	2699
4	Antes	3.0	29	2700
	Después	2.5	33	2697
5	Antes	3.3	30	2702
	Después	2.2	33	2700
		Desplazamiento Raman promedio 2D (cm^{-1})		Relación de intensidad promedio (I_{2D}/I_G)
Antes		2702 \pm 2		3.2 \pm 0.2
Después		2700 \pm 2		2.3 \pm 0.2

Esto es interesante porque pequeñas concentraciones de analito generan grandes cambios en las bandas de Raman en este tipo de configuración en particular. Por el contrario, los apilamientos AB exhiben pocos o casi nulos cambios luego de la incorporación de la misma concentración de MB, como lo demuestra un experimento de control que se realizó sobre 3 áreas correspondientes a ese tipo de apilamiento. Esto indica que el grafeno rotado es más sensible que el grafeno AB para el sensado de moléculas. La **Figura 29** muestra espectros Raman representativos para las configuraciones rotada y AB, antes y después de la adsorción de MB. Se observa que la banda del MB localizado a $\sim 1624 \text{ cm}^{-1}$ (marcado con una flecha) está presente en ambos casos indicando que mientras ambas configuraciones son capaces de amplificar la señal por GERS, independientemente del tipo de apilamiento, solo la configuración rotada permite sensar bajas concentraciones de MB. La posibilidad de adquirir espectros Raman en la misma zona de la muestra permite elegir el tipo de apilamiento más sensible para realizar el sensado.

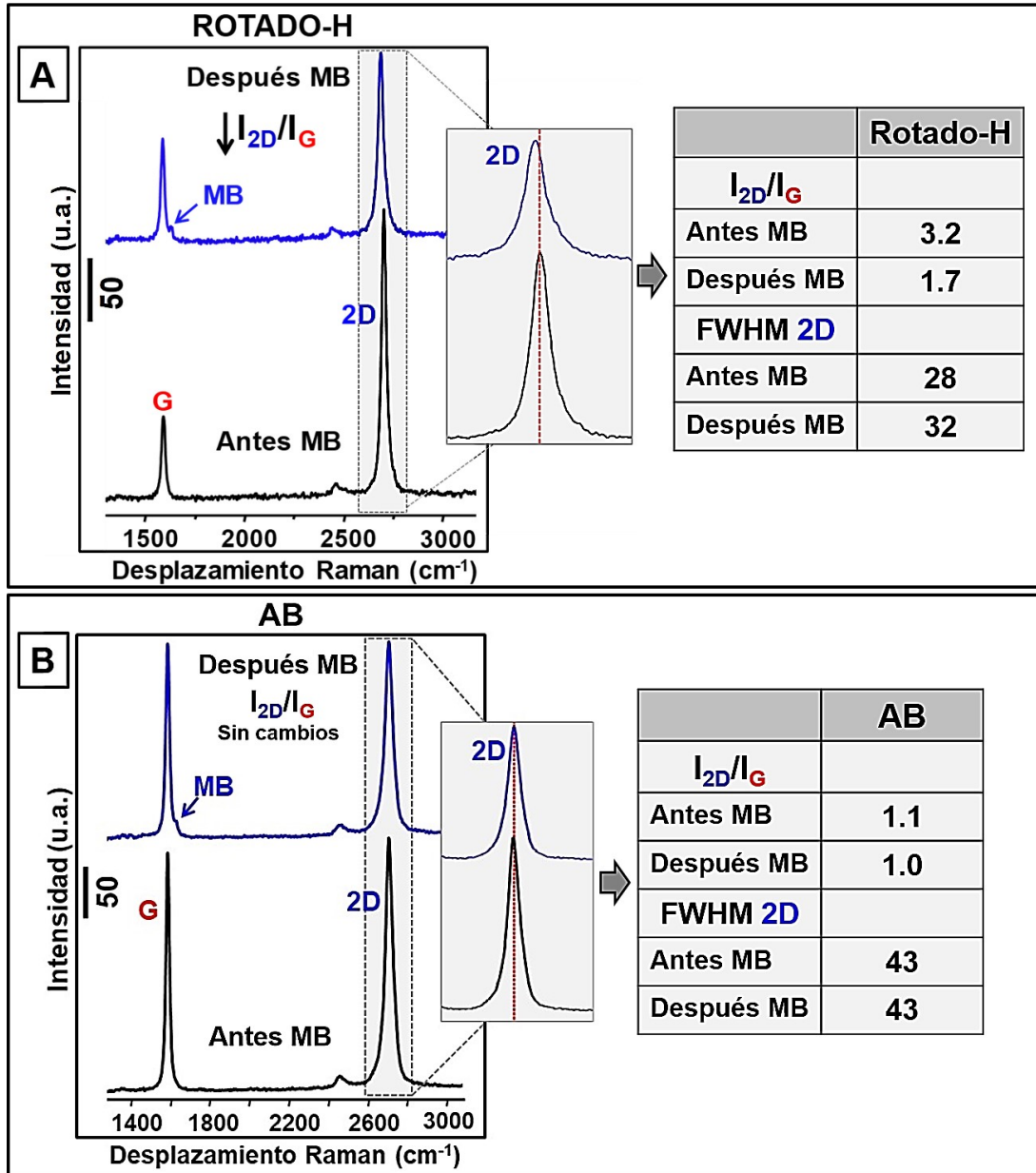


Figura 29. Espectros Raman representativos de grafeno rotado (A) y con apilamiento AB (B) antes y después de la adsorción de bajas concentraciones de MB. El experimento fue realizado en las mismas zonas antes y después del agregado, gota a gota, de 100 μ l de una solución 1.0×10^{-6} M de MB. Las mediciones de Raman fueron realizadas empleando un láser verde de 532 nm, un slit circular ($d = 100 \mu$ m), e intensidad de laser de 50 %. Hay que destacar que todos los espectros fueron evaluados en las mismas zonas (empleando los mismos parámetros) antes y después de la adición de MB. La configuración AB exhibe poca sensibilidad para el sentido de MB.

3.3.4. ADSORCIÓN DE ANALITOS

El grafeno crecido por CVD presenta alta calidad, gran área superficial y múltiples sitios activos para la adsorción de analitos.^{81,108} Como se explicó en la **sección 3.3.1.**, en la estructura GNif el grafeno crece de manera continua cubriendo toda la superficie de la espuma de Ni 3D, lo que la convierte en una plataforma ideal para la adsorción y preconcentración de analitos de interés. El grafeno puede ser funcionalizado mediante distintas técnicas, una de ellas consiste en el agregado de líquidos iónicos (IL).¹⁰⁹ En este caso, la plataforma GNif se funcionalizó con un líquido iónico llamado PIL3, que es un IL que contiene el catión fosfonio, y se empleó como un preconcentrador para la detección de Hg. La funcionalización de la estructura GNif se realizó agregando 50 μl de PIL3 sobre la plataforma y dejándolo en contacto por 20 hs para asegurar la adsorción. La plataforma fue luego retirada y analizada por microscopía Raman. Las medidas de Raman fueron adquiridas sobre la plataforma antes y después de la adsorción de IL, y luego de su remoción con tolueno. En la **Figura 30 A** se observa un esquema que representa la adsorción del líquido iónico sobre la plataforma GNif. La interacción corresponde a una adsorción de tipo física (fuerzas de van der Waals o interacciones catión - π , entre la parte catiónica del IL y los electrones π del grafeno). En la **Figura 30 B** se pueden observar los espectros Raman adquiridos sobre la plataforma GNif comparados con un espectro del IL puro depositado sobre un portaobjeto de vidrio. El espectro denominado IL-GNif exhibe que el líquido iónico se adsorbió sobre la superficie del grafeno ya que se observan, además de las bandas características del grafeno, la aparición de nuevas bandas propias del PIL3 (672, 1077, 1307, 1444 y 2893 cm^{-1}).¹¹⁰ Además, la relación de intensidades de las bandas principales del grafeno (I_{2D}/I_G) se modificó respecto a la plataforma GNif, como ocurre cuando existen analitos adsorbidos sobre su superficie, pasando de 6.5 a 3.3. Cabe destacar que se realizó el análisis sobre zonas con configuración “rotada-H” ya que, como se demostró en la sección anterior, presentan mayor sensibilidad. Luego de enjuagar la plataforma con tolueno se observa que, si bien la mayor parte del PIL3 se remueve, algunas de sus bandas aún persisten, principalmente la banda localizada en 2893 cm^{-1} . Por otro lado, la relación de intensidades I_{2D}/I_G

aumenta, pero no recupera su valor original (previo a la adsorción de PIL3) lo que coincide con la presencia de remanentes de PIL3 adsorbidos sobre la superficie, aun después del lavado con tolueno. Esto último exhibe que la relación de intensidades I_{2D}/I_G se puede correlacionar con la cantidad de analito adsorbido sobre la superficie. La plataforma IL-GNif fue empleada eficazmente como preconcentrador de Hg en un trabajo realizado en conjunto con el grupo del Dr. Wuilloud.¹¹¹

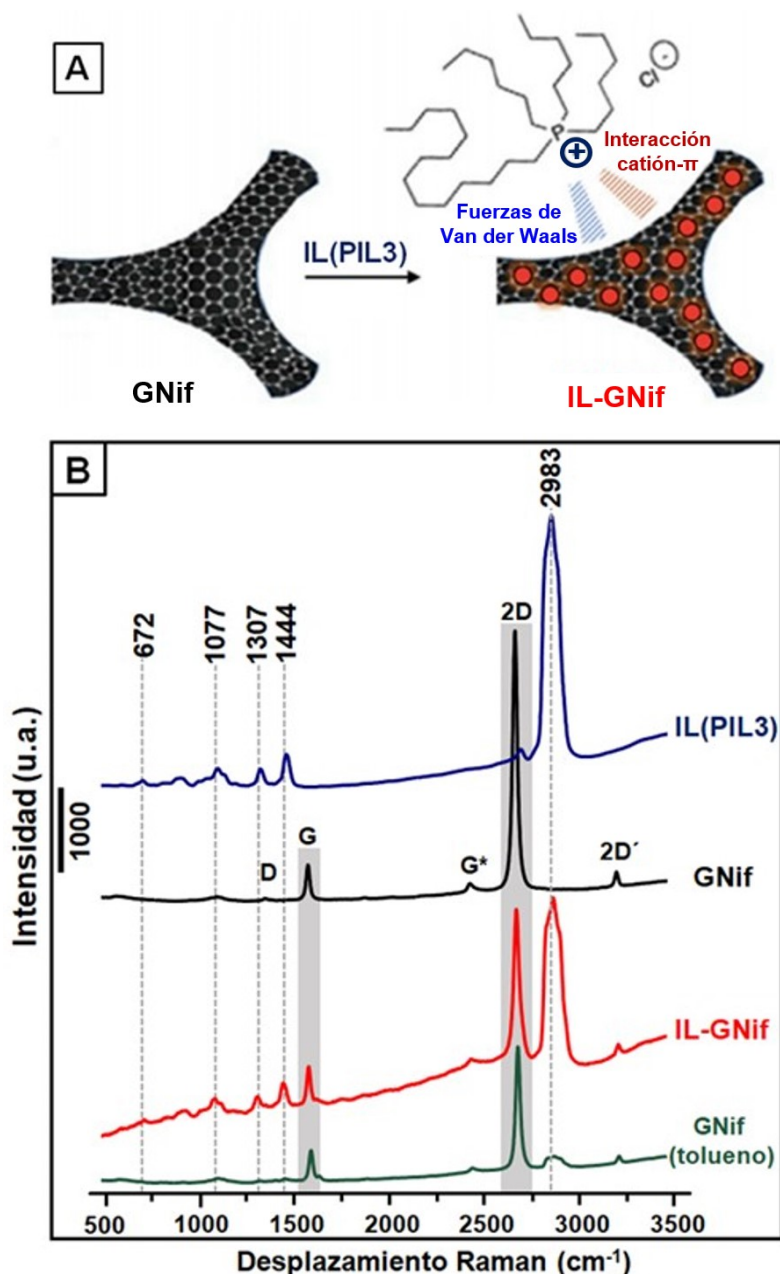


Figura 30. Esquema que representa la adsorción del líquido iónico (IL, PIL3) sobre la plataforma GNif (A). Espectros Raman adquiridos sobre la plataforma GNif (antes y después de la adsorción de IL, y luego de su remoción con tolueno) comparados con un espectro de PIL3 puro depositado sobre un portaobjeto de vidrio.

3.3.5. INTERCAMBIO GALVÁNICO DE IONES Ag^+ Y DOPAJE METÁLICO

La **Figura 31** muestra espectros Raman para grafeno con apilamiento rotado-H, imágenes ópticas e imágenes SEM obtenidas antes y después del intercambio galvánico con iones Ag^+ , respectivamente. Las flechas verdes, en las imágenes de SEM, señalan la presencia de arrugas en el grafeno antes y después de la síntesis de las NPs de Ag sobre la superficie del grafeno. Se ve claramente en el espectro Raman de la figura que las NPs de Ag generaron una exaltación de aprox. 4 veces en la señal de la mayoría de las bandas Raman, incluyendo los modos “*in plane*” característicos de grafeno rotado. Una vez que el grafeno se sumerge en una solución de $AgNO_3$, por 5 minutos, se produce el intercambio galvánico que lleva a la formación de NPs de Ag y de algunos aglomerados sobre sitios específicos de la superficie del grafeno, como se observa en la imagen SEM (**Figura 31 G**).

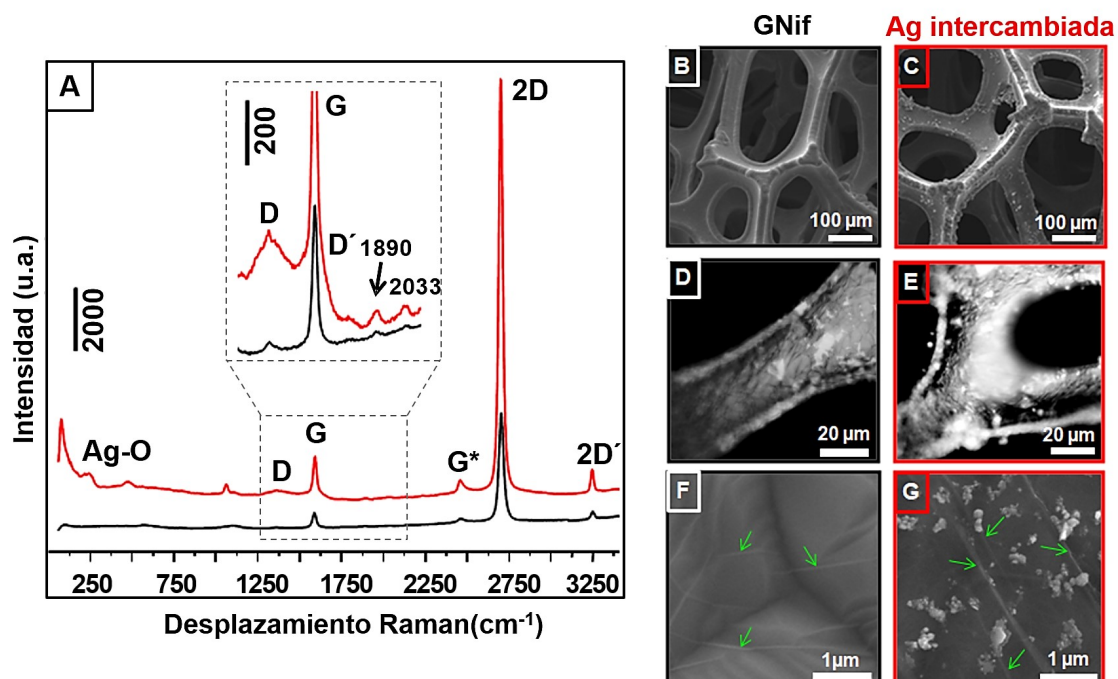


Figura 31. Espectros Raman de grafeno sobre Ni con apilamiento rotado-H antes (negro) y después (rojo) del intercambio galvánico con Ag (A). El inset de la figura corresponde a una ampliación exhibiendo los modos “*in-plane*” y las bandas exaltadas por el crecimiento de las NPs de Ag sobre la superficie. Imágenes ópticas (D y E) e imágenes SEM (B, C, F y G) del grafeno crecido sobre Ni antes y después del intercambio galvánico con iones Ag^+ durante 5 min.

Las medidas de EDS realizadas sobre los aglomerados de Ag mostraron la presencia de carbono indicando que las NPs de Ag crecieron efectivamente sobre la superficie del grafeno. Esto sugiere que los iones Ag^+ se intercambian sobre la superficie del grafeno y preferentemente sobre las áreas con defectos, donde ocurre la nucleación y el crecimiento de las NPs de Ag. De acuerdo a lo observado, en la presencia de la solución acuosa de iones Ag, el Ni se oxida a Ni^{+2} y luego el grafeno estaría actuando como un transportador de electrones favoreciendo la reducción de iones Ag sobre áreas defectuosas de la superficie del grafeno.¹¹² Como la plataforma consiste principalmente de apilamiento multicapa con diferentes configuraciones, los electrones deben desplazarse hasta la interfaz grafeno - solución de iones Ag^+ para finalmente lograr el intercambio galvánico.¹¹³

El grupo al cual pertenezco ha construido previamente heterojunciones (metal-grafeno) decorando la superficie del grafeno con NPs protegidas con surfactante (generalmente de Au) pero esto no resultó muy efectivo porque la heterojunción necesitaba un tratamiento térmico posterior para remover los grupos orgánicos protectores,⁶⁵ sin embargo, las sintetizamos para comparar sus efectos en la exaltación de señal por SERS. Las plataformas de GNif con NPs de Au adsorbidas pueden observarse en las imágenes SEM exhibidas en la **Figura 32**. El intercambio galvánico es, en cambio, un método más prometedor porque no involucra el uso de ligandos orgánicos o polímeros los cuales pueden interferir en la detección de bajas concentraciones de analitos por SERS.

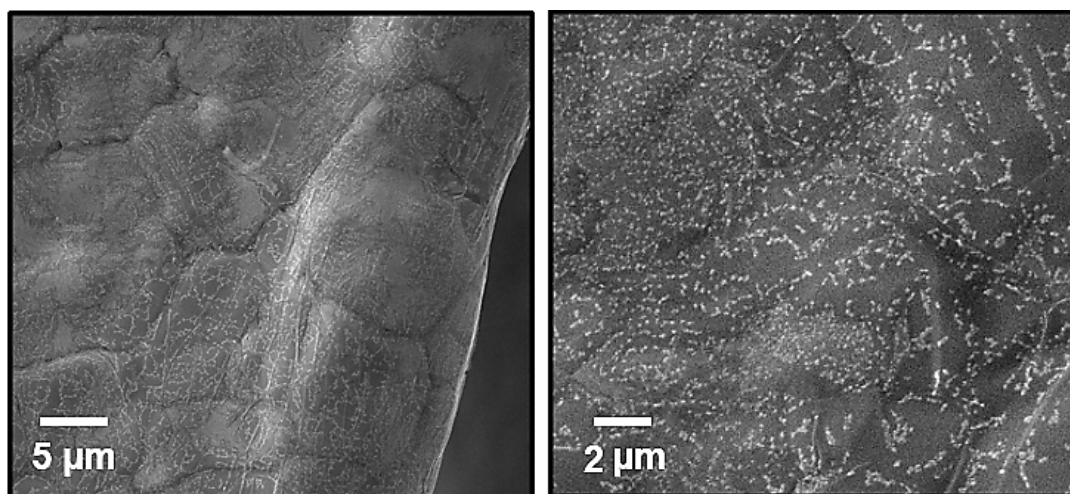


Figura 32. Imágenes SEM de la plataforma GNif con NPs de Au adsorbidas, mostrando un depósito uniforme de NPs sobre toda la superficie.

La **Figura 33 A** muestra el espectro Raman del grafeno crecido sobre Ni junto con el espectro obtenido por intercambio galvánico de Ag y por la adsorción de NPs de Au. Luego del intercambio galvánico, el espectro exhibe un ensanchamiento de la banda G junto con el surgimiento de la banda D' (localizada a 1620 cm^{-1}), exaltación de la banda D a 1350 cm^{-1} , y la aparición de la banda D+G. Estas características espectrales han sido previamente reportadas para NPs de Ag depositadas sobre grafeno monocapa o con varias capas.^{114,115} Por el otro lado, la adsorción de NPs de Au parece tener menor efecto sobre el grafeno, probablemente debido a la presencia de restos de ligandos orgánicos cubriendo las NPs. Las bandas Raman de grafeno pueden ser modificadas por transferencia de electrones o huecos desde las NPs metálicas, por lo que la **Figura 33 B** compara FWHM vs. desplazamiento Raman de la banda 2D, adquiridos de las tres plataformas sintetizadas (GNif, GNif-Ag y GNif-Au). Luego del intercambio galvánico con Ag, se observa un ensanchamiento de la banda G acompañado por un desplazamiento hacia número de ondas menores ($\sim 4\text{ cm}^{-1}$, ver **Tabla 5**) de la banda 2D lo cual indica un dopaje tipo *n* del grafeno, asociado con una modificación de la energía de Fermi.¹¹⁶ Las diferencias observadas para los espectros Raman dependiendo

de las NPs de metal depositadas sobre el grafeno sugieren que, tanto el metal como el método de depósito pueden jugar un rol muy importante. Además, la topografía de la plataforma con las NPs de Au adsorbidas (~ 5 nm de diámetro) es diferente de la obtenida con las NPs de Ag por intercambio galvánico, ya que las primeras se distribuyen de manera uniforme sobre toda la plataforma, como se ve en la figura de SEM.

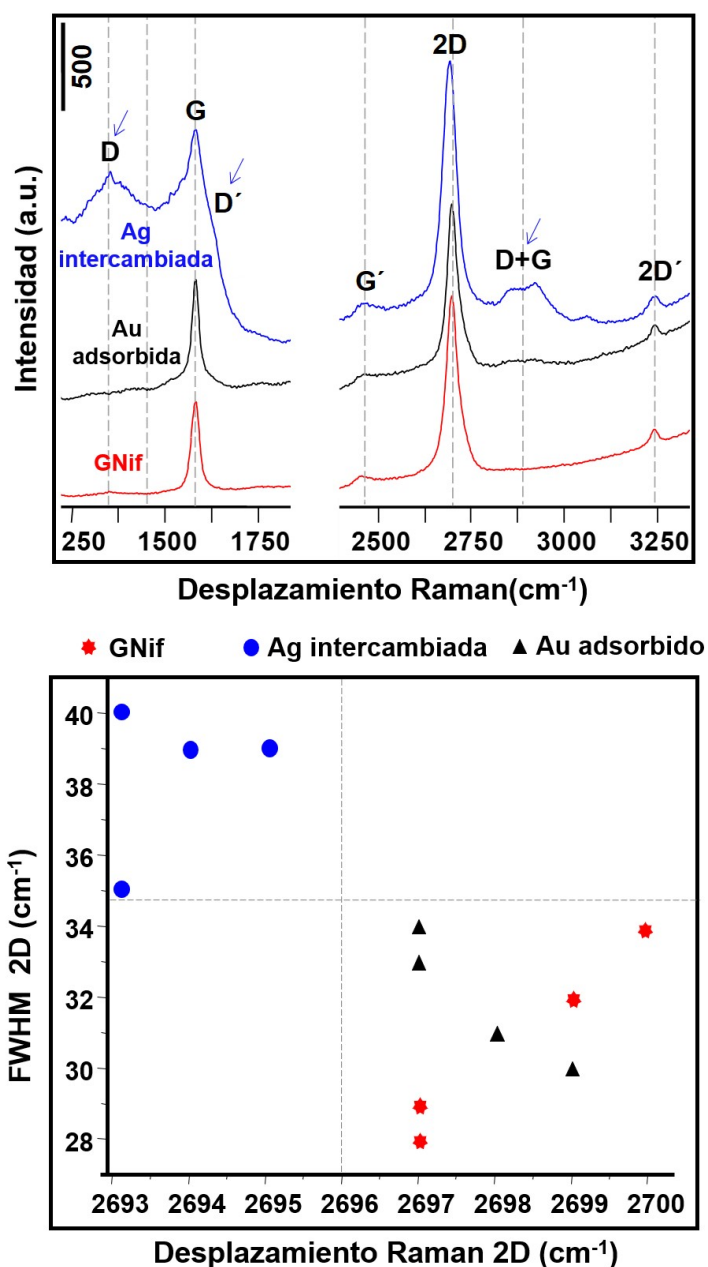


Figura 33. Espectros Raman representativos de grafeno crecido sobre Ni, con NPs de Au adsorbidas y luego del intercambio galvánico con Ag (A). Gráfico de FWHM vs. desplazamiento Raman de la banda 2D evaluados para las tres plataformas indicadas (B).

Tabla 5. FWHM y desplazamiento Raman promedio de la banda 2D medidos para GNi, Ag intercambiada y Au adsorbido.

	FWHM 2D promedio (cm ⁻¹)	Desplazamiento Raman 2D promedio (cm ⁻¹)
GNi	31 ± 4	2698 ± 2
Ag intercambiada	38 ± 2	2694 ± 1
Au adsorbido	32 ± 2	2698 ± 1

Respecto a la absorción de la plataforma, pudo observarse que la presencia de grafeno llevaba a un incremento en la absorbancia en el rango visible, el cual casi no se modificaba por los depósitos de Au y Ag, como se observa en la **Figura 33**. En conclusión, el método de intercambio galvánico parece ser más adecuado debido a que existe una interacción metal - grafeno más directa, ya que no hay ligandos orgánicos alrededor de la NP, y la formación de los aglomerados es beneficiosa para aplicaciones en SERS, como veremos en la próxima sección.

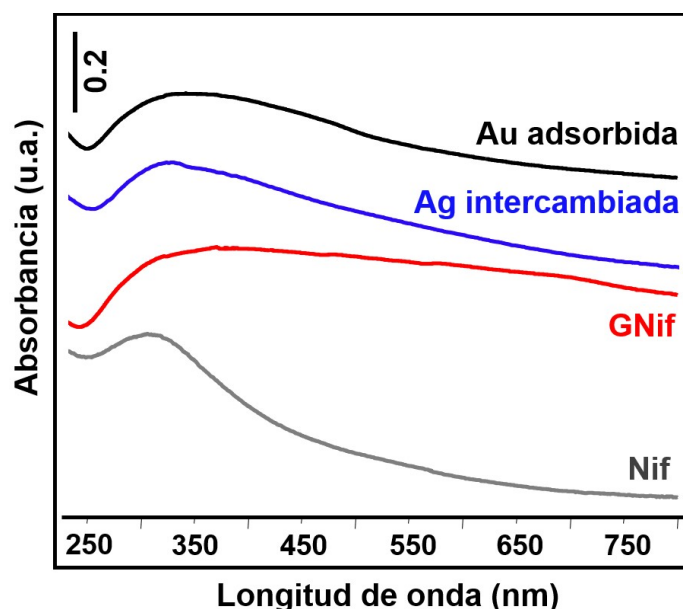


Figura 34. Espectro de reflectancia difusa UV - Vis para las plataformas Nif, GNi, Ag intercambiada y Au adsorbido. La presencia de grafeno lleva a un incremento en la absorbancia en el rango visible comparada con la espuma de Ni desnuda. La incorporación de Au y Ag parece no cambiar notablemente la absorbancia. Los espectros se presentan desplazados por mayor claridad.

3.3.6. PLATAFORMA SERS: DETECCIÓN DE MB Y THIRAM

Plataforma SERS para detección de MB

La actividad SERS fue investigada utilizando MB y thiram sobre la plataforma GNif con Ag intercambiada. A modo de comparación la **Figura 35** muestra el espectro SERS luego de la inmersión de las cuatro plataformas en una solución de 1.7×10^{-5} M de MB. Las plataformas evaluadas fueron: la espuma de Ni (Nif), grafeno crecido sobre Ni (GNif), y las plataformas de GNif modificadas con Au y Ag. La figura muestra que la mayor intensificación de señal se obtiene empleando la plataforma con Ag intercambiada. Por ejemplo, la banda localizada a 1626 cm^{-1} , proveniente del MB adsorbido, presenta una intensidad casi tres veces mayor para la plataforma con Ag respecto a la obtenida utilizando Au, lo que demuestra la importancia del metal utilizado y del método de depósito de la NPs.

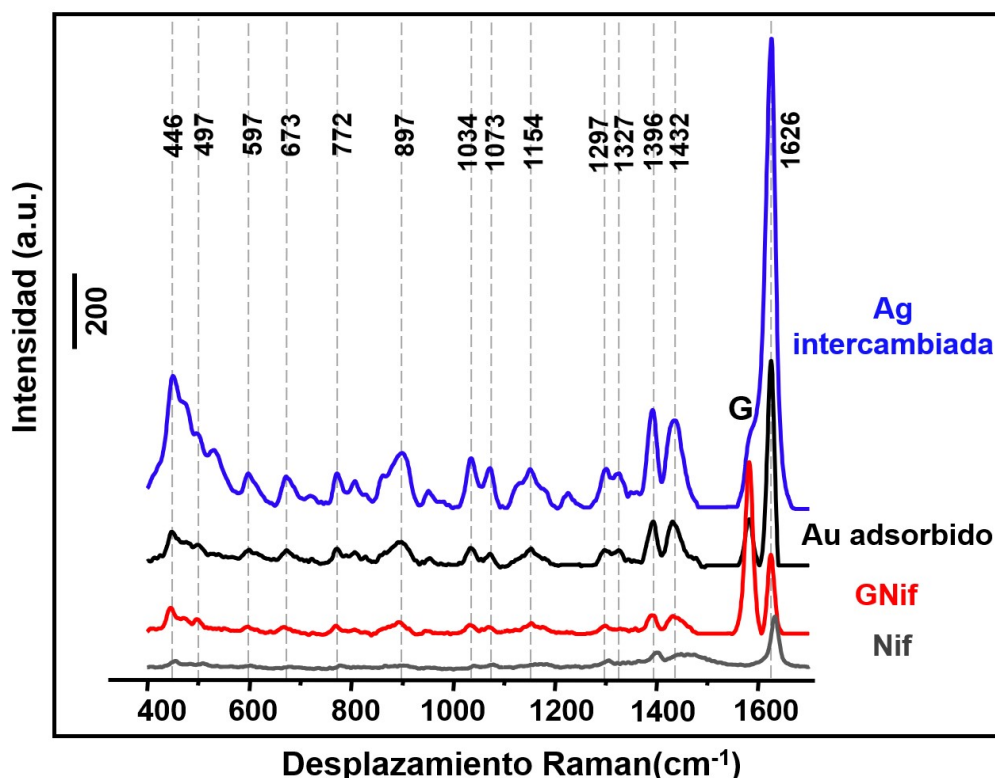


Figura 35. Espectro Raman de las plataformas Nif, GNif, Au adsorbido y Ag intercambiada, luego de la inmersión en una solución 1.7×10^{-5} M de MB. Las líneas punteadas en la figura corresponden a las bandas Raman provenientes del MB. Los espectros se presentan desplazados por mayor claridad.

Considerando estos resultados, se exploró la exaltación SERS de la plataforma con Ag intercambiada para la señal proveniente del MB. La **Figura 36 A** muestra el espectro Raman de la plataforma medida luego de la inmersión en varias concentraciones de MB, desde 10^{-5} a 10^{-9} M, comparadas con la señal Raman proveniente del analito sólido, utilizando el láser verde de 532 nm.

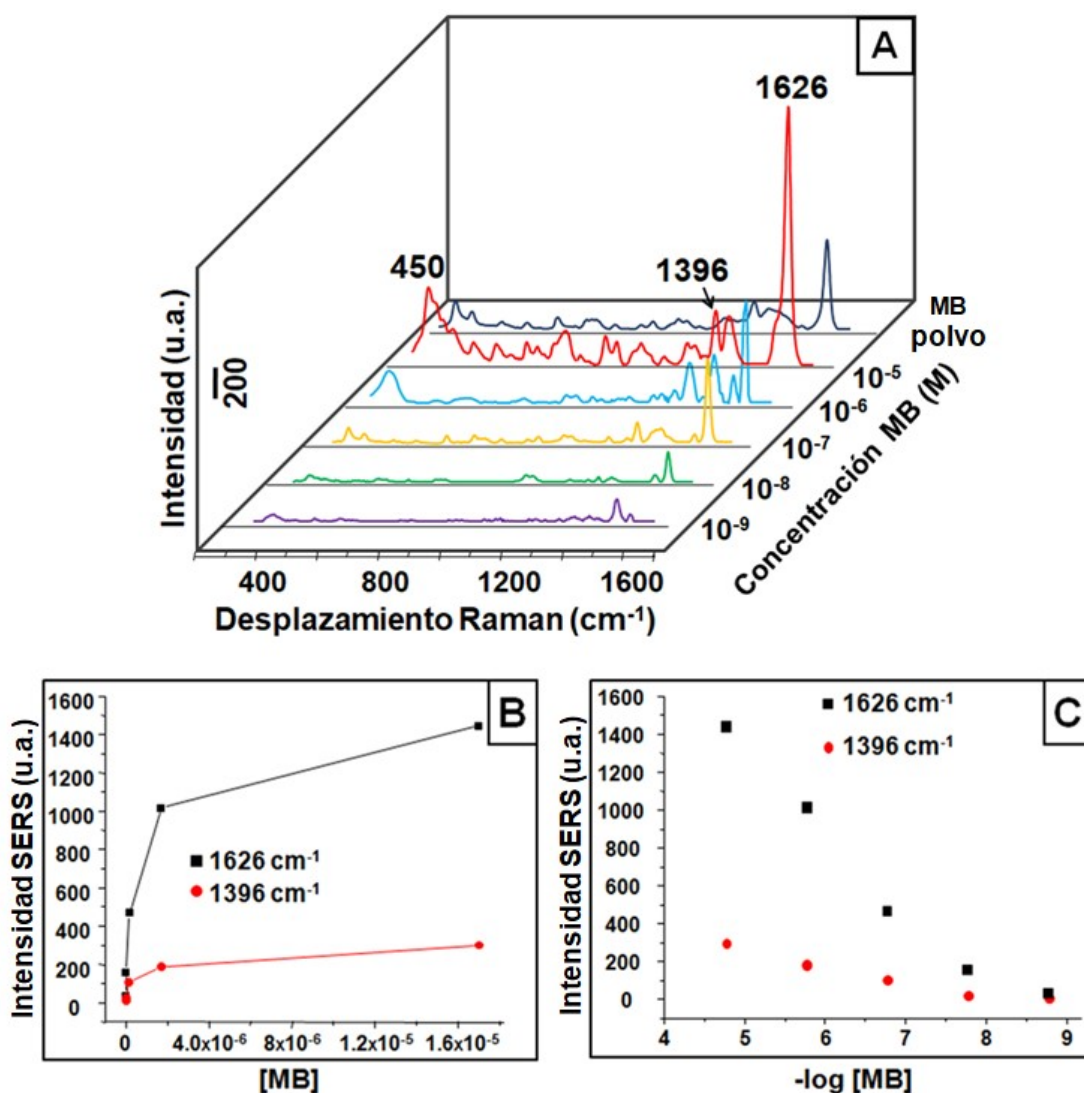


Figura 36. Espectro Raman de la plataforma intercambiada con Ag medida luego de la inmersión en varias concentraciones de MB desde 10^{-5} a 10^{-9} M comparada con la señal Raman proveniente del analito sólido (A). Intensidad SERS vs. concentración de MB (B) e Intensidad SERS vs. logaritmo de la concentración de MB (C) para los picos localizados a 1396 cm^{-1} y 1626 cm^{-1} .

Para investigar la sensibilidad de la plataforma, se evaluó la intensidad de las bandas localizadas a 1396 cm^{-1} y 1626 cm^{-1} . La **Figura 36 B** muestra un gráfico de intensidad SERS vs. concentración de MB. Al graficar $1/\text{Intensidad SERS}$ vs. $1/[\text{MB}]$ para la banda localizada a 1396 cm^{-1} se obtuvo un ajuste satisfactorio con una isoterma de Langmuir obteniéndose un coeficiente de regresión de 0.989 y una constante de equilibrio de 2.5×10^7 .¹¹⁷ La **Figura 36 C** exhibe la intensidad SERS vs. el logaritmo de la concentración de MB para los picos ubicados a 1396 cm^{-1} y 1626 cm^{-1} .

Considerando que el grado de cubrimiento de la plataforma y la formación de aglomerados de Ag pueden influenciar la eficiencia SERS, se expuso la plataforma a distintos tiempos de intercambio galvánico. La **Figura 37** exhibe la exaltación que provee la plataforma luego de exponerse a 1, 2 y 5 minutos de intercambio con iones Ag^+ . La condición óptima se obtuvo con el mayor tiempo de intercambio (5 minutos) y midiendo la exaltación sobre zonas que presentaban aglomerados de Ag, como se muestra en la **Figura 38**.

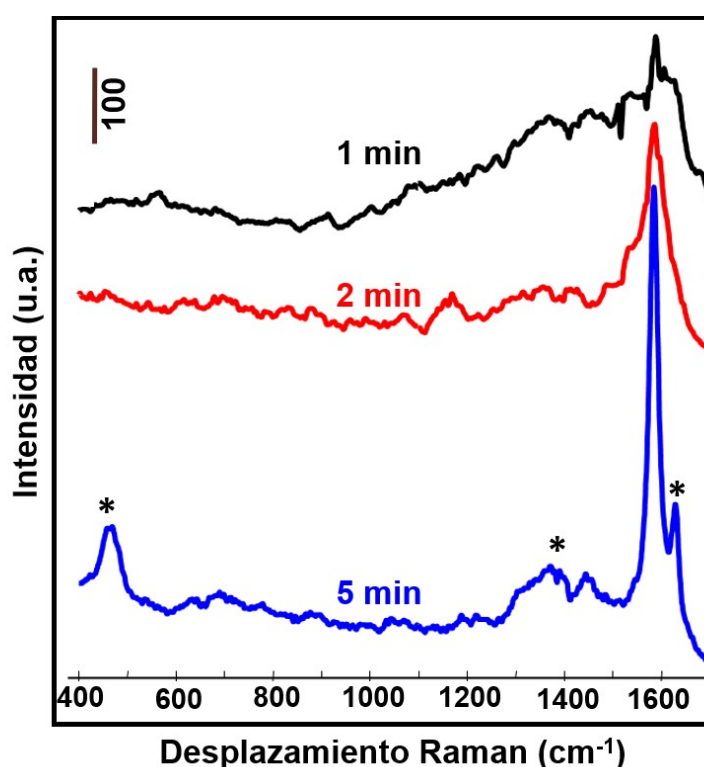


Figura 37. Espectros Raman obtenidos luego de realizar la inmersión de la plataforma GNif, expuesta a diferentes tiempos de intercambio galvánico 1, 2 y 5 min (tiempo óptimo), en una solución de MB de concentración $1.7 \times 10^{-9}\text{ M}$.

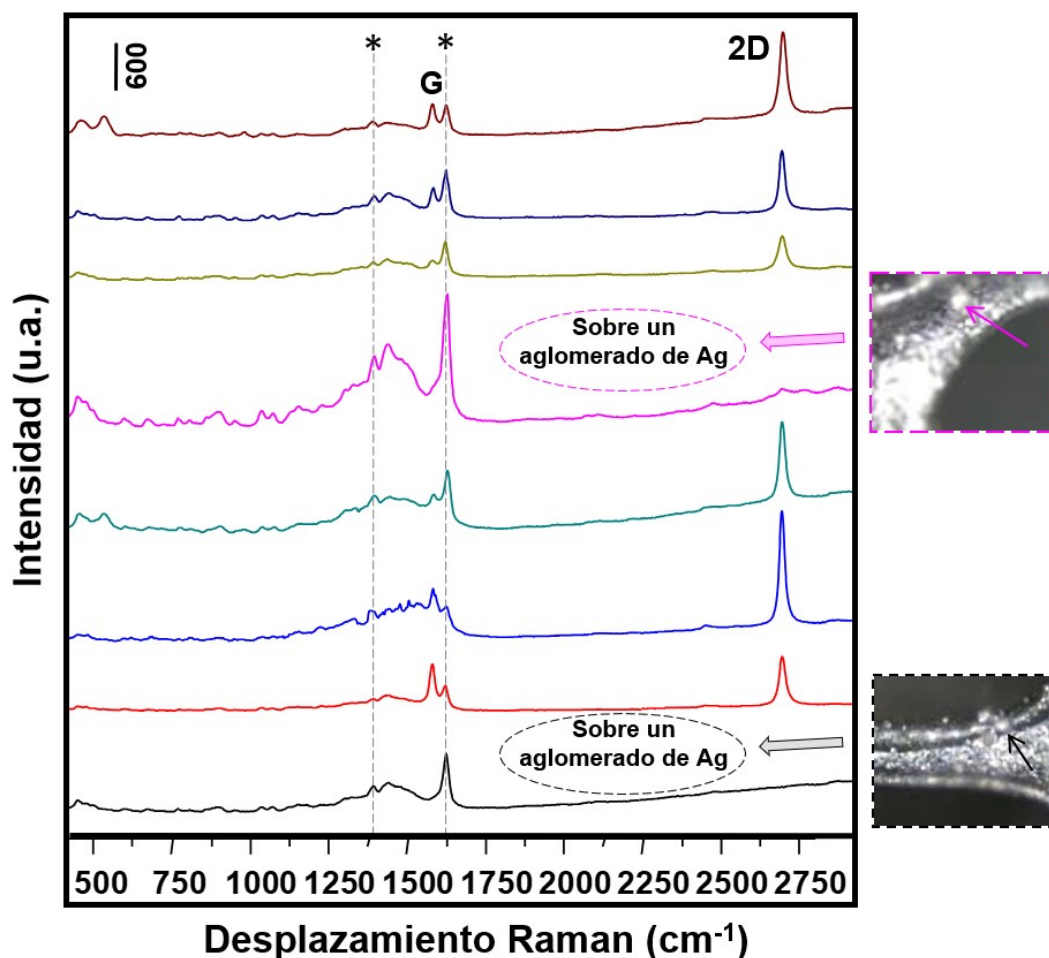


Figura 38. Espectros Raman obtenidos luego de la inmersión de la plataforma GNif con Ag intercambiada, durante 5 minutos, en una solución de 1.7×10^{-5} M de MB. Todos los espectros fueron adquiridos de diferentes zonas de la misma plataforma. La mayor exaltación se obtiene cuando el láser Raman incide sobre un aglomerado de Ag.

Una vez definidas las condiciones de síntesis óptimas para la plataforma GNif-Ag intercambiada y habiendo verificado que las tres bandas principales del MB (446 , 1396 y 1626 cm^{-1}) pueden ser observadas para una concentración de MB de 10^{-9} , se procedió al cálculo del factor de exaltación (EF) de la plataforma.

Este factor se define como la relación entre la señal SERS respecto a la señal Raman que se obtendría para la misma molécula en ausencia del sustrato SERS, manteniendo el resto de las condiciones idénticas. Sin embargo, el

cálculo de este factor es controversial ya que en la literatura se pueden encontrar factores de exaltación que difieren en varios órdenes de magnitud para condiciones experimentales similares. Los factores de exaltación promedio presentan órdenes de magnitud que van de 10^4 a 10^6 . Existen distintas alternativas para calcular este factor. Cuando se desea comparar la exaltación de señal que ofrecen distintos sustratos SERS se suele emplear la siguiente ecuación.^{84,118}

$$EF = \frac{\frac{I_{surf}}{N_{surf}}}{\frac{I_{bulk}}{N_{bulk}}} \quad (34)$$

Esta ecuación tiene en cuenta el proceso de transferencia del analito de la solución al sustrato, ya que considera el número de moléculas adsorbidas sobre la superficie (N_{surf}). Sin embargo, uno de sus mayores problemas es la dificultad de determinar de manera rigurosa y precisa este valor. Si bien se pueden realizar estimaciones, su cálculo constituye la mayor fuente de error. I_{surf} e I_{bulk} representan la intensidad de un cierto modo vibracional en condiciones SERS y en condiciones Raman convencionales, respectivamente. Por otro lado, N_{surf} y N_{bulk} representan el número de moléculas localizadas en la región del haz para la espectroscopía SERS y para la espectroscopia Raman convencional. En este caso, I_{surf} e I_{bulk} representan la intensidad de la banda localizada a 1396 cm^{-1} para la plataforma con MB adsorbido para una concentración igual a $1,7 \times 10^{-9}$ (experimento SERS), y para el polvo de MB (Raman convencional), respectivamente. Los espectros de Raman convencional y de SERS fueron medidos utilizando los mismos parámetros de tiempo de adquisición, slit, longitud de onda y potencia del láser. Basándonos en el trabajo de Zhao *et al.*, N_{surf} y N_{bulk} se calcularon empleando las siguientes ecuaciones:⁸⁴

$$N_{surf} = \frac{A C_{surf} V N_a}{A'} \quad (35)$$

donde A es el área del *spot* del láser ($2.01 \mu\text{m}^2$), C_{surf} es la concentración de la solución de MB ($1.7 \times 10^{-9} \text{ M}$), V es el volumen de la solución de MB en la cual fue sumergida la plataforma (1 mL), N_a es la constante de Avogadro, y A' es el área de la plataforma (0.25 cm^2).

$$N_{bulk} = A h C_{bulk} N_a \quad (36)$$

donde C_{bulk} se calcula de la masa molar y la densidad del analito (MB) sólido ($C_{bulk} = \rho/M$), y h es la altura efectiva calculada experimentalmente ($11 \mu\text{m}$). Reemplazando en la ecuación **34** se calcula un valor de EF de 9.3×10^4 para $1.7 \times 10^{-9} \text{ M}$ de MB adsorbido en la plataforma activa.

Otra forma de calcular EF es a partir del trabajo propuesto por Tripathi *et al.*¹¹⁷ que tiene en cuenta el equilibrio establecido entre la solución y la superficie del sustrato. En este trabajo se parte de la isoterma de Langmuir, que conecta el cubrimiento de la superficie con la concentración del analito en la solución.

$$\theta = \frac{K C_s}{1 + K C_s} \quad (37)$$

Sabiendo que $\theta = I_{Cs}/I_{max}$ se obtiene la siguiente ecuación:

$$I_{Cs} = I_{max} \times \left(\frac{K C_s}{1 + K C_s} \right) \quad (38)$$

I_{Cs} es la intensidad SERS que se obtiene para el analito adsorbido en la superficie, una vez alcanzado el equilibrio. El gráfico de I_{Cs} vs. la concentración del analito en solución (C_s) se puede describir adecuadamente con una isoterma de Langmuir permitiendo obtener el valor de la constante de equilibrio (K).

Al graficar $1/I_{Cs}$ vs. $1/[C_s]$ para la banda localizada a 1396 cm^{-1} se obtuvo un ajuste satisfactorio con una isoterma de Langmuir obteniéndose un coeficiente de regresión de 0.989 y una constante de equilibrio (K) de 2.5×10^7 .

Además, N_{surf} se puede vincular con la concentración de analito en superficie, en equilibrio con la solución C_s , mediante la isoterma de Langmuir:

$$N_{surf} = \frac{KC_s n_{max}}{1+KC_s} \quad (39)$$

Al reemplazar en la ecuación general para EF:

$$EF = \frac{I_{surf}}{I_{bulk}} \times \frac{C_{bulk} \times A \times h \times N_A \times (1+KC_s)}{KC_s n_{max} A} \quad (40)$$

n_{max} es el máximo número de moléculas de adsorbato que (en promedio) ocupan una unidad de área del sustrato SERS. Su valor es estimado a partir del área superficial de la espuma (S/V). Para ello se empleó el modelo desarrollado por Duan *et al.*¹¹⁹ para espumas de Ni comerciales que permitió obtener un valor de $n_{max} = 8,6 \times 10^{13}$ moléculas/cm². Reemplazando los parámetros estimados en la ecuación **40** se obtiene un EF= 1.0×10^5 .

En conclusión, en base a las consideraciones realizadas se obtuvieron factores EF de 9.3×10^4 y 1.0×10^5 . Si bien, estos cálculos no son exactos ya que se deben estimar varios parámetros, los resultados presentan valores similares que van de 10^4 a 10^5 con un valor promedio de 9.7×10^4 y es indicador de la buena calidad del sustrato SERS. Cabe destacar que para ambos cálculos se obtuvo I_{bulk} a partir de la medición del polvo del analito puro. Para que la normalización sea más exacta se propone recalcular el valor, pero empleando una solución de analito concentrada como referencia.

Plataforma SERS para detección de Thiram

La **Figura 39** muestra los espectros Raman de la plataforma GNif - Ag intercambiada obtenidos luego de la inmersión de la plataforma en tres diferentes concentraciones de thiram (10^{-5} , 10^{-7} , y 10^{-9} M) comparados con la señal del analito sólido (empleando dos láseres distintos, verde y rojo). Se

observa que en ambos casos la intensidad SERS es proporcional a la concentración de thiram. Esta dependencia se observa claramente en el gráfico de la **Figura 39 C** que muestra la intensidad SERS versus el logaritmo de la concentración de thiram para la banda a 1386 cm^{-1} . De los datos experimentales obtenidos usando el láser verde, se estimó un EF de 1.5×10^5 para una concentración de thiram de 10^{-9} M .

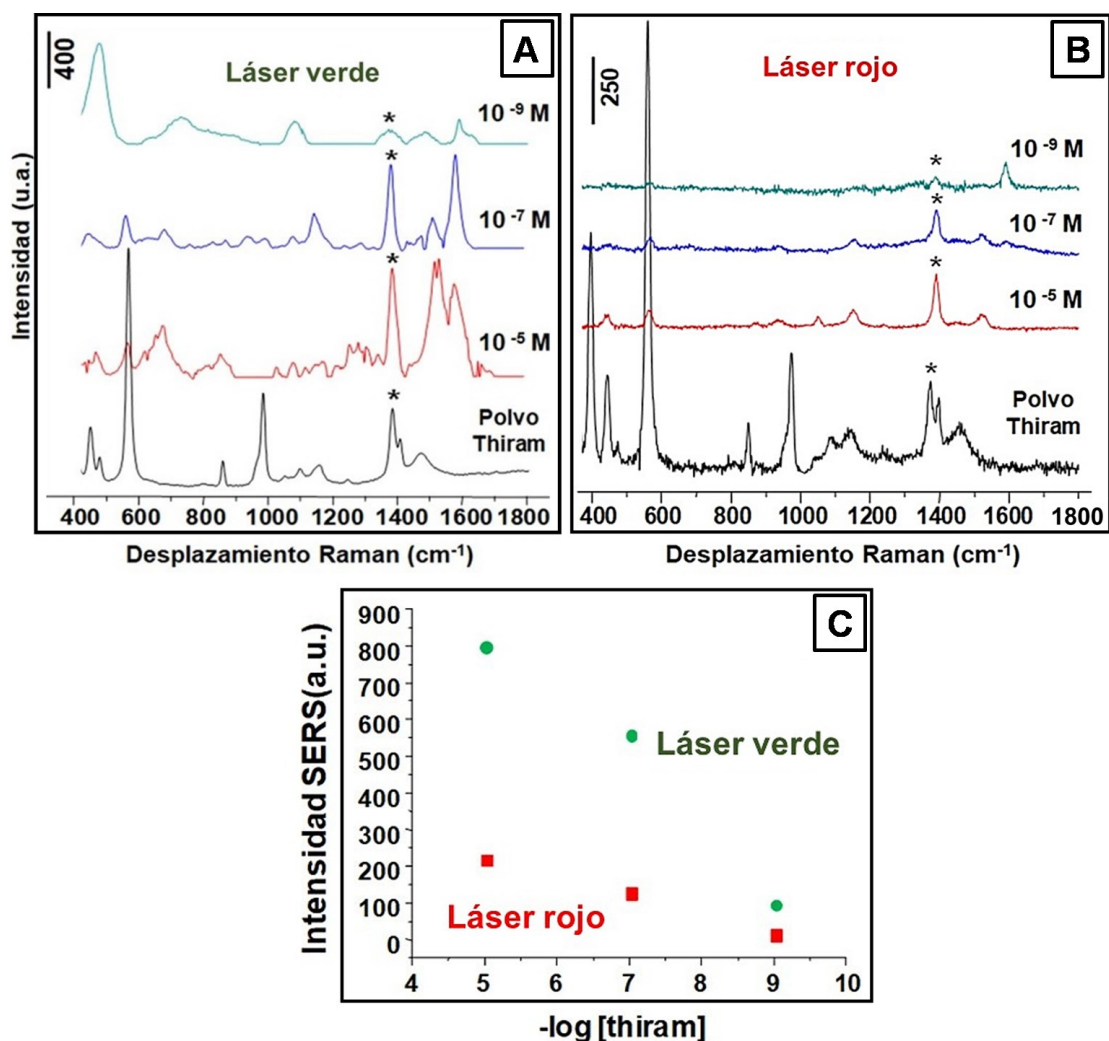


Figura 39. Espectro Raman para la plataforma GNif-Ag intercambiada luego de la inmersión en tres soluciones de thiram de distinta concentración (10^{-5} , 10^{-7} , y 10^{-9} M) comparado con la señal Raman del analito sólido. Se comparó la respuesta empleando dos longitudes de onda distintas, láser verde (A) y láser rojo (B). Intensidad SERS vs. concentración logarítmica de thiram para el pico localizado a 1386 cm^{-1} (C).

3.3.7. ROL DEL GRAFENO EN LA PLATAFORMA SERS

Para evaluar el rol del grafeno en el desempeño de la plataforma SERS se sometió la espuma de Ni, con y sin cubrimiento de grafeno, a intercambio galvánico con iones Ag^+ y se evaluó el espectro Raman de cada una. Luego ambas plataformas fueron inmersas en una solución de MB de concentración 1×10^{-9} M. El espectro Raman sin grafeno exhibe un *background* en el rango de frecuencias entre 1100 y 1700 cm^{-1} que se atribuye a un proceso de fotocarbonización causado por la incidencia del láser en restos de material carbonoso que pueda estar presente en la muestra.¹²⁰ La plataforma que contiene grafeno, por el otro lado, no muestra un background y presenta una señal limpia, las diferencias son aún más notorias cuando las moléculas de analito se adsorben sobre la plataforma. En la **Figura 40** se observa que mientras la plataforma que contiene grafeno permite detectar concentraciones de MB tan bajas como 10^{-9} M, en la plataforma sin grafeno no se observa ningún indicio de MB para la misma concentración. Estos resultados demuestran que esta plataforma es adecuada para ser usada como sustrato activo para la detección de bajas concentraciones de analitos y que el grafeno cumple un rol fundamental.

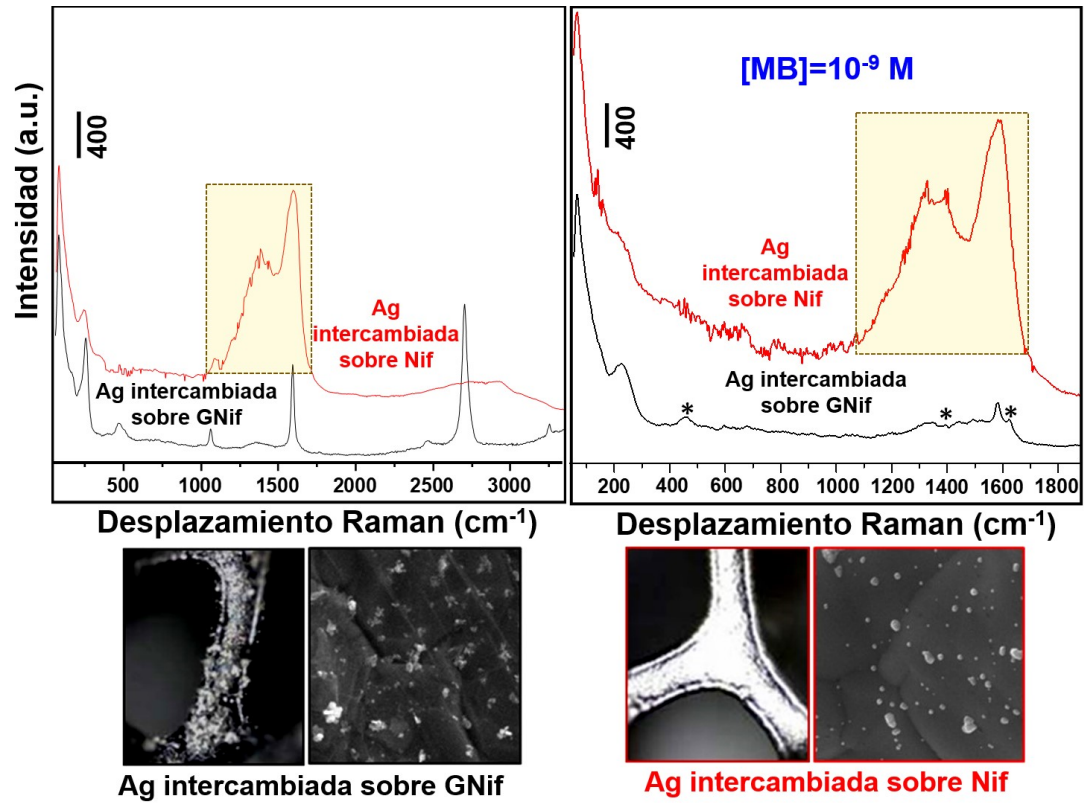


Figura 40. Espectros Raman de las plataformas Nif y GNif intercambiadas con Ag, utilizando 100 % de intensidad de laser (A). Espectros Raman de ambas plataformas luego de sumergirlas en una solución de MB de concentración 1×10^{-9} M, con 50 % de intensidad de laser (B). Imágenes ópticas y de SEM de ambas plataformas (C, D). La plataforma con grafeno desarrolló mejor exaltación SERS, pudiéndose observar las bandas de MB ubicadas a 446, 1396 y 1626 cm^{-1} (marcadas con asteriscos).

3.4. CONCLUSIONES

En conclusión, se demostró que el grafeno sobre NiF crece principalmente como grafeno multicapa presentando dos tipos de apilamientos principales. Se encontró que existe un límite de ancho de banda 2D de $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ que divide los dos tipos de apilamientos de grafeno (rotado de AB). El grafeno rotado se caracteriza por bandas G y 2D intensas y una banda 2D angosta (llegando a valores de hasta 24 cm^{-1}) la cual puede verse afectada por la adsorción de pequeñas concentraciones de MB ($1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$), como se demostró en los experimentos Raman realizados sobre las mismas zonas antes y después de la adición del analito. Estos resultados pueden posicionar al grafeno crecido sobre NiF como un buen candidato para sensado molecular. El intercambio galvánico de Ag sobre grafeno crecido sobre Ni reveló comportamientos interesantes. Los iones Ag^+ se intercambiaron preferentemente sobre las arrugas y los defectos de grafeno, como se demostró por Raman, SEM y EDS. Esto indicó que los electrones provenientes de la oxidación del Ni a Ni^{+2} encuentran la forma de desplazarse a través de varias capas de grafeno para alcanzar la interfaz grafeno - solución de Ag^+ para reducir los iones Ag^+ a Ag metálica. Esto condujo a la formación de NPs y aglomerados de NPs de Ag, los cuales son ideales para aplicaciones de SERS, como se observó al lograr detectar concentraciones nanomolares de MB y thiram. El factor de exaltación para MB y thiram fue de 9.7×10^4 y 1.5×10^5 , respectivamente.

CAPÍTULO 4: ESPUMAS DE GRAFENO (TRIDIMENSIONAL) DECORADAS CON NANOPARTÍCULAS DE ZNO EMPLEADAS PARA DETECCIÓN Y FOTOCATÁLISIS

4.1. INTRODUCCIÓN

La síntesis química de nanopartículas NPs semiconductoras en espumas de grafeno tridimensional, 3D (Gf) tiene muchos beneficios y han sido empleadas en muchas áreas como optoelectrónica,^{121,122} baterías ión-Li,¹²³ supercapacitores,¹²⁴ sensado electroquímico,^{125,126} aplicaciones en remediación ambiental,⁵⁵ fotocatalisis,¹²⁷ generación de energía, entre otras. El grafeno 3D ha sido usado también, como precursor en la síntesis electroquímica de quantum dots de grafeno (GDs).¹²⁸ Existe un gran interés en estudiar el crecimiento de grafeno sobre estructuras 3D porque ofrecen gran área superficial y más caminos disponibles para el transporte de electrones, comparadas con las estructuras de grafeno 2D.

Además, como se explicó en las secciones anteriores el grafeno sintetizado sobre Ni por CVD crece sobre toda la superficie.⁷⁰ El grafeno sobre Ni crece principalmente como multicapa presentando dos configuraciones: AB y rotada, las cuales tienen propiedades fisicoquímicas diferentes. El grafeno multicapa AB se comporta más como grafito mientras que el rotado se comporta parecido a una monocapa. Luego de caracterizar y analizar en detalle los tipos de apilamientos, observamos que ambos generaban exaltación de señal Raman por “*Graphene Enhanced Raman Spectroscopy*”, GERS,⁶⁰ pero que solo la configuración rotada presentaba cambios significativos en las bandas de Raman por la adsorción de analitos,¹²⁹ permitiendo ser empleada como plataforma para sensado por dopaje molecular.⁸¹ Resumiendo, aún sin el uso de NPs metálicas, la plataforma de grafeno crecido sobre Ni se convierte en un material muy interesante porque por un lado aumenta la señal Raman de las moléculas adsorbidas (GERS), mientras que por el otro permite la detección de bajas concentraciones de analito por dopaje molecular.

A esta plataforma de grafeno sintetizado sobre Ni le hicimos crecer, posteriormente, NPs semiconductoras para utilizarla como una plataforma

fotocatalítica. La fotocatalisis usualmente requiere una plataforma híbrida que sea capaz de separar la carga y luego transportarla rápidamente evitando la recombinación electrón-hueco. Hay varios tipos de estructuras semiconductoras basadas en grafeno²⁴ y las más empleadas consisten en NPs semiconductoras, ya sea de ZnO o TiO₂, combinadas con óxido de grafeno (GOx),¹³⁰ el cual es posteriormente reducido a rGO por aplicación de luz UV. El uso de GOx como unidad constructiva básica en la formación de híbridos ha sido empleada extensamente porque sus grupos funcionales constituyen sitios para la nucleación y el crecimiento de las NPs, obteniéndose como resultado una buena interacción química entre el nanocarbón y las nanopartículas semiconductoras.

Sin embargo, el uso de estructuras de rGO presenta inconvenientes asociados con su menor velocidad de transporte de carga (comparado con el grafeno CVD) y falta de control respecto al número de capas de grafeno que se obtienen, las cuales tienden a apilarse entre sí por interacciones π - π . La menor velocidad de transporte de carga en el grafeno rGO está asociada con defectos y grupos funcionales oxigenados que siguen presentes incluso luego de la reducción del GOx.¹³¹ Por esto último, es interesante el crecimiento de NPs semiconductoras sobre grafeno CVD, el cual presenta mayor movilidad electrónica y muy pocos defectos. El crecimiento de NPs semiconductoras sobre grafeno CVD usualmente requiere de una molécula conectora, que permita unir covalentemente el grafeno con las NPs.¹³²

En esta tesis se propuso una síntesis en medio básico, sin el uso de semillas, en la cual los grupos -OH de la solución se adhieren a los defectos del grafeno (ej.: arrugas y/o vacancias). Estos defectos actúan luego como sitios activos para la nucleación y el crecimiento de las NPs de ZnO.¹³³ Una vez obtenida la plataforma híbrida se exploró la sinergia existente entre el grafeno 3D y las NPs de ZnO y se evaluó su eficiencia para la detección y posterior conversión de bajas concentraciones de analito adsorbidas sobre la superficie. La actividad fotocatalítica de la plataforma se evaluó estudiando la degradación de analitos, tanto previamente adsorbidos en la superficie como presentes en solución. Antes del crecimiento de las NPs de ZnO, la espuma de Ni fue parcialmente

removida manteniendo su andamiaje 3D pero convirtiéndose en una plataforma con mayor grado de flexibilidad y con muchos sitios de iluminación posibles.

La presencia de grafeno permitió la detección de bajas concentraciones de MB y BPA via GERS y dopaje/sensado molecular, respectivamente. Gracias a la exaltación por GERS de MB, se logró monitorear cambios en la concentración de 4 a 0.3 ppm, medidos luego de la adsorción de MB y luego de la degradación fotocatalítica en superficie. Además, se estudió la capacidad fotocatalítica de la plataforma híbrida, evaluando la degradación de MB tanto en fase líquida como en superficie, exhibiendo un 33 % y 88 % de conversión de MB, respectivamente. Por otro lado, se observó un desplazamiento sistemático de la banda G y cambios en la relación de intensidades de la banda 2D a la G a partir de la adsorción y degradación de BPA sobre la superficie. Durante la fotocatálisis de BPA se evidenció en los espectros Raman la aparición de bandas nuevas, por lo que se complementó el estudio con experimentos de GC/MS para seguir adecuadamente su fotodegradación. Las bandas nuevas que aparecen corresponden principalmente a benzaldehídos y ésteres que se forman durante la degradación de BPA. La conversión de BPA obtenida, monitoreada por CG/MS, fue de 78%. Los experimentos de fotocorriente realizados confirmaron que la plataforma híbrida compuesta por grafeno 3D y NPs semiconductoras, llamada GfZnO-400 presentaba muy buena respuesta y sinergia al irradiarla con luz UV-vis en una celda de tres electrodos.

4.2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Reactivos: Etilendiamina (>99 %), Nitrato de Zinc hexahidratado (>98 %), Persulfato de Amonio (>98 %), Sulfato de Sodio (>99.9 %), etanol (200 proof) y acetona (>99 %), fueron comprados en Sigma Aldrich. La espuma de Ni empleada tiene un espesor de 1.6 mm y porosidad de 87 %. Azul de Metileno (MB) y Bisfenol A (BPA) fueron comprados en Merck. Los cilindros de gases H₂ (99.999 %) y CH₄ (99.999 %) fueron comprados en Linde Argentina. Se empleó Agua Milli-Q (17.8 MΩ·cm) para la preparación de todas las soluciones.

Fabricación de la plataforma híbrida: El grafeno 3D crecido sobre espuma de Ni (GNif) se cortó en piezas de 0.5 x 0.5 cm y fue sumergida por dos días en una solución 1.0 M de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (que fue preparada fresca cada día) y mantenida a 60 °C. La espuma fue luego removida de la solución, enjuagada con etanol varias veces y secada a 60 °C, para obtener la plataforma llamada Gf. Las NPs de ZnO se hicieron crecer sobre la superficie del grafeno al girar la plataforma Gf en una mezcla de 88 mM de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 178 mM de $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ a pH controlado, aproximadamente de 10. La solución fue mantenida a 70 y 25 °C durante 1 h y 3 h, respectivamente. Durante todo el proceso de síntesis, la plataforma colocada en un agitador magnético se hizo girar a 300 rpm. La muestra fue luego enjuagada con agua nanopura y secada a 60 °C por 1 h. Finalmente, las muestras fueron tratadas térmicamente a 200 y 400 °C por 1 h, y se denominaron GfZnO-200 y GfZnO-400.

Plataformas de control: La primera plataforma de control consistió en hacer crecer NPs de ZnO directamente sobre la espuma de Ni desnuda (sin cubrimiento de grafeno) siguiendo los mismos parámetros de síntesis mencionados en la sección anterior. Esta plataforma fue tratada térmicamente a 400 °C por 1 h y llamada Nif-ZnO400. La segunda plataforma de control se obtuvo mezclando las mismas concentraciones de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ en ausencia de la espuma de Ni o cualquier fuente de grafeno. El precipitado en el fondo del recipiente fue removido, tratado con mortero y luego llevado a 200 °C durante 1 h. Finalmente, el polvo obtenido fue dispersado en etanol y depositado por spin - coating sobre un vidrio conductor (FTO) y llevado al horno a 400 °C por 1 h. A la muestra se la llamó polvo de ZnO.

Caracterización: Los espectros Raman fueron adquiridos utilizando un micro espectrómetro Jasco NRS-4100, equipado con un grating de 900 g/mm y un *edge filter*. Se utilizó como fuente de excitación un láser verde de 532.34 nm con 20 mW de potencia. La señal Raman se adquirió utilizando un objetivo de 20x (0.4 NA-Olympus) e intensidad del laser de 100 %, lo que genera una potencia resultante de ~ 6 mW en la muestra. Se utilizó un *slit* circular ($d = 100 \mu\text{m}$) y los espectros obtenidos son el promedio de 5 adquisiciones con un tiempo de 5 s para cada una. Se utilizó un estándar de Si para realizar la calibración del espectrómetro Raman. Las medidas de microscopía electrónica

de barrido (SEM) y de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) fueron adquiridos con un FEI Scios 2. Las imágenes de la sección transversal de la plataforma Gf se tomaron utilizando la técnica de pulido iónico con un haz de iones. Las medidas de reflectancia difusa fueron realizadas utilizando un espectrofotómetro Shimadzu UV 2600/2700 equipado con una esfera integradora cubierta de BaSO₄. El equipo fue calibrado con un estándar de BaSO₄ y todas las medidas se realizaron utilizando el estándar como fondo.

Se utilizó una fuente de luz LED (Thorlabs, DC4104) acoplada con una fibra óptica (Thorlabs, LED4D067) con distintas λ posibles (365, 455, 590 y 660 nm). La irradiancia que llega a la muestra se midió con un detector de potencia óptica (Thorlabs, PM160T). Las medidas de fotocorriente se realizaron en una celda de tres electrodos comercial, marca Zahner (PECC-2), conectada a un potenciostato (Multi Autolab/M101). La plataforma fue colocada sobre un FTO, fijándola con pintura epoxi, para que actúe como electrodo de trabajo. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl y como contraelectrodo un cable de Pt. Se utilizó como electrolito una solución 0.1 M de Na₂SO₄. La plataforma fue expuesta a luz LED UV-vis (365 y 455 nm), llegando a la muestra una potencia de 10 y 40 mW/cm², respectivamente. La distancia entre la fuente de luz y el electrodo de trabajo fue de 3.5 cm.

Detección y fotocátalisis en superficie: La detección y el seguimiento fotocatalítico en superficie se realizó evaluando, por Raman, 3 zonas de la plataforma antes y después de cada experimento. La intensidad Raman se redujo al 50 % (~ 3 mW sobre la muestra) para evitar el calentamiento inducido por el láser. La plataforma fue evaluada por Raman y luego se la sumergió en 1 ml de una solución 20 ppm de MB por 30 min para que se adsorba sobre la superficie. La plataforma se sacó de la solución de analito, se enjuagó con agua nanopura y se secó a temperatura ambiente, antes de realizar la segunda tanda de medidas Raman. Para los experimentos de fotocátalisis en superficie, a la plataforma (que ya tenía el analito adsorbido en su superficie) se le agregó una gota de agua nanopura y se la expuso a iluminación UV-vis durante 30 y 60 minutos. La plataforma se ubicó frente a la fuente de luz LED y la corriente de la fuente se modificó de manera que a la muestra le lleguen las tres longitudes de onda 365, 455, y 590 nm, con potencias de 0.48, 2.86, y 0.34

mW/cm², respectivamente. La longitud de onda de 660 nm no se utilizó para evitar la excitación del analito (MB) ya que su banda de absorción está ubicada en $\lambda_{\text{abs}} = 664$ nm.

Fotocatálisis en líquido: La plataforma fue ubicada verticalmente en una cubeta de cuarzo que contenía 3.4 ml de la solución de MB de concentración 1 ppm. La cubeta se colocó en la oscuridad con agitación durante 60 minutos para alcanzar el equilibrio y finalmente se irradió con las luces LED. La distancia entre la plataforma y la fuente de luz se fijó en 4 cm. Luego de alcanzar el equilibrio de adsorción - desorción, se fue midiendo la absorbancia de la solución cada una hora para calcular el porcentaje de conversión durante el experimento de fotocatalisis. Los experimentos de GC/MS para el seguimiento de la concentración de BPA se llevaron a cabo utilizando un cromatógrafo, Perkin Elmer 500/560D inyectando 1 μ L de muestra en la columna calentada a 10 °C/min hasta 270 °C (temperatura final).

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1. CONSTRUCCIÓN DE LA ESTRUCTURA HÍBRIDA

La **Figura 41** muestra un esquema paso a paso del procedimiento para la fabricación de la plataforma híbrida llamada Gf-ZnO400. Primero el grafeno fue crecido sobre la espuma de Ni por CVD, luego se disolvió el andamio de Ni. Como se decidió no usar PMMA (ni ningún otro polímero) como soporte de la espuma,⁹⁰ se concluyó que tiempos de disolución más grandes (mayor a 3 días) causaba el colapso del andamio de Ni y dificultaba su manipulación. La plataforma se ubicó luego en un vaso, y permaneció girando a 300 rpm en la solución de síntesis durante todo el proceso de crecimiento de NPs.

La presencia de defectos en el grafeno ya fue estudiada mediante microscopía Raman el capítulo 3. Se sabe que la reactividad en los defectos se ve incrementada (Banhart *et al.*),¹³⁴ por lo que, a pH básicos los grupos hidroxilos (OH⁻) de la solución pueden adherirse fácilmente a esos sitios defectuosos. Esto ha sido reportado partir del uso de distintas bases, entre ellas, NaOH

(Honda *et al.*),¹³⁵ amoníaco (Liu *et al.*¹³³. y Cai *et al.*¹²⁷), o hexametilentetramina (Dang *et al.*).¹³⁶ En los experimentos desarrollados en esta tesis se empleó etilendiamina. La hidrólisis de la etilendiamina es la que provee el medio básico (OH^-).

La síntesis de NPs de ZnO sigue una reacción que consiste en la adhesión de los grupos OH en los defectos del grafeno, los cuales funcionan como sitios de nucleación y crecimiento de las NPs.¹³³ La etilendiamina forma un complejo con los iones Zn^{+2} , el cual, reacciona con los grupos -OH adheridos sobre la superficie de la espuma (Gf).¹³⁷ La posterior descomposición de este último complejo lleva al crecimiento de las NPs de ZnO sobre la superficie de la espuma de grafeno.

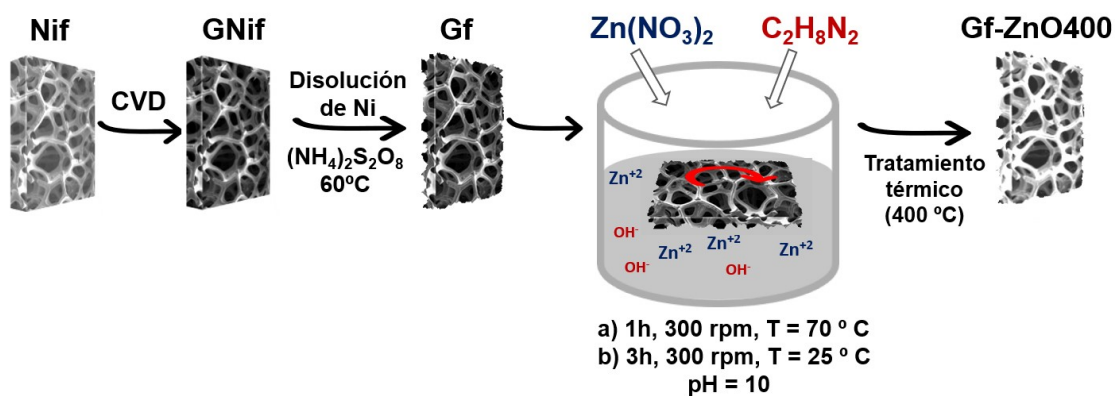


Figura 41. El esquema muestra todos los pasos involucrados en la síntesis de la estructura híbrida Gf-ZnO400 partiendo de grafeno crecido (por CVD) sobre una espuma de Ni.

4.3.2. CARACTERIZACIÓN POR SEM Y EDS

La **Figura 42** y **Figura 43** muestran imágenes SEM junto con un gráfico de barras exhibiendo la composición porcentual de los elementos presentes en la plataforma, obtenidos por EDS. La **Figura 42 A** muestra una imagen SEM donde se realizó un corte transversal, logrado a través de un bombardeo iónico sobre la espuma de grafeno (luego de la disolución de la mayor parte del andamio de Ni). La estructura muestra zonas brillantes y zonas huecas. Las primeras corresponden a trazas de Ni que no se disolvieron, mientras que las zonas huecas corresponden al “fantasma de la espuma de Ni”, es decir, aquellas zonas donde se disolvió efectivamente el Ni y donde se pueden observar las capas de grafeno suspendidas. Esto se correlaciona bien con la literatura⁹⁸ y con lo explicado en el capítulo anterior que indicaba que el grafeno CVD crece sobre Ni en multicapas formando diferentes tipos de apilamientos. Se complementaron las imágenes SEM de las secciones transversales de la espuma con análisis EDS. Por ejemplo: el área marcada con el cuadrado punteado en la **Figura 42 A** parece ser solamente grafeno, sin embargo, el espectro de EDS exhibió un 38% de contenido de Ni. Esto resalta la importancia de combinar ambos resultados. La **Figura 43 B** muestra otra imagen SEM de la misma muestra, la cual exhibe mayores cantidades de Ni, lo que indica que el % de Ni depende del área de análisis. La **Figura 42 B** y **C** exhibe una capa uniforme de NPs de ZnO (diámetro ~ 20 nm) crecidas sobre la espuma de grafeno. La **Figura 44** muestra un gráfico de barras que contiene la composición química de la estructura híbrida. El espectro de EDS se obtuvo de la zona marcada en la figura. Se observa que la plataforma está compuesta por Ni, Zn, C, O y N.

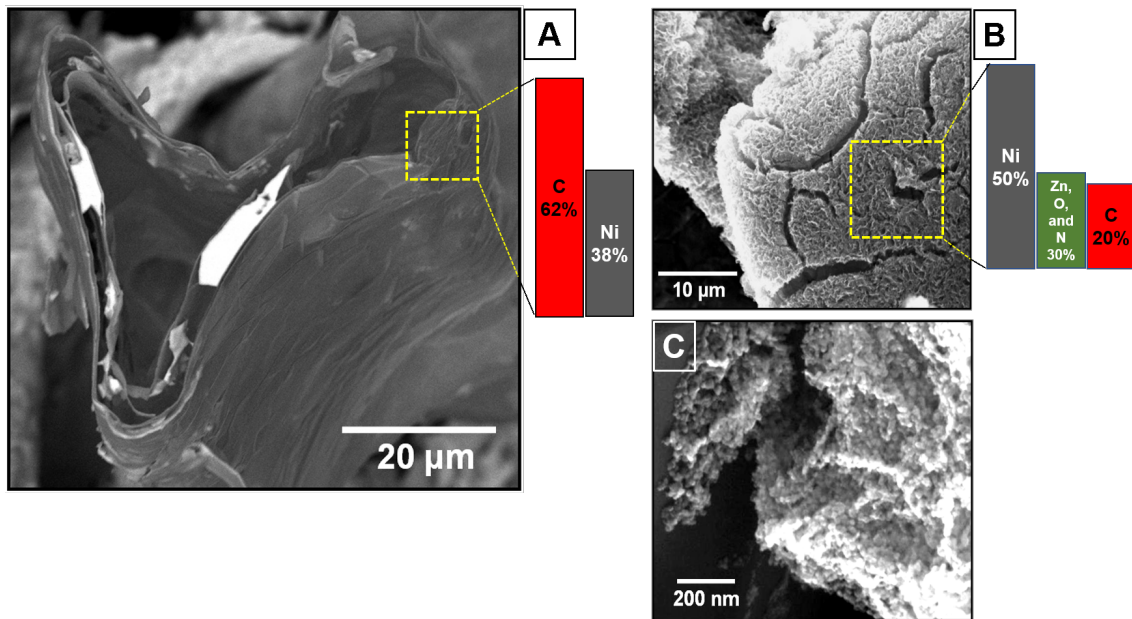


Figura 42. Imagen SEM del área transversal de la espuma tomada luego de sumergir la plataforma GNif en la solución de persulfato de amonio por dos días (A). Imágenes SEM con distinta magnificación de la plataforma híbrida Gf-ZnO400 (B, C). Las áreas punteadas en las figuras A y B, son las áreas de donde se obtuvo el espectro de EDS. El gráfico de barras muestra el contenido porcentual de los elementos presentes en las plataformas.

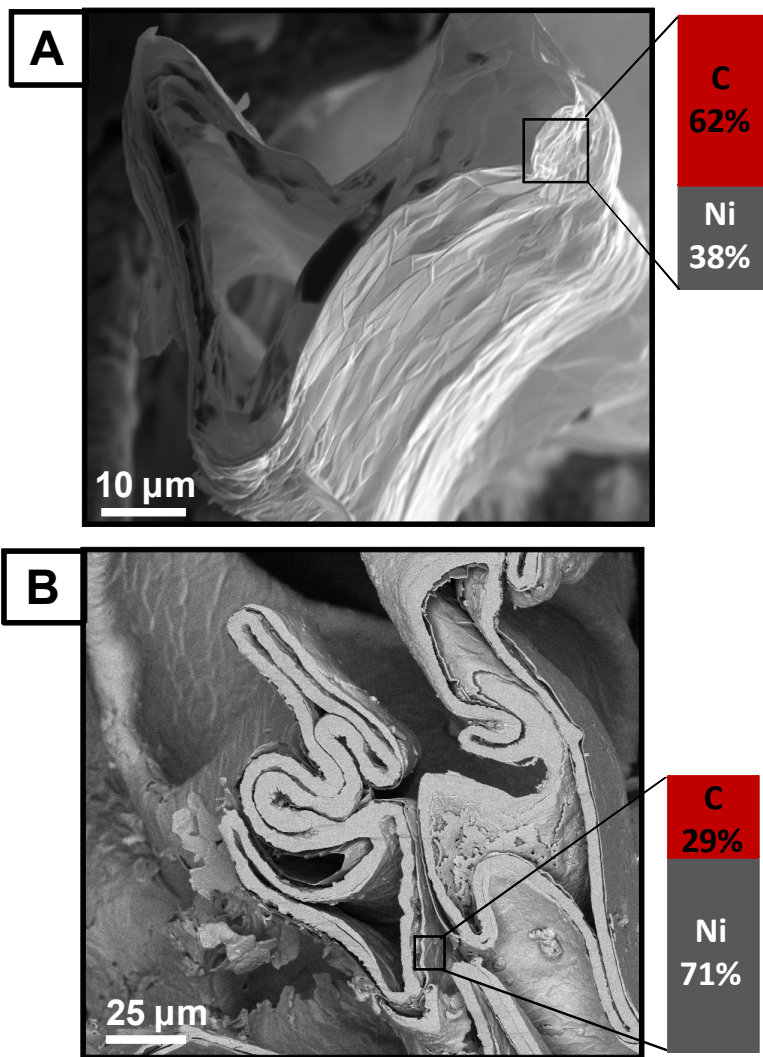


Figura 43. Imágenes de FE-SEM de la espuma de grafeno crecida sobre Ni, luego de la inmersión en la solución de persulfato de amonio durante 2 días. La figura B muestra mayor contenido de Ni, lo que indica que la presencia de Ni en la plataforma depende del área analizada. Los gráficos de barra muestran el porcentaje de C y Ni presente en las dos áreas evaluadas.

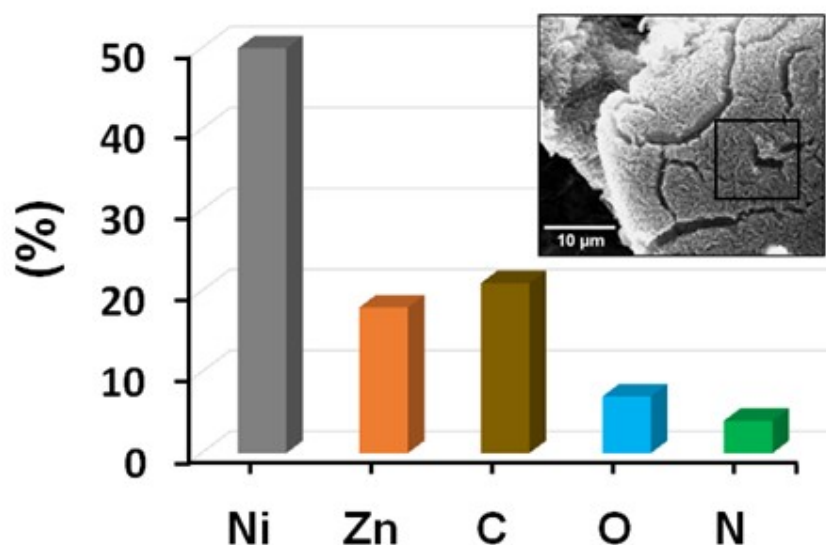


Figura 44. Gráfico de barras que muestra la composición de la plataforma híbrida Gf-ZnO400. Los datos de EDS se obtuvieron del área marcada en la imagen SEM.

4.3.3. CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA RAMAN

La **Figura 45** muestra los espectros Raman obtenidos para el polvo de ZnO usado como control, la espuma de grafeno (Gf), y las plataformas híbridas, Gf-ZnO sometidas a diferentes tratamientos térmicos (200 y 400 °C).

La espuma de grafeno muestra las bandas principales G y 2D junto con bandas menos intensas correspondientes a G* y 2D'. Los espectros Raman de Gf (luego de la disolución del Ni) exhiben la predominancia de un apilamiento tipo AB, lo cual es importante considerar ya que este tipo de apilamiento muestra menos sensibilidad a los cambios en las bandas características de Raman por el dopaje molecular. Comparando estos resultados de la Gf con los obtenidos previos a la disolución del Ni, se concluye que el proceso de remoción de Ni genera cambios en el tipo de apilamiento que presenta el grafeno multicapa, posiblemente debido a cierto grado de colapso de la estructura durante la disolución. A modo de comparación la **Figura 46** muestra los espectros Raman obtenidos en la plataforma GNif-ZnO antes de la disolución del Ni, exhibiendo ambos tipos de apilamientos, AB y rotado, y evidenciando que el crecimiento de las NPs de ZnO ocurre sobre ambos tipos de apilamiento.

El crecimiento de las NPs de ZnO sobre la superficie del grafeno se confirma por la aparición de las bandas Raman localizadas a 330, 434, 567, y 1044 cm^{-1} .¹³⁸ Estas bandas, como es de esperar, también están presentes en el polvo de ZnO usado como muestra de control. La banda a 434 cm^{-1} corresponde al modo de vibración E_2^{high} característico de la fase wurzita hexagonal del ZnO. La intensidad Raman y el ancho de esta banda se asocian con el grado de cristalinidad del ZnO.^{139,140} Las bandas localizadas a 330 y 567 cm^{-1} corresponden a procesos de dispersión de segundo orden y al modo $A_1(\text{LO})$, respectivamente; el pico a 1044 cm^{-1} denota el modo TO+LO. El espectro Raman de la muestra con NPs de ZnO que se sometió a tratamiento térmico (200 °C) muestra que las NPs de ZnO crecen sobre la superficie del grafeno sin causar cambios significativos en su estructura.

Sin embargo, la plataforma tratada a 400 °C presenta un pico angosto ubicado a 434 cm^{-1} , la banda ubicada a 330 cm^{-1} que presenta baja intensidad, y ausencia de la banda localizada a 567 cm^{-1} . El hecho que el modo E_2^{high} sea más angosto y que se suprima el modo $A_1(\text{LO})$, se asocian habitualmente con un aumento de la cristalinidad de las NPs de ZnO causado por el tratamiento térmico a altas temperaturas (400 °C).^{141,142} Además, se observa también el surgimiento de una ancha banda D (banda de defecto) luego del tratamiento a 400 °C en aire lo que sugiere la presencia de enlaces C-O del tipo sp^3 .¹⁴³ La **Figura 47** muestra la deconvolución de las bandas D y G luego del tratamiento térmico a 400 °C. En conclusión, el espectro Raman indica que las NPs de ZnO crecen sobre la espuma de grafeno sin dañar su estructura, aunque el tratamiento térmico aumenta el número de defectos, lo cual se observa por la aparición de la prominente banda D.

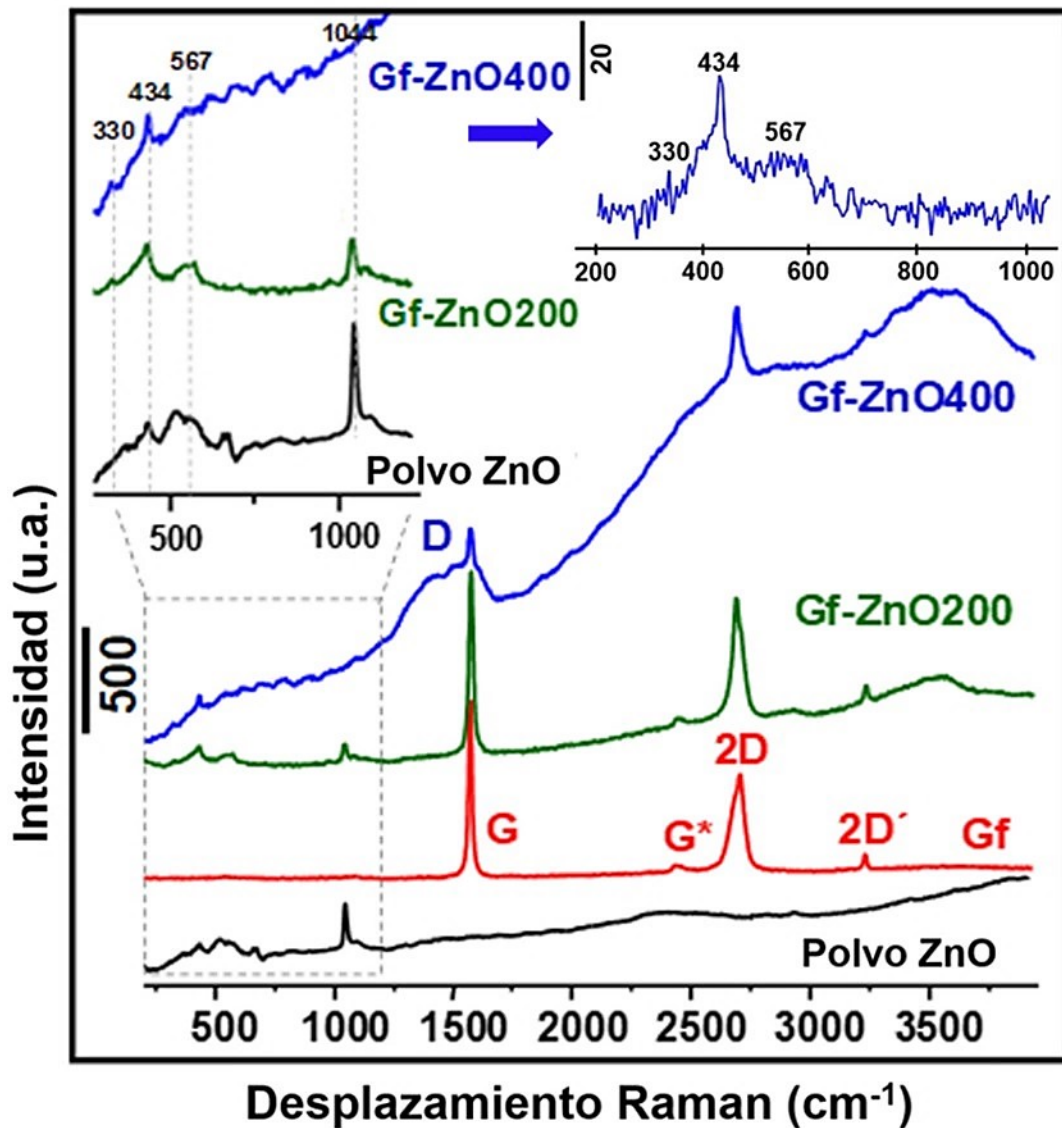


Figura 45. Espectros Raman medidos para el polvo de ZnO (control), Gf, Gf-ZnO200 y Gf-ZnO400. La amplificación en el interior de la figura destaca las bandas características del ZnO. Los espectros Raman están desplazados para mejor comparación.

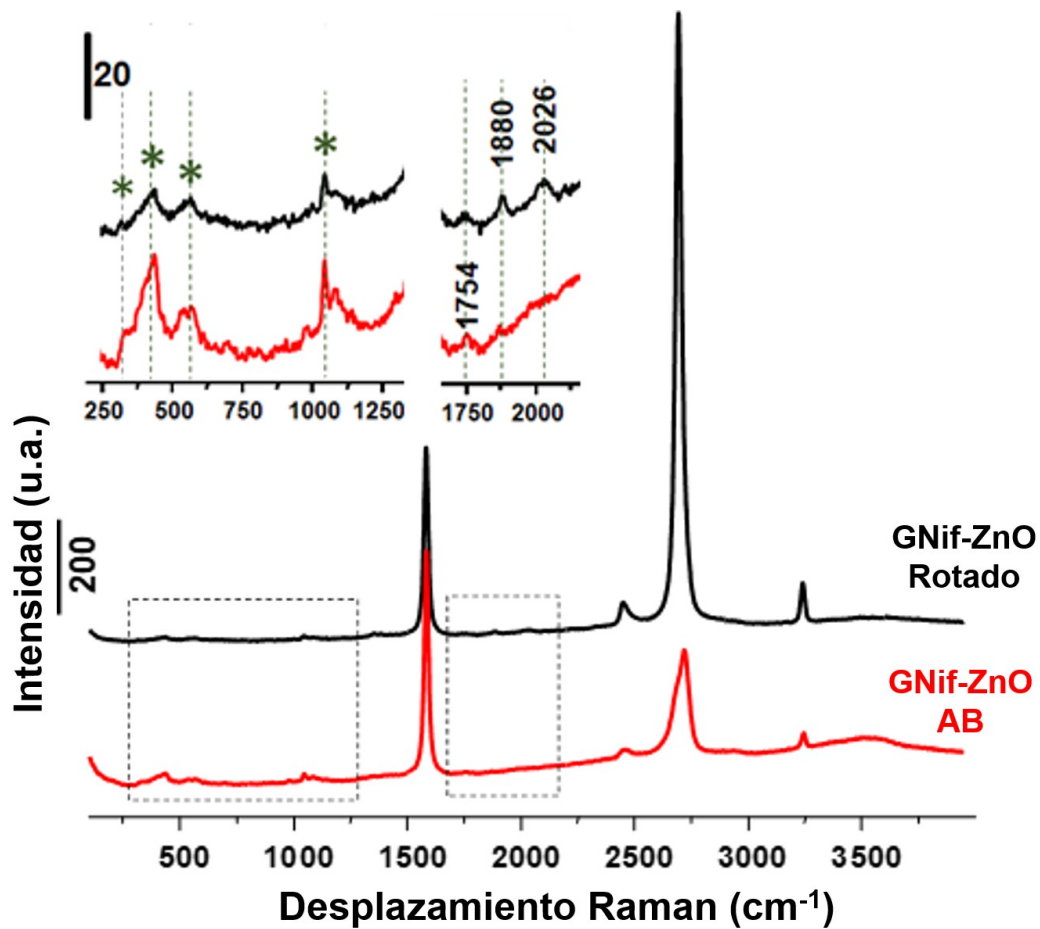


Figura 46. Espectros Raman adquiridos sobre distintas zonas de la misma plataforma GNif-ZnO (sin remoción del andamio de Ni) mostrando ambos tipos de apilamiento de grafeno (AB y rotado) y el crecimiento de las NPs de ZnO sobre ambas zonas independientemente del tipo de apilamiento. Los picos localizados en 1880 cm⁻¹ y 2026 cm⁻¹ corresponden al apilamiento rotado mientras que el pico en 1754 cm⁻¹ es característico del apilamiento AB. Los asteriscos indican las bandas de las NPs de ZnO.

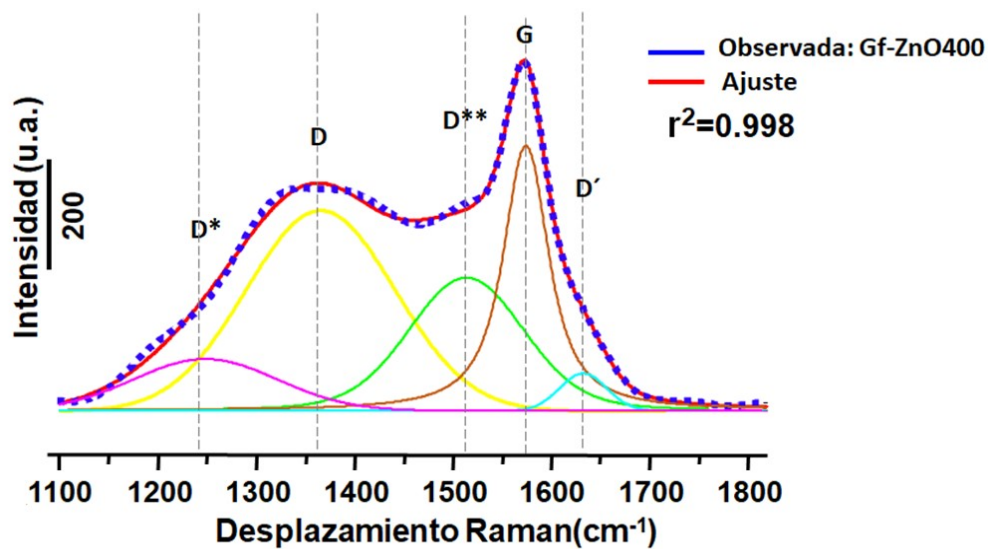


Figura 47. Espectro Raman adquirido de la plataforma Gf-ZnO400 que muestra la deconvolución de las bandas G y D, luego de la sustracción de la línea de base. El espectro se ajustó con 5 picos (Voigt). Los picos localizados a 1366 cm^{-1} y 1577 cm^{-1} corresponden a las bandas D y G. Se puede observar un ensanchamiento de la banda G hacia número de ondas mayores debido a la presencia del modo D', el cual al igual que la banda D, se genera debido a la reacción del grafeno con el O_2 a 400°C que crea defectos como enlaces carbón oxígeno sp^3 . Los picos denominados D* y D** han sido reportados previamente para materiales carbonosos con desorden. El pico D* ha sido atribuido a la fase sp^3 .

4.3.4. CARACTERIZACIÓN UV-VIS POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA

La **Figura 48** muestra los espectros de absorción UV-vis para las mismas plataformas analizadas por Raman en la sección anterior. La línea sombreada representa el límite de absorción para el polvo de ZnO, ubicado a ~ 380 nm. Se ve que la plataforma Gf absorbe en todo el rango visible, mientras que para la plataforma Gf-ZnO400 se observa la absorción proveniente de las NPs de ZnO, pero desplazada hacia el visible (~ 410 nm), producto de la interacción con el grafeno. Tanto el corrimiento del límite de absorción de las NPs de ZnO hacia el visible como el aumento de la absorbancia en el rango de luz visible son consistentes con la presencia de grafeno en la estructura híbrida lo cual genera cambios en la energía prohibida de la estructura. Los gráficos de Tauc (ver **sección 2.3.**) mostrados en las figuras B y C evidencian la disminución del band gap óptico, que pasa de 3.26 eV para el polvo de ZnO a 3.15 eV para la plataforma Gf-ZnO400. Este cambio en el valor del band gap óptico indica una buena interacción electrónica entre ambos nanomateriales presentes en la estructura híbrida.

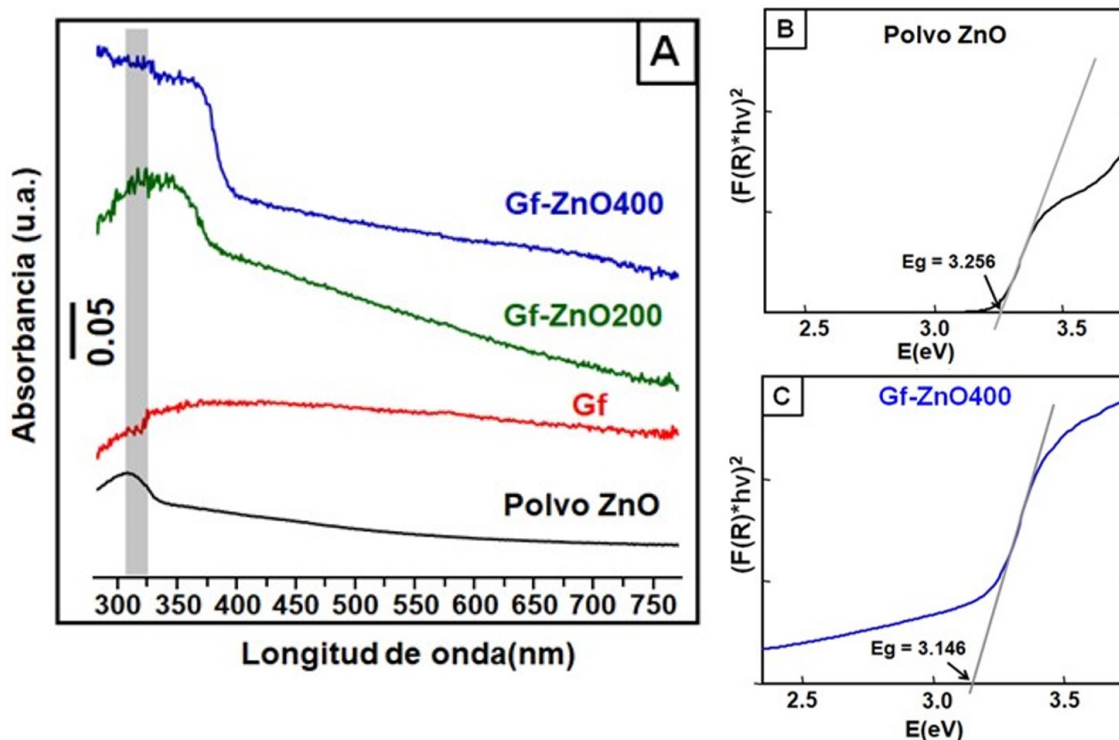


Figura 48. Espectros de absorción UV-vis obtenidos por la técnica de reflectancia difusa medidos para las plataformas: polvo de ZnO (control), Gf (luego de la remoción de Ni), Gf-ZnO tratado a 200° C (control), y Gf-ZnO400 (A). La línea sombreada representa el límite de absorción del ZnO. Gráficos de Tauc correspondientes al polvo de ZnO (B) y a la plataforma Gf-ZnO400 (C), obtenidos usando la función de Kubelka Munk (KM) a partir de los datos de los espectros de reflectancia difusa. La intersección de la línea tangente al punto de inflexión de la curva con el eje horizontal corresponde al valor de E_g . Los espectros en A están desplazados por claridad.

4.3.5. CARACTERIZACIÓN POR XPS

Se realizaron medidas de XPS para estudiar la composición química de la plataforma híbrida Gf-ZnO400. La **Figura 49 A**, muestra el escaneo de la plataforma en la cual se observa que los elementos Zn, O, C, y Ni se detectaron fácilmente confirmando la existencia de ZnO y grafeno. La **Figura 49 B**, muestra el espectro en alta resolución de Zn 2p, el cual consiste de dos picos intensos cuyas energías son 1045.45 eV y 1022.45 eV, y que corresponden a Zn 2p_{1/2} y Zn 2p_{3/2} del ZnO, respectivamente. El escaneo en alta resolución de C 1s se observa en la **Figura 49 C**. Los picos con energías 284.40 eV y 285.00 eV se atribuyen a los C sp² y C sp³ del grafeno. El pico localizado a 286.5 eV es consistente con el pico característico del enlace C-O. La **Figura 49 D** muestra un espectro en alta resolución del O 1s. Los dos picos detectados a 530.91 eV y 532.08 eV se pueden atribuir a los enlaces ZnO y Zn(OH)₂, respectivamente. El análisis XPS confirma que las NPs crecieron exitosamente sobre la superficie de la plataforma Gf.

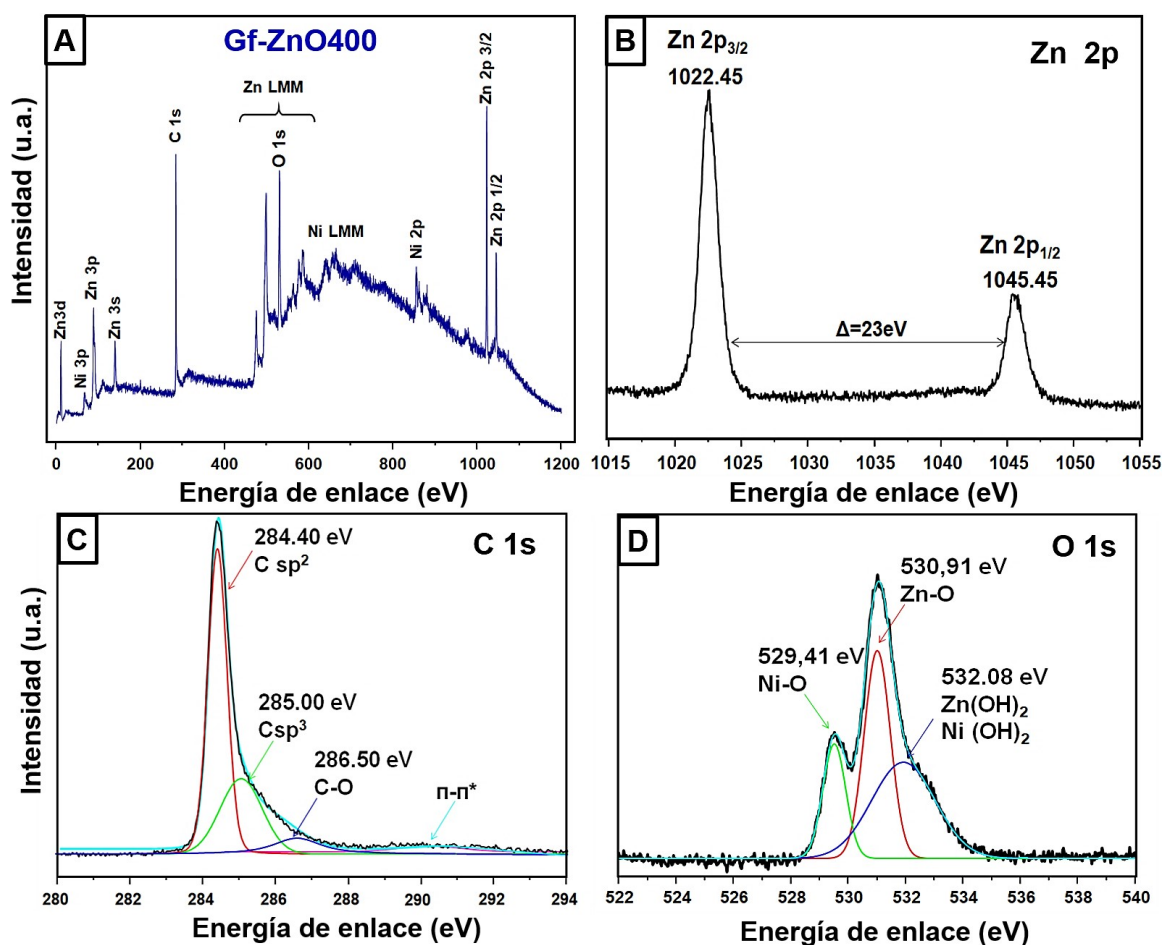


Figura 49. Espectro de XPS de la plataforma Gf-ZnO400 (A) Espectros en alta resolución de Zn 2p (B), C 1s (C), y O 1s (D). Condiciones: El escaneo de la plataforma (A), se obtuvo usando 1 scan, E pass = 50 eV y tamaño de paso = 0.2 eV. Los espectros en alta resolución se obtuvieron con 10 scans, E pass = 20 eV y tamaño de paso = 0,03 eV.

4.3.6. CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LOS FOTOÁNODOS

Se evaluó la fotorespuesta de las plataformas para estudiar la interacción entre los dos nanomateriales que componen la estructura híbrida y su respuesta en distintos rangos de luz UV-vis (ver configuración experimental en la **Figura 50**). La **Figura 51 A** compara la densidad de fotocorriente de la estructura híbrida Gf-ZnO400, para distintos ciclos ON - OFF de luz LED UV, con las plataformas de control Nif-ZnO400 y ZnO polvo, que no contienen grafeno. Esto último se realizó para verificar el rol del grafeno en la estructura. Como se ve en la figura, la plataforma Gf-ZnO400, presenta una respuesta rápida y estable al irradiarla con luz LED UV de 360 nm, alcanzando una densidad de corriente de $\sim 30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Este valor representa un incremento de 4 y 10 veces comparado con las plataformas de control Nif-ZnO400 y polvo de ZnO, respectivamente. Cabe destacar, que el polvo de ZnO se depositó por spin-coating sobre el electrodo de FTO (como se ve en la **Figura 52**). El aumento de fotocorriente en la plataforma Gf-ZnO400 se atribuye al fenómeno de alta movilidad electrónica de los electrones π conjugados del grafeno y su buena interacción química con el ZnO, lo cual es crucial para la separación electrón-hueco y evitar su recombinación. Cuando la muestra es irradiada con luz UV, los electrones en la banda de valencia del semiconductor son excitados a la banda de conducción y luego inyectados en el grafeno debido a que su E_f es más positivo. Los potenciales de la banda de conducción y de valencia para el ZnO son aproximadamente -0.3 V vs. ("Normal Hydrogen Electrode", NHE) y 3.1 V vs. NHE, respectivamente, mientras que el potencial del grafeno es 0.1 V vs. NHE. Estos potenciales hacen que sea termodinámicamente favorable la transferencia de electrones al grafeno.¹³⁹

La **Figura 51 B** exhibe la fotocorriente de las mismas muestras evaluadas en la figura **A**, pero en este caso, bajo irradiación LED visible (455 nm). Se puede observar que la presencia de grafeno aumenta la fotocorriente, desarrollando una respuesta anódica para ambas plataformas Gf-ZnO400 y Gf (**Figura 51 C**). Este comportamiento coincide con lo reportado en bibliografía, que dice que, al irradiar el grafeno con luz visible, los electrones en el nivel de Fermi del grafeno pueden ser excitados y transferidos a la banda de conducción del

semiconductor, lo cual explicaría el aumento de fotocorriente observado con luz visible.¹⁴⁰

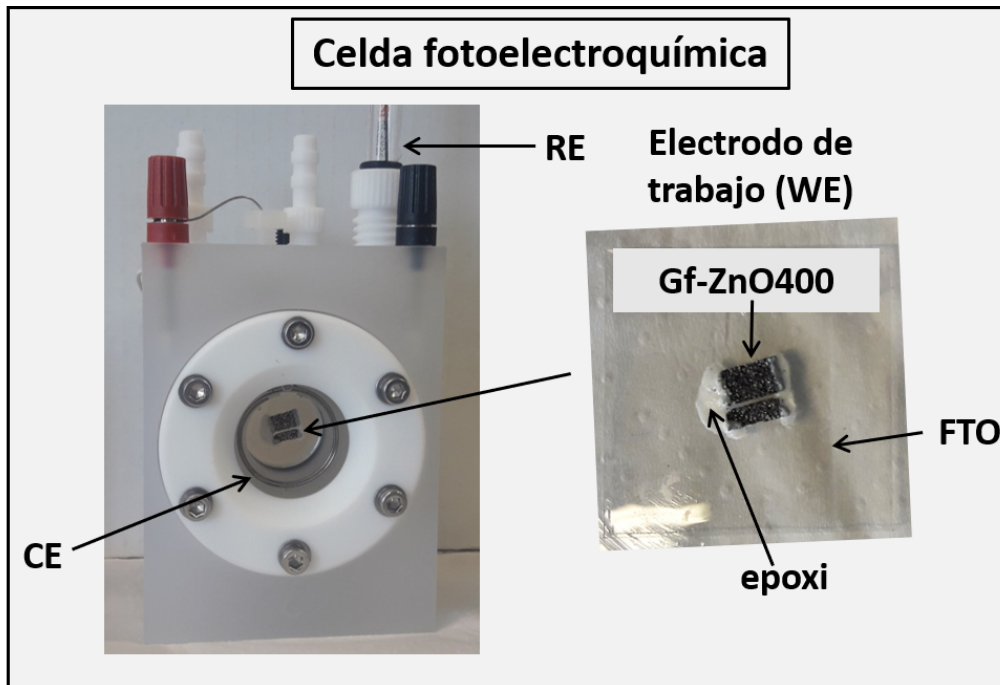


Figura 50. Fotografía del set-up experimental empleado para las medidas fotoelectroquímicas. A la izquierda se observa la celda con el electrodo de trabajo (WE), el contraelectrodo (CE) y el electrodo de referencia (RE). A la derecha se observa una foto del WE compuesto por la plataforma (Gf-ZnO400) montada sobre un vidrio FTO mediante el uso de resina epoxi.

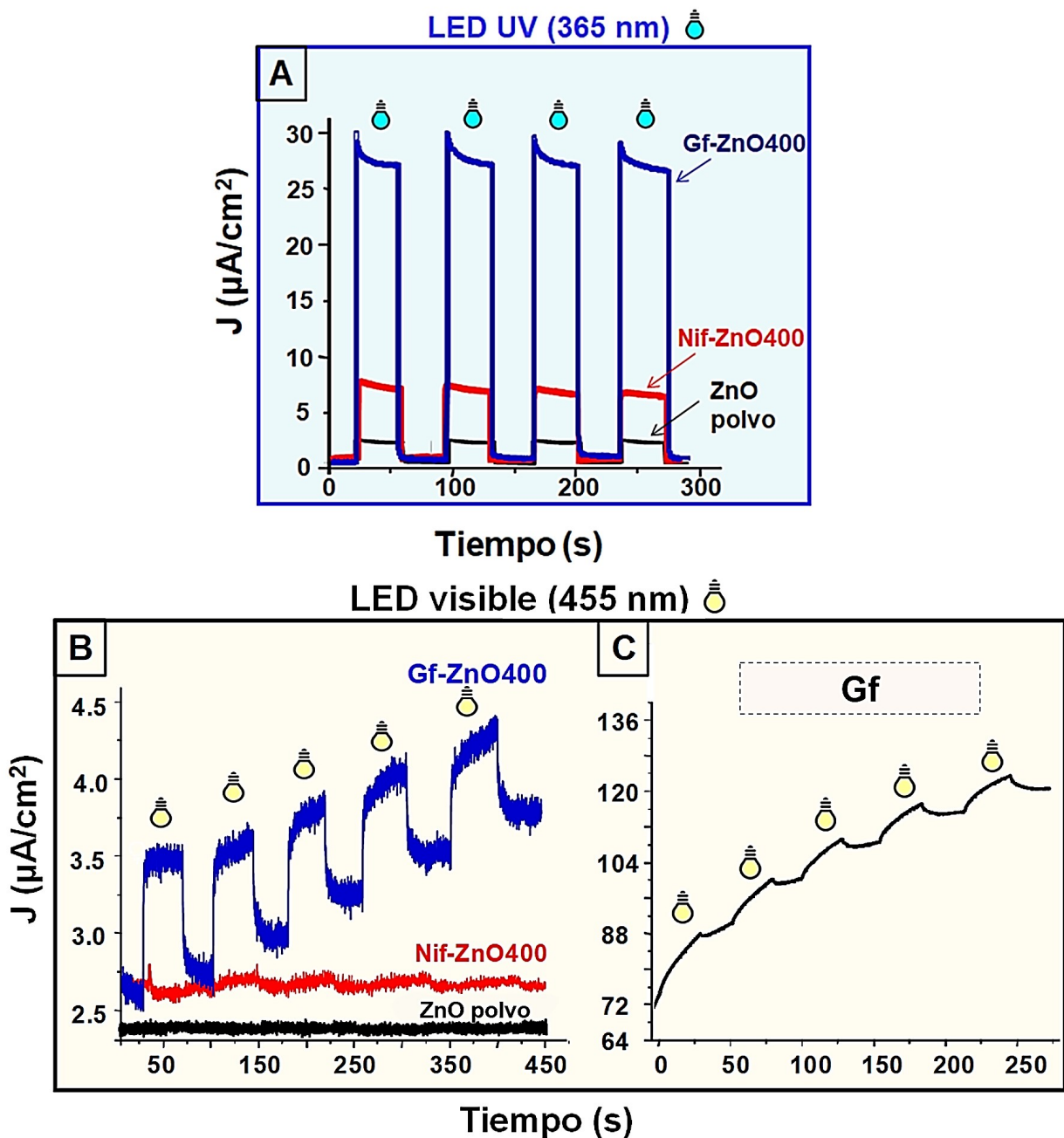


Figura 51. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de las plataformas: ZnO polvo (control), Nif-ZnO400 (control), y Gf-ZnO400 expuestas a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B). Fotorespuesta de la espuma de grafeno sola (Gf), expuesta a luz visible, 455 nm (C). Todos los experimentos se realizaron aplicando un voltaje de 0 V (vs. Ag/AgCl) y utilizando como electrolito $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.1 \text{ M}$.

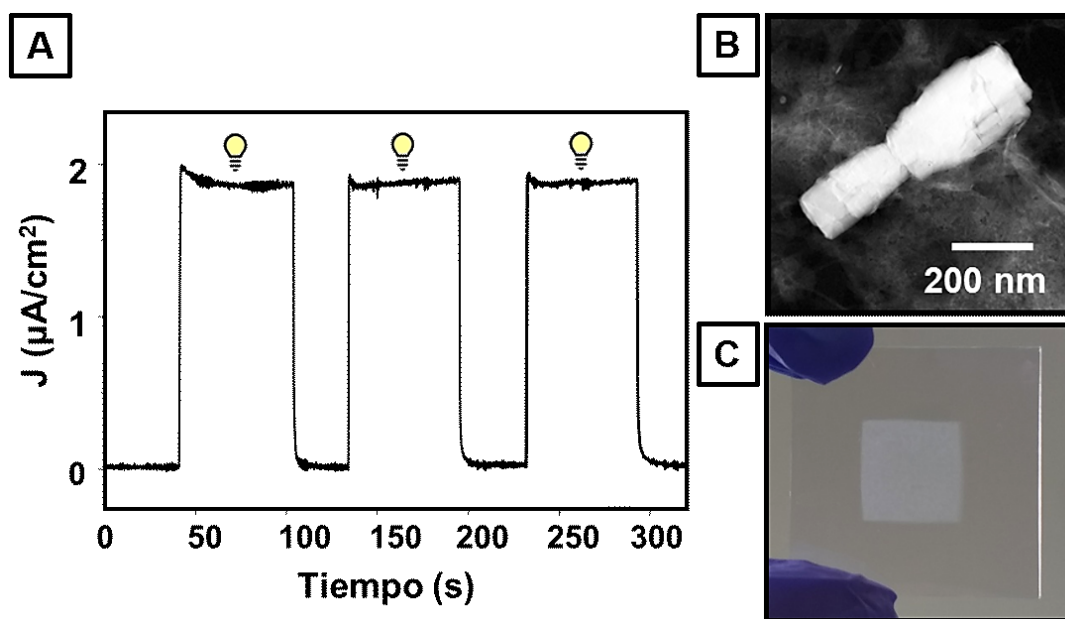


Figura 52. (A) Fotorrespuesta temporal del electrodo, film delgado de ZnO sobre FTO, bajo irradiación LED UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) aplicando un voltaje bias de 0 V (vs. Ag/AgCl), (B) Imagen TEM (modo: “*Dark-field*”) de las NPs de ZnO, (C) Fotografía del electrodo de FTO cubierto por el film de ZnO.

4.3.7. DETECCIÓN Y TRATAMIENTO EN SUPERFICIE (“SENSE AND SHOOT”)

DetECCIÓN y tratamiento de MB:

La **Figura 53 A** muestra un esquema representativo de todos los pasos involucrados en la detección y fotocátalisis sobre la superficie de la plataforma Gf-ZnO400. La detección y el tratamiento, con luz LED, del analito sobre la superficie se llevaron a cabo en las mismas zonas de la espuma antes y después de la adsorción, y luego de la irradiación con luz LED UV-vis de baja potencia. Es muy importante volver a las mismas zonas, ya que como vimos anteriormente, el grafeno presenta distintos tipos de apilamiento dentro de unos pocos micrones y, en base a ello, distintas propiedades y distintas características de sus espectros Raman. La **Figura 53 B** muestra los espectros Raman antes y después de la adsorción de MB, seguidos por 30 y 60 minutos de iluminación LED. La **Figura 53 C** exhibe una magnificación del espectro de MB antes y después de la irradiación con luz LED y un gráfico de relación de intensidades (I/I_0) correspondientes a la banda de MB localizada a 1626 cm^{-1} versus el tiempo de irradiación. El espectro antes de la adsorción tiene las características de un apilamiento tipo AB o Bernal. Cabe destacar que, como vimos en el capítulo anterior, esta configuración es menos sensible al dopaje molecular, pero sigue presentando exaltación GERS. Esto es destacable ya que la concentración de MB en la superficie se estima en aproximadamente 4 ppm (como se aprecia en la **Tabla 6**). Además, se observaron cambios sistemáticos en la relación de intensidades (I_{2D}/I_G) de las principales bandas de Raman del grafeno que son consistentes con cambios en la cantidad de analito adsorbido sobre la superficie,⁸¹ como se ve en la **Figura 53 B** y en la **Tabla 6**. La tabla resume el valor medio y la desviación estándar de los cambios que sufren la intensidad de la banda principal de MB, la relación de intensidades (I_{2D}/I_G) antes y después de la adsorción y tratamiento de MB, la concentración del analito en superficie, y la conversión porcentual durante la fotocátalisis. La **Figura 53 C** muestra una ampliación del espectro de MB que se ve en la figura B, el cual exhibe la exaltación por GERS que nos permite ver las 3 bandas características del MB localizadas a 450, 1396, y 1626 cm^{-1} (sombreadas en la

figura) luego de la adsorción y exposición a 30 y 60 min de luz UV-vis LED. Al irradiar la plataforma durante 60 minutos se observa la desaparición de 2/3 de las bandas Raman del MB, mientras que la intensidad de la banda principal localizada a 1626 cm^{-1} disminuyó acentuadamente, como se ve en el gráfico. La desaparición de bandas y la disminución de intensidad de la banda principal indica que la mayor parte del analito fue fotocatalizado ($\sim 88\%$) en 60 minutos de tratamiento con luz LED de baja potencia. Asimismo, la relación I_{2D}/I_G indica ser muy sensible a los cambios en la concentración del analito. Por ejemplo, la relación I_{2D}/I_G antes de la adsorción comenzó en 0.66, luego disminuyó a 0.44 (luego de la adsorción del analito) y finalmente alcanzó un valor de 0.60, el cual es parecido al valor inicial e indicaría que la alta remoción del analito permitió recuperar el valor original. La relación de 0.60 es consistente con restos de analito adsorbidos (que no fueron degradados) sobre la superficie de la estructura híbrida y que correspondería al $\sim 12\%$ que no se alcanzó a convertir.

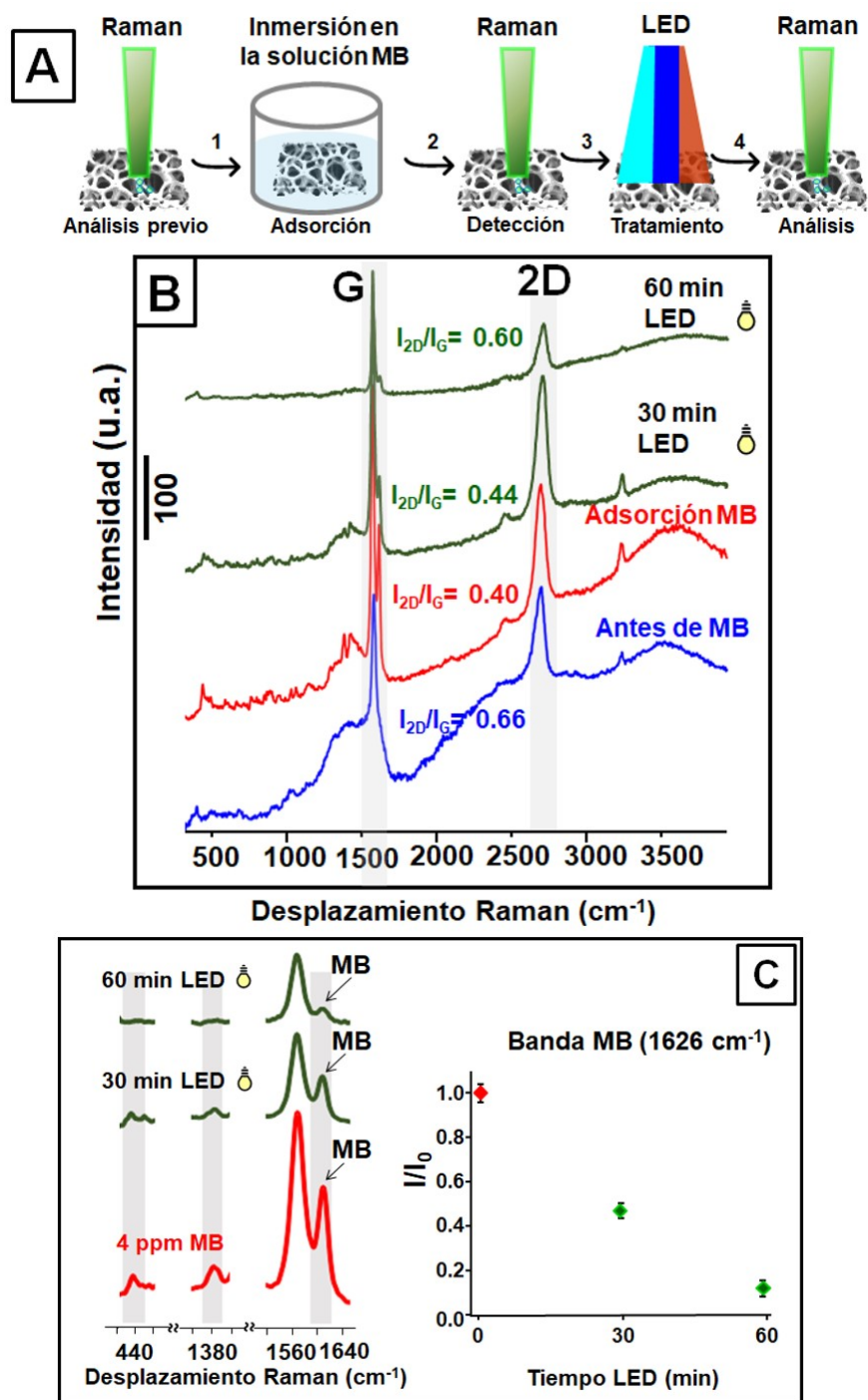


Figura 53. Esquema representativo del proceso de detección y fotocatalisis sobre la superficie de la plataforma híbrida (A). Espectros Raman de la plataforma Gf-ZnO400 antes de la adsorción de MB, luego de la adsorción y luego del tratamiento con luz LED UV-vis durante 30 y 60 minutos (B). El espectro muestra cambios en la relación de intensidades (I_{2D}/I_G) antes y después de la adsorción de MB y luego del tratamiento con luz. Las áreas sombreadas denotan las principales bandas Raman del grafeno. La figura C muestra una amplificación de los espectros donde se observan las bandas de MB localizadas en 450 cm^{-1} , 1396 cm^{-1} , y 1626 cm^{-1} (efecto GERS) y un gráfico que muestra la relación de intensidades (I/I_0) de la banda de MB localizada a 1626 cm^{-1} vs. el tiempo de irradiación. I_0 , corresponde la intensidad de la banda de MB luego de la adsorción.

Tabla 6. La tabla muestra datos estadísticos para los cambios en la intensidad de la banda Raman de MB localizada a 1626 cm^{-1} y cambios en la relación de intensidades (I_{2D}/I_G) de las bandas principales del grafeno medidas antes y después de la adsorción y luego del tratamiento bajo irradiación de luz LED. La tabla muestra además la concentración de MB que queda en la superficie y el porcentaje de conversión debido al proceso de fotocátalisis en superficie.

Muestra Gf-ZnO400	Intensidad ($\bar{x}+\sigma$) de la banda de MB (1626 cm^{-1})	$\bar{x} + \sigma$ de la relación I_{2D}/I_G	[MB] adsorbido en la superficie	% Conversión
Antes MB	/	0.66 ± 0.03	/	/
Después MB	159 ± 4	0.40 ± 0.03	4 ppm*	0.0%
30 min LED	74 ± 4	0.44 ± 0.03	1.8 ppm	46.5%
60 min LED	19 ± 5	0.60 ± 0.05	0.3 ppm	88.0%

*Concentración estimada correspondiente a la adsorción de MB sobre la superficie de la plataforma luego de sumergirla en una solución de 20 ppm de MB durante 60 minutos (en oscuridad).

Detección y tratamiento de BPA:

A diferencia del MB, no logramos observar GERS de la plataforma para la molécula de BPA, con una concentración de 2 ppm. Sin embargo, se observaron desplazamientos sistemáticos en la frecuencia de la banda G luego de la adsorción del analito y durante la fotocátalisis, como se muestra en la **Figura 54** y se resume en la **Tabla 7**. La **Figura 54 A** muestra dos espectros Raman representativos medidos sobre la plataforma híbrida Gf-ZnO400 con el BPA ya adsorbido y luego de haber sido sometido a irradiación LED UV-vis. La figura también muestra la aparición de nuevas bandas localizadas en ~ 780 y 1080 cm^{-1} , marcadas con asteriscos. Sin embargo, estas bandas fueron ocasionalmente observadas. La imagen en el interior de la figura muestra una imagen óptica del área evaluada. La **Figura 54 B** muestra espectros de la banda G antes y después de la adsorción de BPA, y luego del tratamiento con luz LED. El espectro exhibe un leve desplazamiento hacia número de ondas mayores luego de incubar la muestra en la solución de BPA durante 60 minutos en oscuridad. Luego de la exposición a la luz LED durante 40/60 minutos, se observa un corrimiento sistemático de la banda G hacia números de ondas

menores. Aunque los desplazamientos a número de onda mayores son muy pequeños y en algunos casos están dentro del error del instrumento ($\pm 1.0 \text{ cm}^{-1}$), el análisis estadístico mostró que cada vez que pequeñas concentraciones de analito se adsorbían en la superficie de la plataforma se observaba un desplazamiento. Este fenómeno de dopaje molecular ocurre cuando se adsorbe en la superficie un analito que dona o quita electrones. Luego de la adsorción de moléculas de BPA, se observó un desplazamiento sistemático de la banda G hacia número de onda mayores, lo cual indicaría un dopaje tipo “p” en el grafeno, y la habilidad del analito de quitarle electrones al grafeno. Luego de irradiar la plataforma con luz LED, la banda G se desplaza sistemáticamente hacia número de ondas menores, inclusive menores que los presentados antes de la adsorción del analito. La banda G se localiza (sin analito) en 1579 cm^{-1} . Los desplazamientos de la banda G podrían indicar que (a) el BPA está siendo degradado y/o (b) se están formando subproductos durante la irradiación LED.

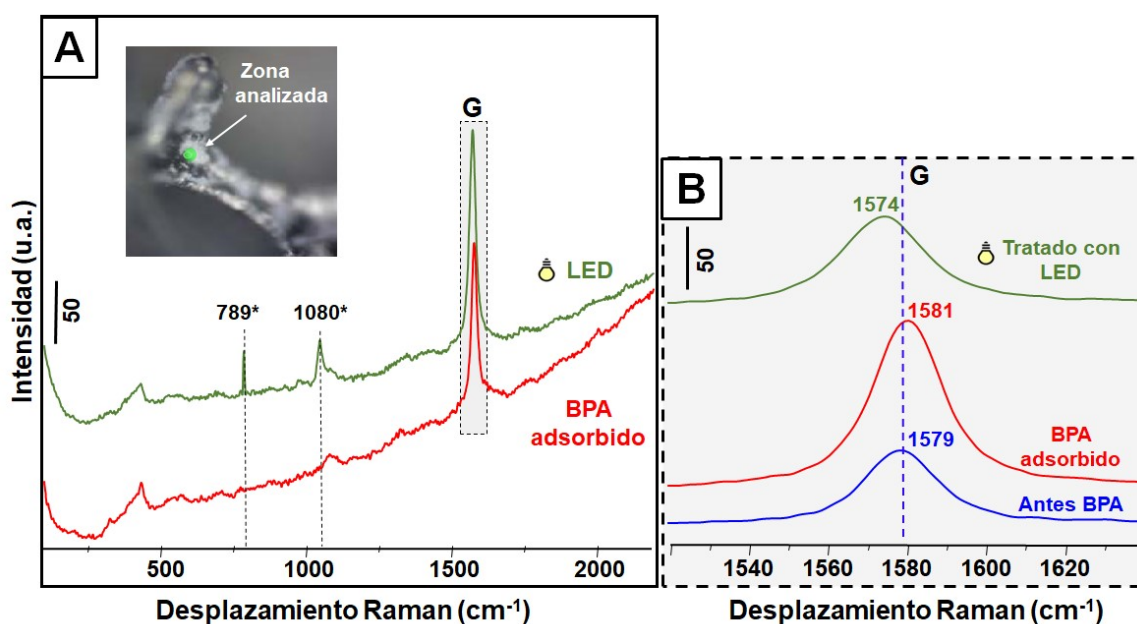


Figura 54. Espectros Raman representativos de la muestra Gf-ZnO400 luego de la adsorción y tratamiento de BPA bajo irradiación LED UV-vis durante periodos de 40 a 60 minutos junto con la aparición de bandas Raman nuevas indicadas con asteriscos (A). Dentro de la figura se muestra una imagen óptica de la zona Raman correspondiente al espectro mostrado. Espectros Raman antes, después de la adsorción de BPA y luego de 40/60 min de tratamiento con irradiación LED (B). Los espectros están desplazados, en el eje y, para una mejor comparación.

Esto último es consistente con la aparición de nuevas bandas Raman, como las que se ven en la figura A, mientras que, la primera opción se podría asociar con la degradación de BPA observada en los experimentos de GC/MS, que indicaron un 73% de degradación de BPA en solución. La **Tabla 7** resume los resultados de CG/MS y Raman. La tabla muestra cambios reversibles en la posición de la banda G y la relación de intensidades (I_{2D}/I_G) comparando las medidas Raman antes de la adsorción del analito y luego de la conversión. Este tipo de comportamiento ya ha sido reportado, por ejemplo, Gopalan y colaboradores¹⁴⁴ demostraron cambios reversibles en las bandas Raman de las moléculas de piridina adsorbidas en grafeno al realizar ciclos alternados de radiación UV. La tabla también muestra las posibles asignaciones de las bandas Raman observadas, que podrían vincularse con la formación de benzaldehídos y esteres durante el proceso de fotocatalisis. Esto indicaría que el BPA podría ser simultáneamente detectado y fotocatalizado sobre la superficie de la plataforma y en fase líquida.

Tabla 7. La tabla muestra la posición promedio de la banda G, su rango de corrimiento, cambio promedio en la relación de intensidades (I_{2D}/I_G), concentración estimada del analito en la superficie, aparición de nuevas bandas Raman, asignación de las nuevas bandas, y GC/MS análisis antes y después del tratamiento con luz UV-vis. Nota: “N.O.” significa que no se observó, “U” significa que no se conoce el valor, y “N.M.” significa que no fue medido.

Plataforma Gf-ZnO400	Posición promedio de la banda G (cm^{-1})	Rango de desplazamiento de la banda G (cm^{-1})	Relación (I_{2D}/I_G) promedio	Concentración estimada de BPA sobre la superficie	Bandas Raman nuevas (cm^{-1})	Asignación	% conversión GC/MS ^b
Antes BPA	1578	1577-1579	0.58				
Después BPA	1580	1580-1581	0.78	2 ppm ^a	N.O.		
40/60 min LED	1577	1574-1578	0.61	U	2298 1080 1503 1149 787	COCN RCOH RCOH	19 %
120 min LED	N.M	N.M	N.M	U	N.M		73 %

^(a) Concentración estimada correspondiente a la adsorción de BPA sobre la superficie de la plataforma luego de la inmersión de la muestra en una solución de 20 ppm durante 60min. ^(b) % Conversión calculada a partir del área bajo el pico de BPA obtenido de los experimentos de GC/MS realizados luego de 60 y 120 minutos de irradiación LED. ROCN = carbodiminas alifáticas, RCOH = aldehidos, C=C enlace etilénico.

4.3.8. FOTOCATÁLISIS DE MB EN FASE LÍQUIDA

Para evaluar la eficiencia de la estructura híbrida como plataforma fotocatalítica se monitoreó la conversión de MB, en fase líquida, mediante la inmersión de la plataforma en una solución de MB (1 ppm). Se irradió el sistema durante 3 hs con una luz LED de baja potencia. La **Figura 55** muestra los espectros de absorción UV-vis del MB, para la banda localizada en 664 nm, junto con un gráfico de barras que indica los porcentajes de adsorción y conversión de MB obtenidos. El gráfico compara la plataforma Gf-ZnO400 con dos plataformas de control GNif-ZnO400 y Gf-ZnO200. Como es de esperar, la concentración de MB disminuye a medida que aumenta el tiempo de irradiación de luz LED. Primero se sumerge la plataforma en la solución de MB (en oscuridad, con agitación) durante 1 hora para obtener la concentración de equilibrio y evaluar la capacidad de adsorción de la plataforma. Posteriormente, se irradia el sistema con luz LED durante 3 hs (manteniendo la misma velocidad de agitación). El gráfico de barras que se ve en la figura B indica el % promedio de adsorción + conversión, para las tres plataformas evaluadas. La estructura híbrida Gf-ZnO400 presenta el mejor resultado (52 %), que se compone de un 19 % de adsorción y un 33 % de conversión, comparada con las dos plataformas de control que presentaban menor tratamiento térmico en un caso (Gf-ZnO200) y presencia del andamio de Ni en el otro (GNif-ZnO400). La mejora en el porcentaje de adsorción de MB se explicaría en base a que el tratamiento térmico a mayor temperatura (400 °C) en aire, aumenta el número de defectos y grupos funcionales presentes en el grafeno lo que genera más sitios de adsorción para las moléculas de analito. Se considera que en este caso existirían entonces dos tipos de interacciones entre el analito y el grafeno, interacciones tipo π - π y puentes de hidrógeno, debido a los grupos funcionales producto del tratamiento térmico. Además, el tratamiento térmico aumentó la cristalinidad del ZnO (como se vio en los espectros Raman a distintas temperaturas) lo cual mejoró la capacidad fotocatalítica de la plataforma. Finalmente, la remoción de parte del andamio de Ni podría también aumentar los sitios de iluminación en la plataforma 3D mejorando la eficiencia. Se estudió la cinética de la reacción fotocatalítica, la cual se ajustó con una reacción de

“pseudo-primer orden” y la constante de velocidad aparente (k_{app}) se calculó de acuerdo al modelo de Langmuir-Hinshelwood (L-H):²¹

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} \cdot t \quad (41)$$

Donde C_0 y C_t corresponden a la concentración de MB remanente en la solución luego de 1 h en oscuridad (C en equilibrio) y la concentración a tiempo (t) durante la reacción fotocatalítica (con irradiación de luz LED). La k_{app} más alta ($4.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) se logró para la plataforma Gf-ZnO400, mientras que las plataformas GNif-ZnO400 y Gf-ZnO200 presentaron valores de 0.6×10^{-3} y $1.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Es importante notar que la reacción de fotocatalisis del analito llevada a cabo en fase líquida fue menos eficiente que la conversión del analito adsorbido sobre superficie cuya k_{app} fue de $3.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. Finalmente, se evaluó la estabilidad de la estructura híbrida utilizando la misma plataforma para realizar tres reacciones consecutivas de fotocatalisis de MB. La remoción total de MB lograda en los tres ciclos sucesivos fue de 51 %, 48 % y 47 %, respectivamente, lo cual indica que la plataforma Gf-ZnO400 posee buena estabilidad frente a repetidos ciclos de fotocatalisis.

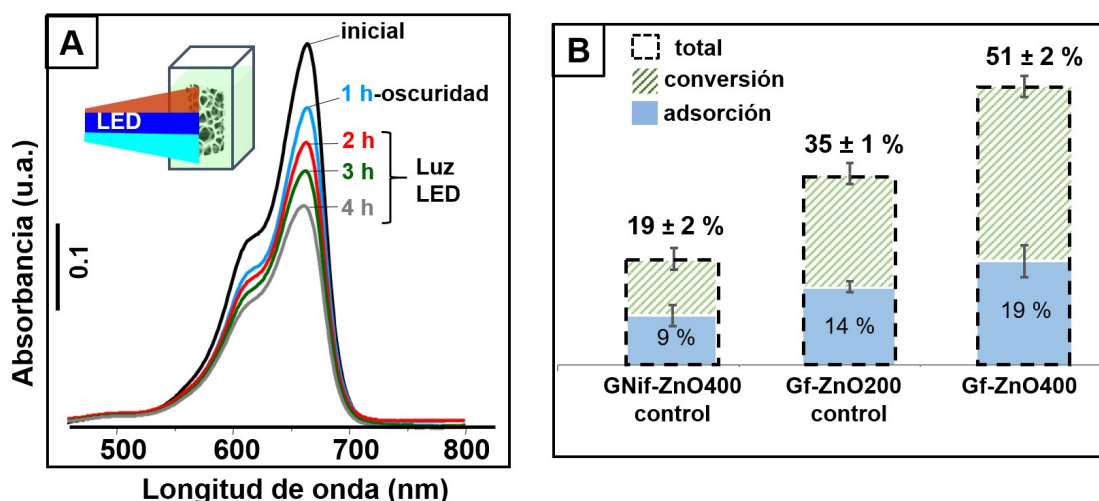


Figura 55. (A) Espectros de absorción UV-vis de una solución de MB (1 ppm) antes y después de la adsorción y conversión fotocatalítica en solución empleando la plataforma Gf-ZnO400. La figura muestra el espectro inicial correspondiente a la solución de MB, el sobrenadante luego de 1 h en oscuridad, y luego de 3 hs de exposición a luz LED de baja potencia (se midió la absorción cada una hora). (B) Gráfico de barras que muestra el porcentaje de adsorción y de conversión total (adsorción + conversión) de MB para las tres plataformas empleadas: GNif-ZnO400, Gf-ZnO200, y Gf-ZnO400.

4.4. CONCLUSIONES

Se demostró que el MB y el BPA pueden detectarse sobre la plataforma híbrida y ser tratados posteriormente por medio de irradiación con luz LED de baja potencia, logrando la fotoconversión de las moléculas adsorbidas sobre la superficie. La detección de bajas concentraciones de moléculas de analito se llevó a cabo por GERS o por sensado/dopaje molecular. Lo primero se evidenció por la exaltación de las bandas Raman del analito, mientras que el efecto de sensado se monitoreó mediante los desplazamientos sistemáticos de la banda G, además de los cambios de relación de intensidades (I_{2D}/I_G). La eficiencia fotocatalítica de la plataforma fue evaluada tanto en fase líquida como en superficie. Para caracterizar la estructura híbrida de la plataforma y evaluar la sinergia entre el grafeno y el ZnO, se emplearon varias técnicas, entre ellas, microscopia Raman, espectroscopia UV-vis, XPS, SEM (y EDS), reflectancia difusa, GC/MS y experimentos fotoelectroquímicos. Por ejemplo, se detectaron concentraciones de MB tan bajas como 0.3 ppm sobre la plataforma que correspondían al MB remanente en la estructura híbrida luego de la conversión del 88% del analito adsorbido. La fotoconversión de MB y BPA lograda en fase líquida fue de 33 % y 73 %, respectivamente. La cinética del proceso de fotocatalisis se ajustó con una reacción de “pseudo-primer orden” y la constante de velocidad aparente (k_{app}) se calculó de acuerdo al modelo de Langmuir-Hinshelwood. La mayor constante de velocidad se obtuvo para la plataforma híbrida tratada a mayor temperatura (400 °C) y luego de la remoción del Ni. La plataforma híbrida Gf-ZnO400 presentó un incremento de la fotocorriente de 10 veces, respecto a la plataforma fabricada depositando por spin-coating el polvo de ZnO. También se observó el surgimiento de una fotorespuesta en el visible al irradiar la plataforma con una luz de longitud de onda de 455 nm.

CAPÍTULO 5: FOTOÁNODOS EFICIENTES DISEÑADOS CON NANOPARTÍCULAS DE CARBONO Y GRAFENO

5.1. INTRODUCCIÓN

Los “*carbon dots*” (CDs), se definen como nanopartículas de carbono (0 D), con diámetros menores a 10 nm. Fueron primeramente sintetizados por Xu y colaboradores en el año 2004,¹⁴⁵ utilizando nanotubos de carbono de los cuales se obtuvieron fragmentos muy pequeños que luego se definieron como carbon dots, en el año 2006, por Sun *et al.*¹⁴⁶ En su interior poseen un núcleo formado por el apilamiento de múltiples fragmentos de grafeno de una manera ordenada o desordenada, rodeado de grupos funcionales distribuidos en su superficie. Tanto el núcleo como los bordes pueden doparse. Suelen estar dopados con moléculas que contienen N, S, P o B.¹⁴⁷ Cuentan con increíbles propiedades entre las que se destacan excelente biocompatibilidad, fluorescencia ajustable, bajo costo, alta solubilidad en agua, ausencia de toxicidad, modificación superficial sencilla, que los convierten en candidatos ideales para múltiples aplicaciones como sensado, estudios por imágenes, dispositivos fotovoltaicos, fotocátalisis, almacenamiento de energía, “*drug delivery*”, tratamientos para el cáncer, entre muchas otras.^{148,149,150} Durante estos últimos años se ha avanzado mucho en lo que respecta a la síntesis, propiedades y aplicaciones de NPs a base de carbono, como se resume en los trabajos de Baker *et al.*¹⁵¹, Li *et al.*¹⁵², y Zhu *et al.*¹⁵³ Los CDs, al igual que las NPs inorgánicas fluorescentes compuestas de materiales semiconductores (comúnmente llamadas “*quantum dots* o Qdots”), exhiben emisión fluorescente modificable, es decir, emiten luz de diferente longitud de onda. Sin embargo, a diferencia de los Qdots que son tóxicos y peligrosos para el medio ambiente, los CDs están hechos de carbono, un elemento abundante y que no presenta toxicidad. Son altamente fotoluminiscentes presentando un rendimiento cuántico de hasta un 80 %, ¹⁵⁴ que es comparable con el valor que presentan los Qdots, y su rango de emisión puede ajustarse desde el UV hasta el infrarrojo (IR) cercano.

El término “carbon dots” es amplio y abarca los materiales compuestos principalmente por carbono, que posean alguna dimensión menor a 10 nm y que presenten fluorescencia como su propiedad característica. Sin embargo, es habitual que en la literatura se los denomine de distintas maneras de acuerdo al método de síntesis empleado para su obtención.¹⁵³ Los métodos de síntesis de CDs se pueden dividir en dos categorías: “*top-down*” o “*bottom-up*” y dentro de cada una de ellas hay muchas sub-categorías.¹⁵⁰ Los métodos “*top-down*” consisten en exfoliar un material carbonoso como grafito, grafeno o fibra de carbono, para obtener NPs. Los métodos “*bottom-up*” consisten en técnicas de síntesis en solución que emplean como precursores de carbono: solventes orgánicos, sacáridos, aminoácidos, proteínas, ácidos orgánicos, entre otros. Se requiere de la aplicación de temperatura para inducir la condensación de los precursores de carbono y la cristalización del núcleo grafitico. Esta técnica se caracteriza por su gran simplicidad y versatilidad.

Dependiendo de la técnica de síntesis utilizada se pueden obtener CDs con distintas propiedades, y la técnica que uno vaya a utilizar depende de la aplicación específica que se desee. En esta tesis, se obtuvieron NPs de carbono mediante ambas técnicas de síntesis y se evaluó el efecto de su incorporación, en los valores de eficiencia de los fotoánodos construidos. A las NPs de carbono obtenidas por la técnica “*top-down*” las llamaremos GDs, ya que las obtendremos de la exfoliación del grafeno crecido sobre Ni, mientras que, a las NPs de carbono obtenidas por “*bottom-up*” las llamaremos CDs, ya que la obtendremos de la condensación y carbonización del ácido cítrico.

En los Qdots, la fluorescencia proviene de un “efecto de confinamiento cuántico” en el cual el tamaño nanométrico del semiconductor genera niveles de energía discretos.¹⁵⁵ En el caso de los CDs y GDs, la fluorescencia puede provenir de un efecto de confinamiento cuántico o estar asociada con los grupos funcionales superficiales o “defectos superficiales”.

Confinamiento cuántico:

Las estructuras cuánticas se clasifican en función del número de grados de libertad que experimentan los electrones y los huecos dentro del material. En los Qdots (0 D), los electrones están cuantizados en las tres direcciones del espacio, es decir, que no están libres para moverse en ninguna de las tres direcciones. En este caso, los niveles electrónicos se vuelven discretos como ocurre en las moléculas y los átomos. Los Qdots presentan propiedades intermedias entre un semiconductor “*bulk*” y una molécula aislada. Las propiedades optoelectrónicas de los Qdots están determinadas por su tamaño y forma. Los Qdots que presentan mayor tamaño (5 – 6 nm), presentan un valor de energía prohibida (E_g) más pequeño y emiten luz en el naranja o rojo. A medida que el tamaño del Qdot disminuye (aprox. 2 nm), su E_g aumenta por lo cual emiten a λ menores (del azul al verde), como se ve observa en el esquema de la **Figura 56**.

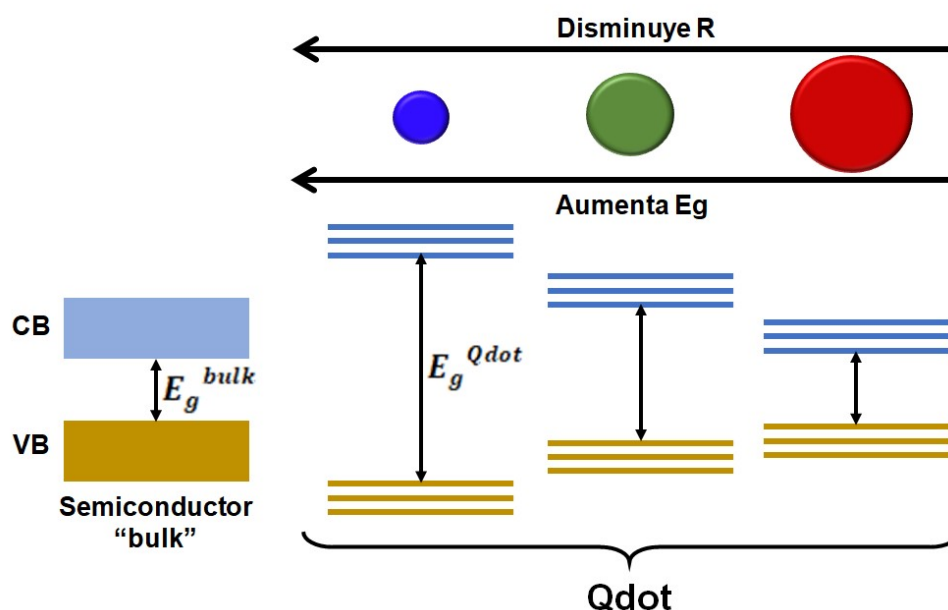


Figura 56. Esquema que muestra la variación de la energía prohibida (E_g), en función del radio del Qdot, en comparación con el semiconductor “*bulk*”.

En un cristal semiconductor “*bulk*”, los niveles de energía forman bandas. La banda de valencia está llena y la banda de conducción está completamente vacía a 0 K. La banda de valencia y la banda de conducción están separadas

por una energía prohibida característica del material. Cuando un electrón de la banda de valencia recibe suficiente energía para superar la energía prohibida, ya sea por excitación térmica o por absorción de un fotón, pasa a la banda de conducción dejando un hueco en la banda de valencia. El electrón excitado por energía externa tiende a formar un enlace débil con su hueco. Este par electrón - hueco, que se atraen entre sí por fuerzas electrostáticas de Coulomb, se llama "excitón". Para el caso del semiconductor "bulk" el excitón, exhibe una distancia entre el electrón y el hueco de "separación ideal" donde la energía cinética y el potencial de Coulomb están balanceados. Esta distancia se conoce como radio de Bohr del excitón, a_B , y su valor está determinado por la constante dieléctrica del material, ϵ , y las masas efectivas del electrón, m_e^* , y del hueco, m_h^* .

$$a_B = \frac{4\pi\hbar^2\epsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_h^*} + \frac{1}{m_e^*} \right) \quad (42)$$

Para un Qdot el tamaño del cristal está en el orden o es menor que el radio de Bohr del excitón, lo que resulta en una energía de confinamiento llamada, $E_{\text{confinamiento}}$. Esta energía (empleando el modelo de la mecánica cuántica: "*particle in a sphere model*"), se puede estimar en función de la siguiente ecuación:

$$E_{\text{confinamiento}} = \frac{\hbar^2\pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_h^*} + \frac{1}{m_e^*} \right) \quad (43)$$

Donde R representa el radio del Qdot y m_e^* , m_h^* , representan las masas reducidas del electrón y el hueco.

La energía del band gap, E_g , del Qdot se obtiene de la siguiente ecuación:^{156,157}

$$E_g^{Qdot} = E_g^{bulk} + E_{\text{confinamiento}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (44)$$

La E_{Coulomb} es un término adicional que surge del aumento de la interacción de Coulomb del excitón y se define como:

$$E_{Coulomb} = -\frac{1.8e^2}{\epsilon R} \quad (45)$$

Este confinamiento presente en los Qdots genera una discretización de la estructura electrónica del material *bulk*, lo que genera que las bandas de energía se conviertan en niveles discretos. Como existe un aumento de solapamiento de las funciones de onda del electrón y el hueco, en comparación con el *bulk*, los Qdots exhiben emisión brillante. Como se ve en las ecuaciones anteriores, la energía de confinamiento depende del radio del Qdot, entonces, al cambiar el tamaño se puede modificar la absorción y la emisión del Qdot (al disminuir R, aumenta E_g como se ve en las ecuaciones).

Fotoluminiscencia de los Qdots:

Cuando un fotón incide sobre un Qdot el material se vuelve luminiscente a una cierta longitud de onda, este fenómeno se conoce como fotoluminiscencia. Existen distintos tipos de fotoluminiscencia (**Figura 57**):¹⁵⁵

A) Fotoluminiscencia de borde de banda

Si la emisión se debe a la transición del electrón, del nivel máximo de la banda de valencia al nivel mínimo de la banda conducción. En este caso, la energía del fotón emitido es la diferencia entre el máximo de la VB y el mínimo de la CB.

B) Fotoluminiscencia con emisión no radiativa al principio:

Una vez en la banda de conducción el electrón excitado pierde al principio energía (emisión no radiativa) por emisión de un fonón, luego se relaja al estado basal emitiendo un fotón. En este caso, el fotón emitido tendrá menor energía que el fotón incidente.

C) Si el Qdot presenta impurezas, se forman niveles localizados dentro del band gap. En este caso, primero ocurre una transición no radiativa desde la banda de conducción al nivel energético de la impureza. Luego el electrón vuelve al estado basal por la emisión de un fotón, el cual tendrá menor energía que el fotón incidente.

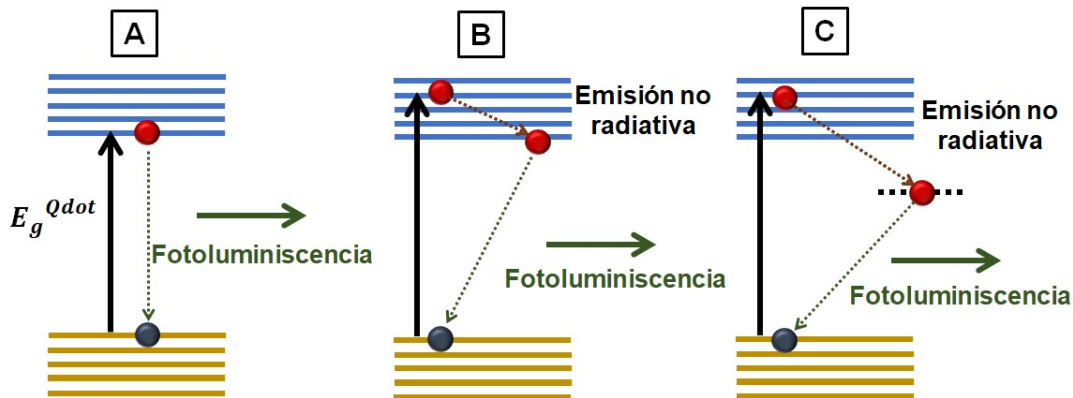


Figura 57. Esquema que exhibe los mecanismos de fotoluminiscencia que ocurren en los Qdots. Emisión de borde de banda (A), Fotoluminiscencia con emisión no radiativa al principio (B y C), adaptado de Kumar *et al.*, 2018.

Fluorescencia de los CDs:

Como se mencionó anteriormente los CDs presentan una fluorescencia que se puede modificar. La fluorescencia es controlada tanto por el núcleo de carbono como por los grupos funcionales que lo rodean. Específicamente, el centro de carbono determina la “**emisión intrínseca**”, mientras que los grupos funcionales adheridos sobre dicho núcleo controlan la emisión por los llamados “**estados de superficie**”. Además, también puede haber moléculas fluorescentes conectadas en la superficie o interior de los CDs, generando una “**emisión molecular**” y el surgimiento de fluorescencia a una longitud de onda determinada.¹⁴⁷ Por lo general, los estados de superficie son los que predominan en la fluorescencia de los CDs, sin embargo, la emisión intrínseca también es importante, sobre todo cuando los CDs emiten a longitudes de onda cortas.

Orígenes de la fluorescencia en los CDs:

1) Fluorescencia de E_g (emisión intrínseca de los dominios π del núcleo de carbono):

Cuando los CDs son más pequeños que el radio de Bohr del excitón, experimentan el efecto de confinamiento cuántico. Lo cual, como se explicó para los Qdots, se refiere a que la banda de valencia y de conducción pasan de bandas de energía continuas a niveles de energía discretos obteniéndose un valor de E_g que es función del tamaño del CD. Para los CDs que tienen predominantemente dominios π conjugados y pocos grupos funcionales superficiales, la fotoluminiscencia se origina por el efecto de confinamiento cuántico de los electrones π conjugados y es entonces la transición de E_g de los dominios π el origen de dicha fotoluminiscencia. A medida que aumenta el tamaño de los dominios π conjugados del CD, la E_g se hace más pequeña, por lo que emite a mayores longitudes de onda. Estos dominios π conjugados que tienen un tamaño confinado, generan la separación de la banda de valencia de la de conducción, y los electrones de la banda de conducción, al relajarse vuelven a la banda de valencia, por recombinación directa de electrón y hueco, emitiendo un fotón. Al ajustar el tamaño de los dominios π conjugados es posible cambiar el valor de E_g , y por tanto el color de emisión. Esto se puede ajustar modificando las condiciones de síntesis tales como el solvente utilizado, los precursores, la temperatura o el tiempo de reacción, entre otros.

2) Fluorescencia de los estados de superficie:

El otro mecanismo de fluorescencia de los CDs es el estado de superficie (**Figura 58**), que se refiere a la región híbrida con grupos funcionales conectados al núcleo de grafeno. En este caso, sin importar a qué nivel de energía se excite el electrón, se va a relajar al nivel de energía del estado de superficie, por lo cual este último será el que determinará la fluorescencia del CD.¹⁵⁸ Cuando un fotón con cierta longitud de onda incide en el CD, si el fotón tiene igual o mayor energía que el band gap óptico, se producirá la transición y se terminará acumulando en el estado de defecto de superficie (“Surface traps”),¹⁴⁷ luego al regresar al estado basal en la banda de valencia emitirá luz de distintas longitudes de onda. Cuanto mayor es el grado de oxidación

superficial del CD, mayor es el número de defectos en superficie que presenta y entonces mayor cantidad de sitios de emisión, lo cual genera un corrimiento hacia el rojo en la luz emitida. Dependiendo de los grupos funcionales que tenga en la superficie cambiará la energía del estado de superficie, por lo cual al relajarse emitirá luz de distinta longitud de onda. La energía del estado de superficie que genera cada grupo funcional depende de su habilidad de proveer electrones a los dominios π . Cuanto mayor es la habilidad de proveer electrones, mayor es la energía del estado de superficie, con lo que emitirá luz de menor longitud de onda (hacia el azul). Uno puede modificar la luz emitida modificando los grupos funcionales que rodean al núcleo de carbono.

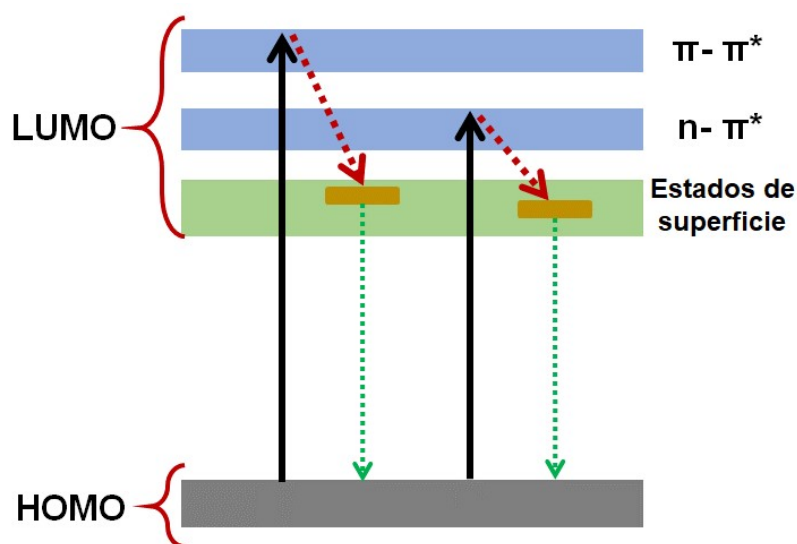


Figura 58. Esquema del mecanismo de fotoluminiscencia que predomina cuando existen estados de superficie por grupos funcionales presentes, (adaptado de Zhu *et al.*, 2015).

3) Fluorescencia de moléculas orgánicas adheridas al CD

Las moléculas fluorescentes o fluoróforos en los CDs son pequeñas moléculas orgánicas que están conectadas sobre la superficie o el interior de la estructura de carbono y que emiten fluorescencia. Estos mecanismos de fluorescencia son comunes cuando los CDs se preparan utilizando la técnica “*bottom-up*” partiendo de la condensación y carbonización de moléculas pequeñas que contienen carbono. A medida que aumenta la temperatura o el tiempo de carbonización, el centro de carbono se forma por la deshidratación de la

molécula inicial o formación de un fluoróforo. La eficiencia cuántica (QY) es la relación entre los fotones emitidos como fluorescencia respecto a los fotones absorbidos.¹⁵⁹ La eficiencia cuántica de las moléculas fluorescentes en los CDs es mayor que la eficiencia por fluorescencia de E_g (generada por el confinamiento cuántico de los dominios π), pero su estabilidad de fluorescencia es menor.

Dopaje de CDs:

Los CDs que contienen solo C y O suelen emitir luz en el azul y tienen baja eficiencia cuántica. Pero pueden modificarse superficialmente o funcionalizarse para mejorarla. Los elementos dopantes pueden encontrarse embebidos en la estructura de carbono creando nuevos niveles de energía o cambiando el valor de E_g . La eficiencia cuántica de los CDs es influenciada por la técnica de síntesis, los precursores utilizados, la pasivación superficial y el dopaje. El dopaje con distintos elementos como N, S o iones metálicos pueden controlar el valor de E_g y la densidad de electrones locales del CD, mejorando su eficiencia. Los estados de superficie creados por el dopaje tienen gran efecto en la eficiencia cuántica y en el tiempo de decaimiento de la fotoluminiscencia. Dentro de los posibles elementos que pueden dopar a los CDs, el dopaje con N es uno de los más estudiados, debido a la similitud de los radios de ambos átomos (C y N) y la facilidad de incorporación del átomo de N dentro del esqueleto de carbono. Los beneficios de dopar el CD con N son principalmente el corrimiento de la longitud de onda de emisión hacia el rojo y el aumento del rendimiento cuántico. Los grupos amino ($-NH_2$) funcionan como grupos donantes de electrones hacia el CD y pueden aumentar el grado de conjugación del sistema de carbono, lo cual aumenta la transición de electrones del estado basal al estado excitado y por tanto contribuye al aumento del rendimiento cuántico.^{147,160}

Heteroestructuras compuestas por CDs/GDs y TiO_2 :

El TiO_2 es uno de los materiales más utilizados en la actualidad para la fabricación de heteroestructuras semiconductoras empleadas en fotocatalisis, remediación ambiental y generación de hidrógeno por "*water splitting*". Se

destaca por no ser oneroso, tener buena actividad fotocatalítica, alta estabilidad y ser amigable con el medio ambiente. Sin embargo, el TiO_2 presenta eficiencias bajas debido a dos factores principales: (1) la alta velocidad de recombinación electrón-hueco, que es mayor que la velocidad de transporte de los electrones y huecos a los sitios activos de la superficie y (2) la baja absorción de la energía solar, ya que el TiO_2 presenta un valor de E_g de 3.2 eV, lo que implica que solo pueden excitarlo fotones con longitudes de onda menores a 400 nm, representando solo el 4% de la radiación solar. Para mejorar la eficiencia y extender el rango de absorción de luz del TiO_2 se pueden emplear distintas técnicas, por ejemplo: dopaje con NPs metálicas, sensibilización con colorantes orgánicos, combinación con otros semiconductores de menor E_g , entre otros. Otra opción, que se ha comenzado a aplicar en los últimos años es el diseño de heteroestructuras que combinan TiO_2 con materiales a base de carbono como C_{60} , nanotubos de carbono, grafeno y más recientemente NPs de carbono (CDs/GDs). La formación de heteroestructuras ha demostrado ser una forma efectiva de aumentar la eficiencia de separación de carga y la absorción de luz. En función de la energía de las bandas de valencia y de conducción, las heteroestructuras se pueden dividir en tres tipos: tipo-I, tipo-II y tipo-III,²² como se ve en la **Figura 59**:

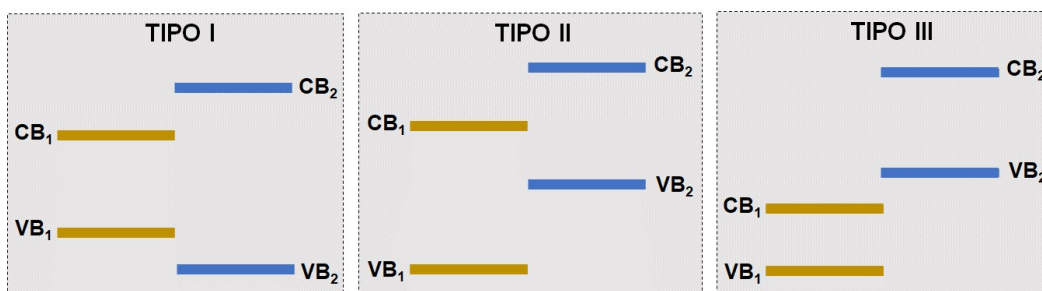


Figura 59. Diagramas que muestran la posición de las bandas de energía para los tres tipos de heteroestructuras, adaptado de Wang *et al.*, 2013.

En el alineamiento de bandas de la estructura tipo II, se observa que tanto las posiciones de la banda de valencia y de conducción del semiconductor 2 son más altas en energía que las del semiconductor 1. La diferencia de potencial

químico entre ambos semiconductores causa la curvatura de las bandas en la interfase. Esta curvatura en las bandas provoca un campo eléctrico interno, lo cual genera que los huecos y electrones fotogenerados se muevan en direcciones opuestas, induciendo una separación de electrones y huecos a los distintos lados de la heteroestructura. El alineamiento de bandas genera una separación espacial eficiente de electrones y huecos, lo cual es un requerimiento esencial para aumentar la eficiencia de los dispositivos. Entonces, para construir esta heteroestructura se busca que el material externo presente una alta absorción de luz visible (fotosensibilizador) y que se cumpla el alineamiento de bandas en la interfase. En base a este concepto, se buscó fabricar fotoánodos que presenten una heteroestructura tipo II usando NPs de carbono (CDs/GDs) y TiO_2 . En este caso, las NPs de carbono se proponen para reemplazar a los Qdots (semiconductores) tradicionales.

Si bien se ha avanzado mucho en el conocimiento de las características y métodos de obtención de las NPs de carbono, aún son escasos los trabajos donde se estudie de manera sistemática los efectos que tienen en la eficiencia de los fotoánodos.¹⁶¹ En este capítulo se presenta el trabajo realizado respecto a la fabricación de fotoánodos compuestos por TiO_2 y NPs de carbono (CDs/GDs) y la evaluación de su fotocorriente al irradiarlos con distintos rangos de luz LED (UV-visible). Para ello se sintetizaron dos tipos de NPs de carbono por distintos métodos, para evaluar cómo la técnica de síntesis afectaba el tipo de NP de carbono obtenida y la eficiencia lograda al combinarlas con TiO_2 para armar los fotoánodos. Además, se evaluó cómo el método de depósito de las NPs de carbono sobre la película de TiO_2 afectaba la absorción de luz y el transporte de carga, modificando en consecuencia la eficiencia del fotoánodo.

5.2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Reactivos: Etilendiamina, EDA (> 99%), Ácido cítrico, AC (99,5 %), Sulfato de sodio (99.9 %), etanol (200 proof), acetona (> 99 %), Isopropóxido de Titanio (IV), TTIP (97 %), 3-Aminopropil trietoxisilano, APTES (99 %), Urea (> 99 %), Hidroxido de Sodio, NaOH (> 98 %), Alcohol isopropílico, IPA (> 99.5 %) se compraron en Sigma Aldrich. P25 (Degussa). Sol. Comercial de TiO_2 (Solaronix, Ti-Nanoxide T600/SC). Vidrio conductor: FTO (Delta Technologies,

$R_s < 14$ ohms, espesor = 0.9 mm). Se empleó una espuma de Ni (Nif) con un espesor de 1.6 mm y porosidad de 87%. Los gases H_2 (99.999 %) y CH_4 (99.999 %) se compraron en Linde, Argentina. Se empleó agua nanopura (17.8 M Ω .cm) para la preparación de todas las soluciones.

Síntesis de CDs (por técnica “*bottom-up*”):

Se prepararon soluciones de ácido cítrico (0.5 M) y etilendiamina (1.5 M) en agua nanopura. Se colocaron en un vaso de precipitado 50 ml de la solución de ácido cítrico y luego se agregó gota a gota la solución de EDA hasta alcanzar un pH de 9, agitando durante toda la síntesis (Relación molar EDA/AC = 1.5). Luego de 1 hora, se detuvo la agitación y la solución se mantuvo a temperatura ambiente durante otra hora. Posteriormente, la solución se llevó al horno a 60 °C donde se formó un gel, luego se mantuvo en el horno a 250 °C durante 2 hs. Pasado este tiempo, se observó que el material se tornó negro y aumentó su volumen considerablemente. Se pasó luego por el mortero, se dispersó en agua nanopura y finalmente se centrifugó. Luego de descartar el precipitado se obtuvo una dispersión altamente estable de color amarillo. La reacción consiste en la condensación del ácido cítrico y la amina, para formar CDs tipo poliméricos, los cuales luego se carbonizan para formar los CDs. Esta síntesis se realizó siguiendo el mecanismo reportado por Zhu *et al.*¹⁵⁴, pero sin necesidad de emplear un reactor hidrotermal para llevar a cabo la reacción.

Síntesis de GDs (por técnica “*top-down*”):

Los GDs se obtuvieron por exfoliación electroquímica de grafeno crecido sobre espuma de Ni (GNif) por CVD. Para ello, se utilizaron como ánodo y cátodo dos espumas de grafeno sobre Nif. Ambos electrodos se colocaron en una solución (electrolito) compuesta por NaOH (0.1 M) y, urea (0.1 M) utilizando como solvente una mezcla de etanol y agua (96 % v/v). Se aplicó un potencial de 10 V durante 1 h. Al principio se obtuvo una solución incolora que luego se tornó amarilla. Esta solución se centrifugó a 10000 rpm hasta que se observó una solución límpida. En el fondo del recipiente precipitaron las sales inorgánicas insolubles en etanol (precipitado blanco) y el sobrenadante se extrajo para realizar todos los experimentos. Se obtuvo una dispersión muy estable y con un pH ligeramente básico (aprox. 8).

Fabricación de films de TiO₂:

1. **P25TTIP:** Se empleó polvo de TiO₂ comercial (P25 Degussa, tamaño de partícula: 20 nm, 80 wt % anatasa: 20 wt % rutilo) como material principal para la preparación de este tipo de fotoelectrodo. Primero, se dispersaron 0.15 g de P25 en 5 ml de etanol absoluto y se agitaron con ultrasonido durante 20 minutos. Luego, se llevó el recipiente a agitación (400 rpm), se agregaron 210 µl de agua nanopura y, posteriormente, se agregó gota a gota 150 µl de TTIP. La dispersión se mantuvo en agitación durante 8 hs para lograr mayor homogenización. El TTIP se utilizó como precursor para la síntesis sol-gel (a baja temperatura) que permitió la formación de puentes entre las partículas de TiO₂.¹⁶² La relación molar de TIPP: P25 en la solución preparada fue de 0.3. Posteriormente, el sol de TiO₂ (con concentración ~ 3.4 wt %) se depositó sobre un sustrato de FTO por *spin-coating*. Las condiciones de depósito utilizadas fueron velocidad: 4000 rpm, aceleración: 2000 rpm/s y tiempo de giro: 30 s. Se agregaron 200 µl de sol de TiO₂ por cada depósito. Posteriormente los sustratos de FTO con el depósito de TiO₂ se secaron en estufa a 60° durante 30 min y luego se los trató en el horno a 200 °C durante 1h, en aire. A los electrodos obtenidos de esta manera se los llamó P25TTIP cuando presentaban un solo depósito de sol de TiO₂. En los casos en los que se realizaron dos depósitos de sol de TiO₂, se los llamó **P25TTIP-2D**.
2. **Sol. comercial de TiO₂ (Solaronix):** Se empleó una solución comercial de TiO₂ (Solaronix, tamaño de nanopartícula: 15-20 nm, tipo: anatasa, concentración: ~7.0 wt %) compuesta por alcohol, agua y aditivos orgánicos, los cuales no son especificados en la hoja técnica del producto. Este sol. comercial permite obtener, luego del depósito por *spin-coating* y la calcinación, una película de TiO₂ mesoporosa y transparente. Antes del depósito, el sol. fue sonicado durante 20 minutos. Las condiciones de depósito del sol. sobre el sustrato de FTO fueron: velocidad: 5000 rpm, aceleración: 2000 rpm/s y tiempo de giro: 30 s. Se emplearon 200 µl de sol. de TiO₂ para el depósito.

Posteriormente, el electrodo se llevó al horno tubular a 450 °C durante 30 min para eliminar el aditivo orgánico.

FDMT (Film delgado mesoporoso de titanio): La película de TiO₂ consiste de una capa densa (no porosa) recubierta de una capa mesoporosa. La película se sintetizó por la técnica de *dip-coating* en una solución de etanol-agua que contiene un precursor de Titania. Para la obtención de la capa mesoporosa se agregó un copolímero tribloque, Pluronic F127. Las soluciones de titania se prepararon usando TiCl₄ como fuente inorgánica. Inicialmente, se preparó una solución etanólica usando una relación molar de 1:40 (Ti: EtOH). Para la síntesis de capas no porosas, se añadieron 1,8 g de H₂O a 20 g de la solución inicial, dando una relación molar final de 1 Ti / 40 EtOH / 10 H₂O. Esta solución constituye el precursor no poroso. Para lograr la solución de sol mesoporoso, a la solución no porosa se le añadió el Pluronic F127 (Sigma MW = 13,600) como agente de dirección de poros. La relación molar final en este caso fue: 1 Ti/ 40 EtOH/ 10 H₂O / 5×10⁻³ F127. Para la obtención de la capa densa se empleó una velocidad de extracción constante de 1 mm.s⁻¹, bajo humedad relativa controlada (HR) del 20%. Después del depósito, las películas se estabilizaron durante 30 minutos a 200 °C. Las capas mesoporosas de titania con F127 se prepararon empleando una velocidad de extracción constante de 2 mm.s⁻¹ bajo HR controlada del 35%. Después del recubrimiento, las películas se colocaron en un horno a 200 °C durante 30 minutos, seguido de un calentamiento a 350 °C durante dos horas. Las películas se trataron adicionalmente a 550 °C durante 30 minutos. Todos los tratamientos térmicos se realizaron en un horno bajo una atmósfera de aire. Este tipo de film de TiO₂ mesoporoso (FDMT) se obtuvo en el marco de una colaboración con el Instituto de Nanosistemas (INS) y la síntesis se basó en el protocolo publicado por Violi *et al.*,¹⁶³ con las modificaciones implementadas por el Dr. Kreuzer (pendientes de publicación).

Fabricación de fotoánodos:

Los fotoelectrodos fabricados se clasifican en dos categorías principales: tipo A, que son aquellos electrodos compuestos por CDs y TiO_2 , y tipo B compuestos por GDs y TiO_2 . Dentro de los electrodos tipo A, se tienen tres subcategorías A1, A2 y A3 que dependen de la técnica de incorporación de los CDs dentro del fotoánodo (ver **Figura 60**). Los fotoelectrodos tipo A1, corresponden a los casos donde el método de fabricación se basa en la mezcla de CDs y TiO_2 , en solución, para su posterior depósito. Los electrodos tipo A2, corresponden a los casos donde los CDs se depositan sobre el film de TiO_2 por *drop-casting*, sin previa modificación del TiO_2 . Por último, los electrodos tipo A3, corresponden a los casos donde primero se funcionaliza el TiO_2 con APTES, y luego se realiza una inmersión del film de TiO_2 en la dispersión de CDs por varias horas. En este último caso, se agrega una molécula conectora entre el TiO_2 y los CDs. Para las subcategorías A2 y A3 se indica además que tipo de film de TiO_2 se utilizó para la fabricación del electrodo (P25TTIP, Sol. Comercial, FDMT). Para la categoría tipo B (ver **Figura 61**), la subcategoría B2, corresponde al caso donde los GDs se depositan sobre el film de TiO_2 por *drop-casting*, sin previa modificación del TiO_2 .

A1- CDs-P25TTIP (mezcla): Este electrodo se sintetizó siguiendo el mismo procedimiento explicado para la fabricación del film de P25TTIP, pero luego de la sonicación de P25 (150 mg) en etanol, en vez de agregar agua nanopura sola, en este caso se agregó la dispersión de CDs en agua nanopura (16 mg), por último, se adicionó gota a gota la solución de TTIP. Posteriormente el sol se depositó sobre el FTO siguiendo el mismo procedimiento realizado para el film de P25TTIP.

A2- CDs-P25TTIP, CDs-Sol. Comercial, CDs-FDMT: En estos casos los CDs se depositaron por *drop-casting* sobre el film de TiO_2 . Para ello se preparó una dispersión de CDs en agua de concentración (0.5 mg/ml), se sonicó durante 15 minutos y luego se depositaron 150 μl de la dispersión sobre el film de TiO_2 . Posteriormente, el electrodo se llevó al horno a 80 °C para evaporar el solvente y luego se le realizó un tratamiento térmico a 200 °C durante 1 h para mejorar la adherencia.

A3- CDs-APTES-FDMT: En este caso primero se procedió a la funcionalización del film de TiO₂ con APTES. Para ello el film de TiO₂ se colocó dentro de una solución que contenía 10 ml de IPA y 100 µL de APTES, y se agregaron 3 - 4 gotas de agua nanopura. La solución se llevó a 70 °C durante 30 min. Posteriormente, el electrodo se enjuagó con IPA y se secó con N₂.¹⁶⁴ Este electrodo de TiO₂ funcionalizado con APTES se dejó inmerso en una dispersión de CDs de concentración (0.5 mg/ml) durante 48 hs. Por último, se retiró, se enjuagó con agua y se dejó secar a temperatura ambiente.

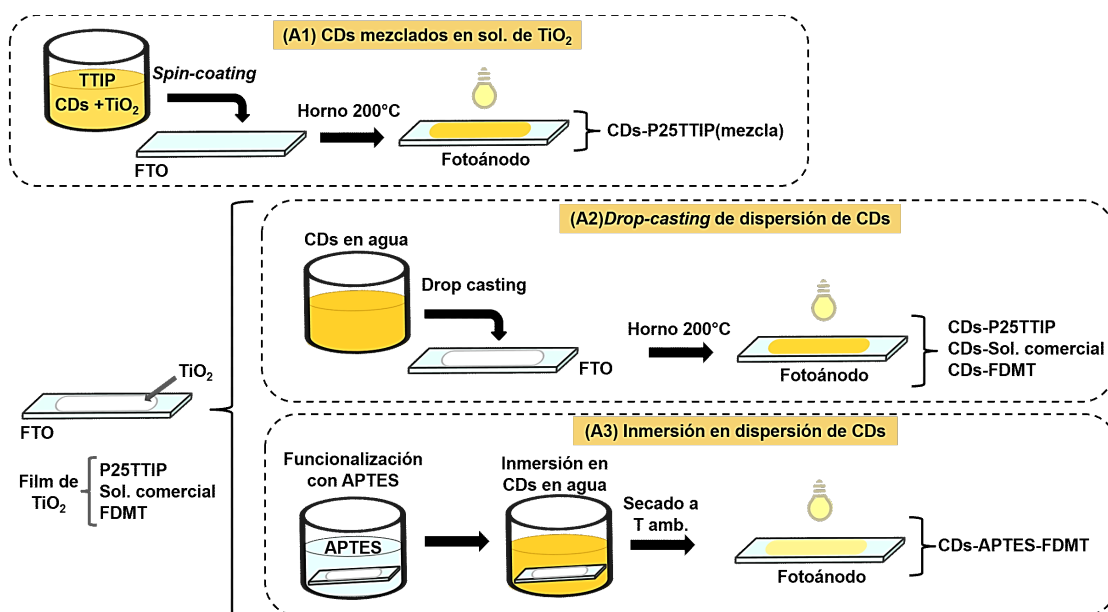


Figura 60. Esquema que resume los pasos involucrados en la fabricación de los fotoánodos tipo A.

B2- GDs-P25TTIP, GDs-Sol. Comercial: En estos casos los GDs se depositaron por *drop-casting* sobre el film de TiO₂. Para ello, 150 µL de la dispersión de GDs en etanol (centrifugada) se añadieron sobre el film de TiO₂. Posteriormente, el electrodo se llevó al horno a 80 °C para evaporar el solvente y luego se le realizó un tratamiento térmico a 200 °C durante 1 h para mejorar la adherencia.

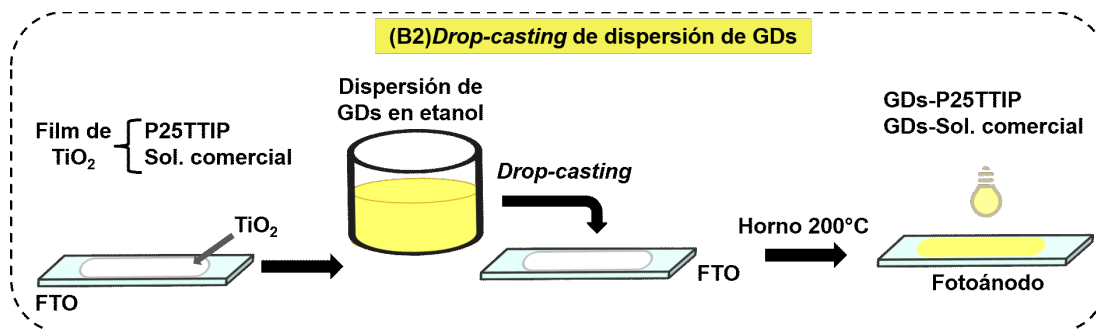


Figura 61. Esquema que resume los pasos involucrados en la fabricación de los fotoánodos tipo B.

Caracterización por TEM:

Las imágenes de microscopía de los CDs y GDs fueron adquiridas en un microscopio de transmisión, Talos F200X. Este microscopio está equipado con un cañón de electrones de alto brillo (X-FEG). Para la preparación de las muestras las dispersiones de CDs y GDs fueron depositados por *drop-casting* sobre una grilla de cobre recubierta con una película ultradelgada de carbono.

Medidas de fotocorriente:

La evaluación de la fotocorriente se realizó en un sistema de tres electrodos (celda Zahner, PECC-2), empleando como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl y como contraelectrodo un cable de Pt. Los fotoelectrodos fabricados se emplearon como electrodos de trabajo. Se utilizó como electrolito una solución 0.1 M de Na_2SO_4 . Todos los electrodos construidos se introdujeron en agua y en el electrolito, previo a su montaje en la celda, para remover el exceso de material que no haya quedado bien adherido. Los electrodos fueron expuestos a luz LED UV = 365 nm y visible = 455 nm, llegando a la superficie una potencia de 10 y 40 mW/cm^2 , respectivamente. La distancia entre la fuente de luz y el fotoelectrodo fue de 3.5 cm.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS FILMS DE TiO₂ POR SEM

En la **Figura 62** se pueden observar imágenes SEM adquiridas para los tres tipos de films de TiO₂ fabricados sobre FTO: P25TTIP, Sol. comercial de TiO₂ y FDMT. Estos films sirvieron de plataforma para la incorporación posterior de los CDs y GDs.

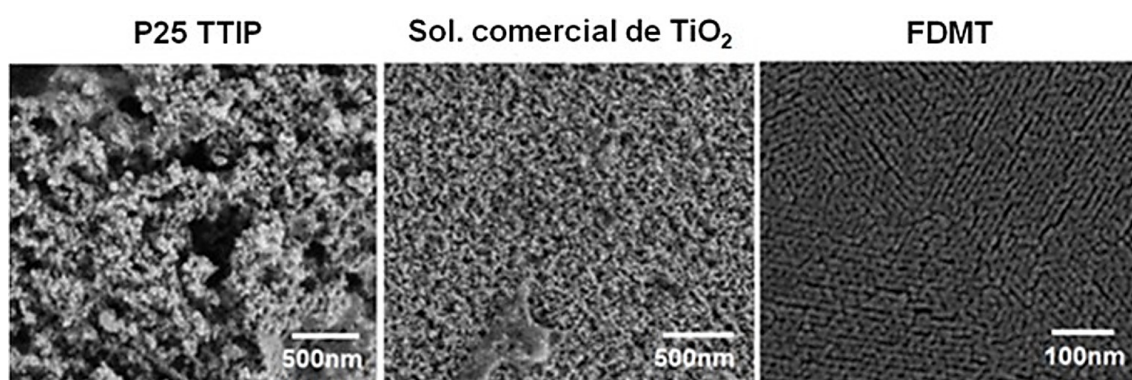


Figura 62. Imágenes adquiridas por SEM de los films de TiO₂ sobre FTO, fabricados por *spin-coating* (A-B) y *dip-coating* (C).

5.3.2. MECANISMO DE SÍNTESIS DE LAS NPs DE CARBONO: CDs (“*bottom-up*”) Y GDs (“*top-down*”)

Mecanismo de síntesis de los CDs

La técnica de síntesis utilizada para la obtención de CDs constituye un método sencillo, de alto rendimiento y aplicable a gran escala. En esta tesis, en vez de realizar la síntesis en condiciones de presión controlada que es lo que se utiliza habitualmente (en un reactor hidrotermal),^{165,154} se realizó de manera más sencilla mezclando los reactivos en un vaso de precipitado a presión atmosférica.¹⁶⁶ La **Figura 63** muestra el esquema de síntesis seguido para la obtención de los CDs. Como se observa en el esquema, la técnica se basa en el entrecruzamiento entre AC y EDA, en medio básico, y su posterior

carbonización. El mecanismo consiste en una sustitución nucleofílica en la que el grupo amino (que actúa como nucleófilo) ataca al C carboxílico del ácido (que actúa como electrófilo). Esto genera la eliminación de una molécula de agua (condensación). Este proceso lleva a la formación de una estructura tipo CDs poliméricos (que se observa como un gel). Al someter al gel a un tratamiento térmico (250 °C) durante 2 hs se obtiene un polvo marrón oscuro, producto de la carbonización, CDs. En la formación de CDs por entrecruzamiento de AC y EDA ha sido reportado anteriormente por Song *et al*, 2015,¹⁶⁵ que se obtiene, aparte del centro de carbono, un fluoróforo molecular llamado IPCA (imidazo [1,2-a] pyridine-7-carboxylic acid,1,2,3,5 - tetrahydro – 5 – oxo-). Este fluoróforo molecular (azul brillante) contribuye de manera importante a la alta fotoluminiscencia del material.¹⁶⁷ En los CDs con bajas temperaturas de carbonización la fluorescencia molecular es la que domina, mientras que, a altas temperaturas de carbonización, los dominios aromáticos del centro de carbono constituyen el origen principal de la fotoluminiscencia. A medida que aumenta la temperatura, parte del fluoróforo molecular se consume para formar el centro de carbono cristalino, esto último fue estudiado y reportado por Krysmann *et al.*, 2011.¹⁶⁸

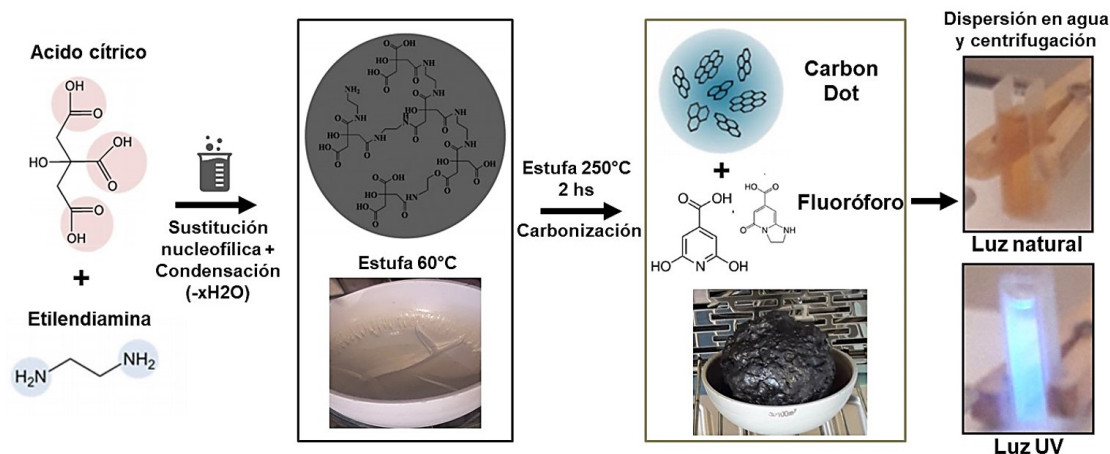
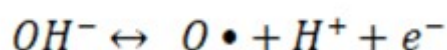
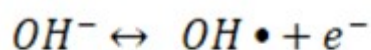


Figura 63. Esquema de síntesis seguido para la obtención de los CDs (técnica: “bottom-up”).

Mecanismo de síntesis de los GDs (“*top-down*”)

En la **Figura 64** se puede observar el esquema y las condiciones de síntesis empleadas para la obtención de los GDs. A la derecha del esquema se presenta una fotografía de la solución amarilla de GDs obtenida y otra luego de irradiarla con luz UV, donde se evidencia una fluorescencia considerable. Como se observa en el esquema, la técnica se basa en una exfoliación electroquímica de la plataforma de G-3D en medio básico (NaOH), en una mezcla de alcohol/agua. Ha sido reportado que tanto el grupo –OH como el alcohol cumplen un rol esencial en la formación de los GDs por oxidación electroquímica.^{169,170,171} El electrolito contiene NaOH / EtOH los cuales forman una sal de sodio (C₂H₅ONa) e iones hidróxido (OH⁻). Estos iones OH⁻ son atraídos hacia el ánodo, oxidándose y originando el *cutting* electroquímico del grafeno. Al aplicar un potencial mayor al potencial electroquímico de disociación del agua (1.23 V), se generan gases tanto en el ánodo (O₂) como en el cátodo (H₂), producto de la reacción de “*water splitting*” del agua.

Los iones OH⁻ se oxidan en el ánodo (sobre el grafeno) y pueden generar radicales hidroxilos y oxígeno:



Estos radicales pueden atacar el grafeno, sobre todo los bordes y zonas de límite de grano, y promover la intercalación entre capas. Esta oxidación electroquímica genera que se adhieran sobre la superficie del grafeno grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo. Posteriormente la urea podría experimentar reacciones de condensación con los grupos carboxilo de los GDs, funcionalizando con nitrógeno la nanopartícula de grafeno.¹⁷²

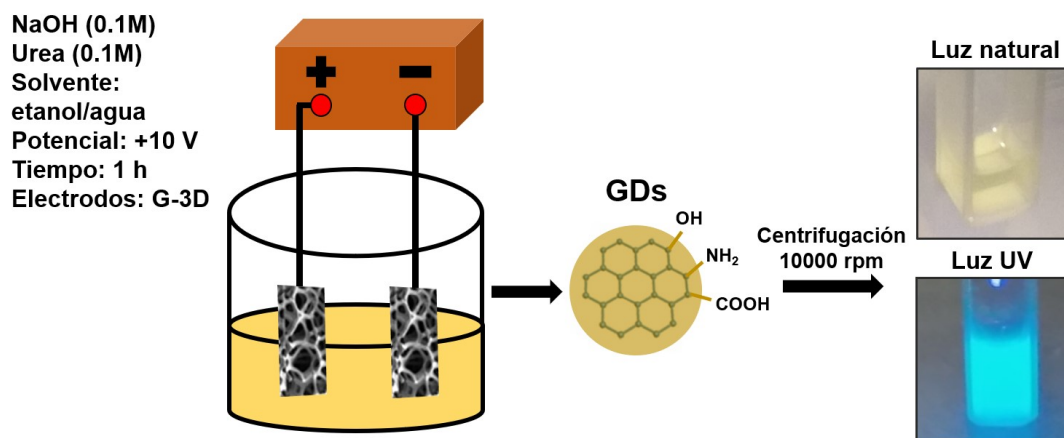


Figura 64. Esquema de síntesis seguido para la obtención de los GDs (técnica: “top-down”).

5.3.3. CARACTERIZACIÓN POR UV-VIS DE LA DISPERSIÓN DE NPs DE CARBONO

Absorbancia UV-vis de la dispersión de CDs

En la **Figura 65** se puede observar el espectro de absorción UV-VIS de los CDs dispersos en agua nanopura. Se observan dos bandas de absorción principales: una más energética localizada en 235 nm que corresponde a las transiciones $\pi - \pi^*$ de los dominios de carbono sp^2 conjugados del núcleo de carbono, mientras que, la banda localizada alrededor de 350 nm se asigna a las transiciones $n - \pi^*$ de la zona de borde de la red de carbono. Entre 400 y 500 nm se observa una pequeña absorción que suele vincularse con los estados de superficie relacionados con los grupos superficiales, que crean nuevos niveles energéticos de bajas energías.¹⁷³ Es importante destacar que la banda de absorción a 350 nm tiene doble contribución, por un lado, se genera por aquellos heteroátomos en la red que tienen electrones no compartidos y a su vez tiene una contribución de los estados moleculares del fluoróforo. De acuerdo a la temperatura de carbonización utilizada en este trabajo de tesis, tanto los estados del núcleo de carbono como los estados de superficie/moleculares contribuyen en las propiedades ópticas. El trabajo de Zhu *et al.*, 2013¹⁵⁴ demostró que, a medida que aumenta la temperatura de

carbonización la intensidad de la banda en 350 nm disminuye, mientras que, la intensidad de la banda en 235 nm aumenta, teniendo a temperaturas de carbonización intermedias ambas bandas de absorción presentes. Como inset de la figura se presentan dos fotografías que muestran la dispersión de CDs bajo luz visible y luz UV. Se observa que al irradiar la dispersión con luz UV (365 nm) emite luz celeste.

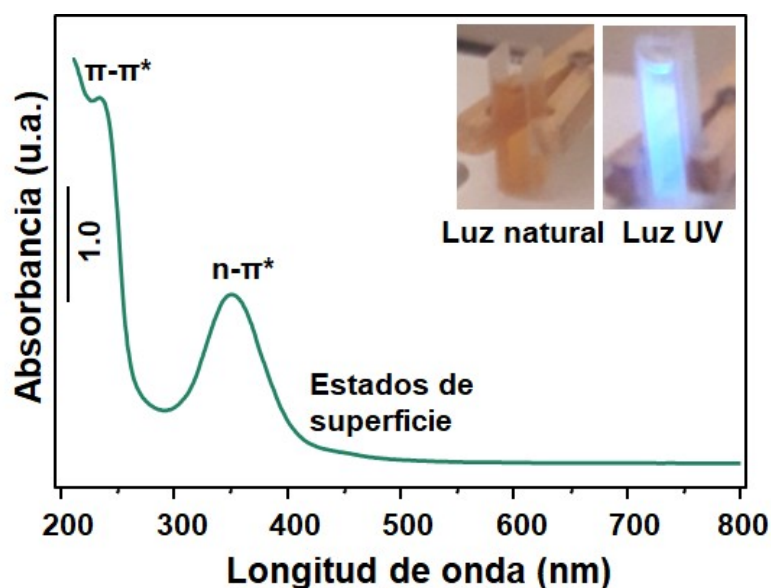


Figura 65. Espectro de absorción UV-VIS de los CDs dispersos en agua nanopura. En el inset de la figura se observan dos fotografías de la dispersión de CDs al exponerla a luz natural y a irradiación UV.

Absorbancia UV-vis de la dispersión de GDs

En la **Figura 66** se puede observar el espectro de absorción UV-VIS de la dispersión de GDs. Se observa un pico de absorción muy intenso en 255 nm que corresponde a las transiciones $\pi\text{-}\pi^*$ del sistema aromático, y una banda de absorción ancha alrededor de 430 nm, que se vincula con los estados de superficie.¹⁷²

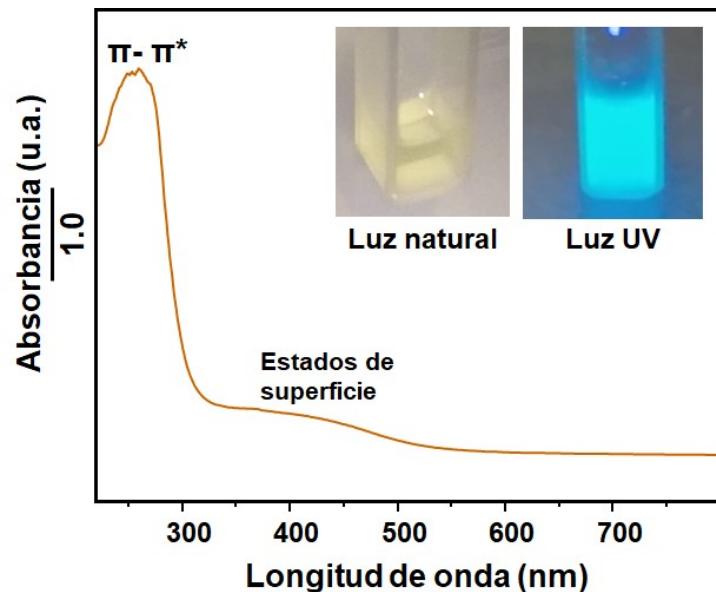


Figura 66. Espectro de absorción UV-VIS de los GDs dispersos en la solución de etanol. En el inset de la figura se observan dos fotografías de las cubetas expuestas a luz natural e irradiación UV.

5.3.4. CARACTERIZACIÓN UV-VIS POR ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA

Reflectancia difusa del polvo de CDs

En la **Figura 67** se puede observar el espectro de absorción del polvo de CDs. Este espectro que exhibe valores de $F(R)$ en función de la longitud de onda fue obtenido mediante el uso de la función de Kubelka Munk, que permite transformar los valores de reflectancia difusa (R) del polvo en valores de $F(R)$, que es equivalente al coeficiente de absorción (α). Para realizar la medición, el polvo fue pasado por mortero y depositado sobre una pastilla de Ba_2SO_4 . Se observa en el espectro que la absorción del material se extiende hacia el visible, esto se vincula con estados de superficie que generan niveles energéticos de menor energía.

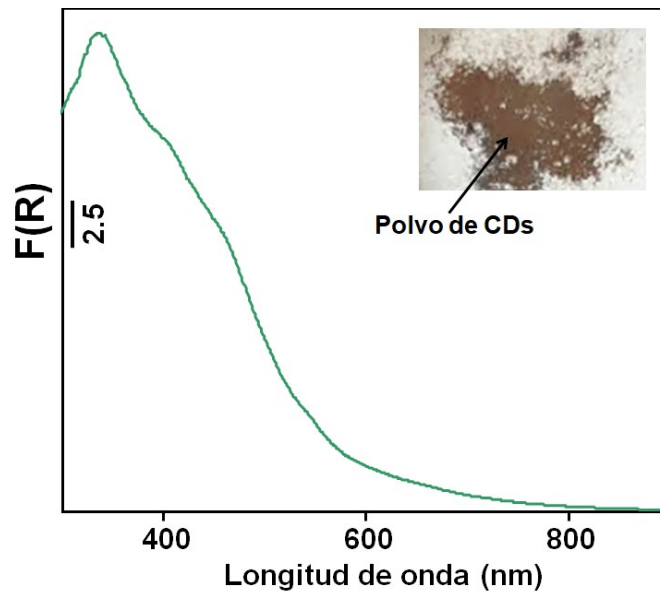


Figura 67. Espectro que muestra la absorción óptica del polvo de CDs. El valor de $F(R)$ fue calculado mediante la función de Kubelka Munk, a partir del valor de reflectancia (R) obtenido con la configuración de reflectancia difusa.

Para estimar el band gap óptico del material, se puede emplear el método de Tauc o el método de DASF. Al emplear el método de Tauc nos encontramos con la problemática de no conocer la naturaleza de la transición por lo que se optó por emplear también el método de DASF para tener mayor certeza. En las **Figura 68 A y B** se observan los diagramas de Tauc para la muestra de CDs, asumiendo transición directa e indirecta, respectivamente. La estimación del band gap óptico consiste en trazar la recta tangente al punto de inflexión de la curva y luego buscar su punto de intersección con el eje de abscisas (para directa) o con la recta tangente a la línea de base de la curva (para indirecta). Los valores de band gap óptico extraídos del gráfico fueron: 2.75 eV para la transición directa y 2.20 eV para la indirecta. En la **Figura 68 C** se observa el gráfico de DASF para la misma muestra, donde la línea punteada representa el λ del máximo, a partir del cual se estima un valor de band gap óptico de 2.23 eV, (ver **sección 2.3.** para más detalles acerca de los métodos de estimación del band gap). Teniendo en cuenta que el método de DASF no implica asumir ningún tipo de transición, y funciona adecuadamente para polvos, este último valor fue tomado como referencia.

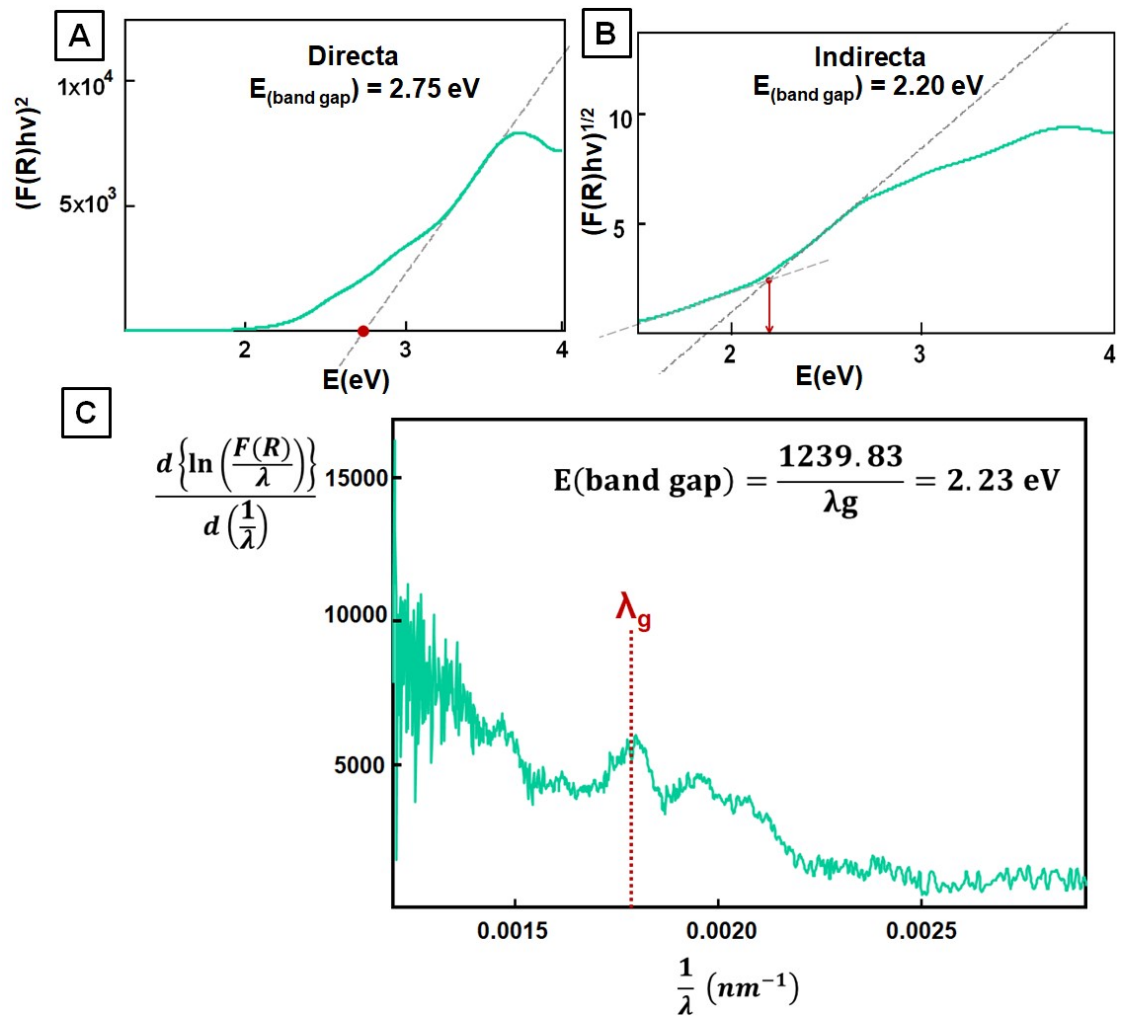


Figura 68. Estimación del band gap óptico para el polvo de CDs partiendo de la medida de reflectancia difusa. Gráfico de Tauc asumiendo transición directa (A) e indirecta (B). Gráfico de DASF (C).

Reflectancia difusa de un film de GDs

En la **Figura 69** se puede observar el espectro de absorción de un film de GDs depositado sobre un sustrato FTO, el cual fue medido en modo transmitancia. Se observa en el espectro que la absorción del material se extiende levemente hacia el visible, esto se vincula con estados de superficie que generan niveles energéticos de menor energía.

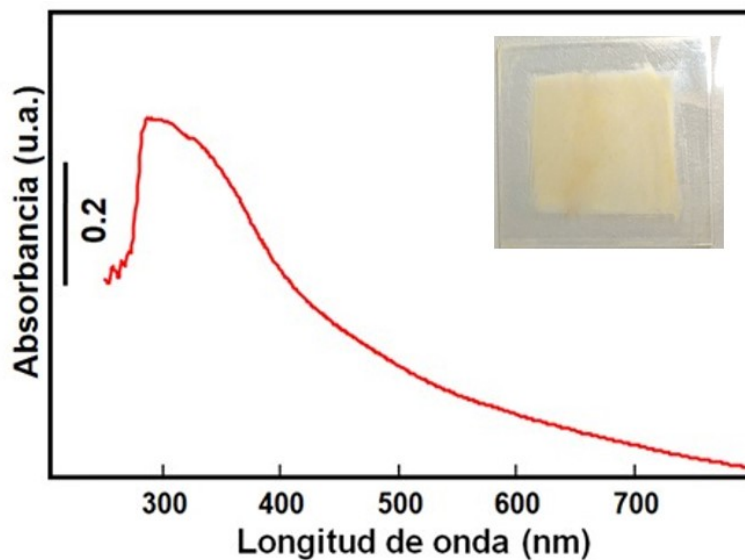


Figura 69. Espectro de absorción de un film de GDs. Los GDs fueron depositados por *drop-casting* sobre un vidrio FTO. El valor de absorbancia fue medido empleando la configuración de transmitancia.

Cabe destacar que las medidas se realizaron en modo transmitancia midiendo la absorbancia de los GDs sobre un sustrato FTO, ya que los GDs, debido a la técnica de síntesis empleada, generan una dispersión altamente estable para la cual la precipitación por centrifugación resultó inviable. Para estimar el band gap óptico se empleó entonces el método de Tauc (considerando transición directa e indirecta) y se trazó la recta tangente al punto de inflexión de cada diagrama, como se observa en la **Figura 70**. Los valores de band gap óptico estimados fueron de 2,95 eV para transición directa y de 2,80 eV para indirecta. Estos valores son mayores que los obtenidos para los CDs.

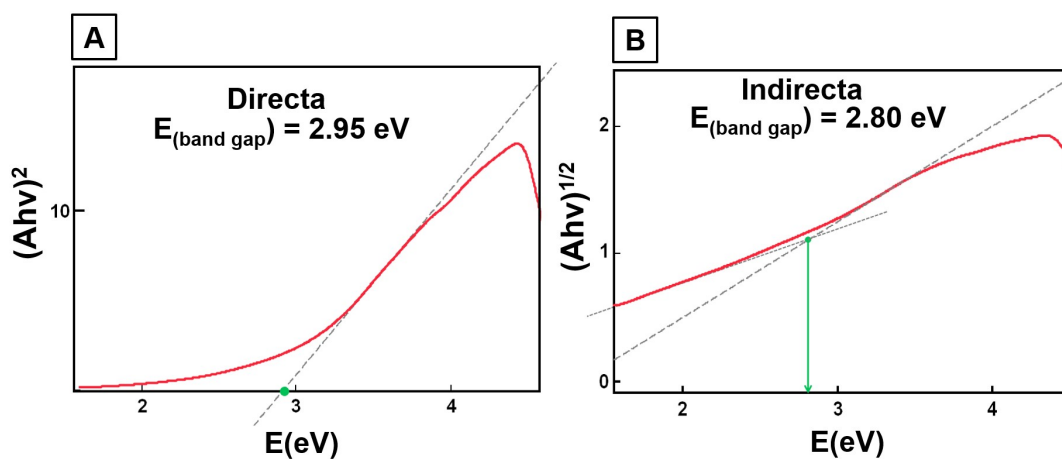


Figura 70. Estimación del band gap óptico para el film de GDs depositado sobre FTO. Gráficos de Tauc asumiendo transición directa (A) e indirecta (B).

5.3.5. CARACTERIZACIÓN POR TEM DE LAS NPs DE CARBONO

Caracterización de los CDs por TEM

La **Figura 71** muestra imágenes de TEM obtenidas para los CDs. En las imágenes se observa que el material consiste de una combinación de fases amorfas y cristalinas. Los CDs obtenidos presentan una distribución de tamaños que va de 5 a 11 nm (**Figura 71 C**), sin agregación aparente. En la **Figura 71 D** se observa la transformada de Fourier de la imagen TEM mostrada.

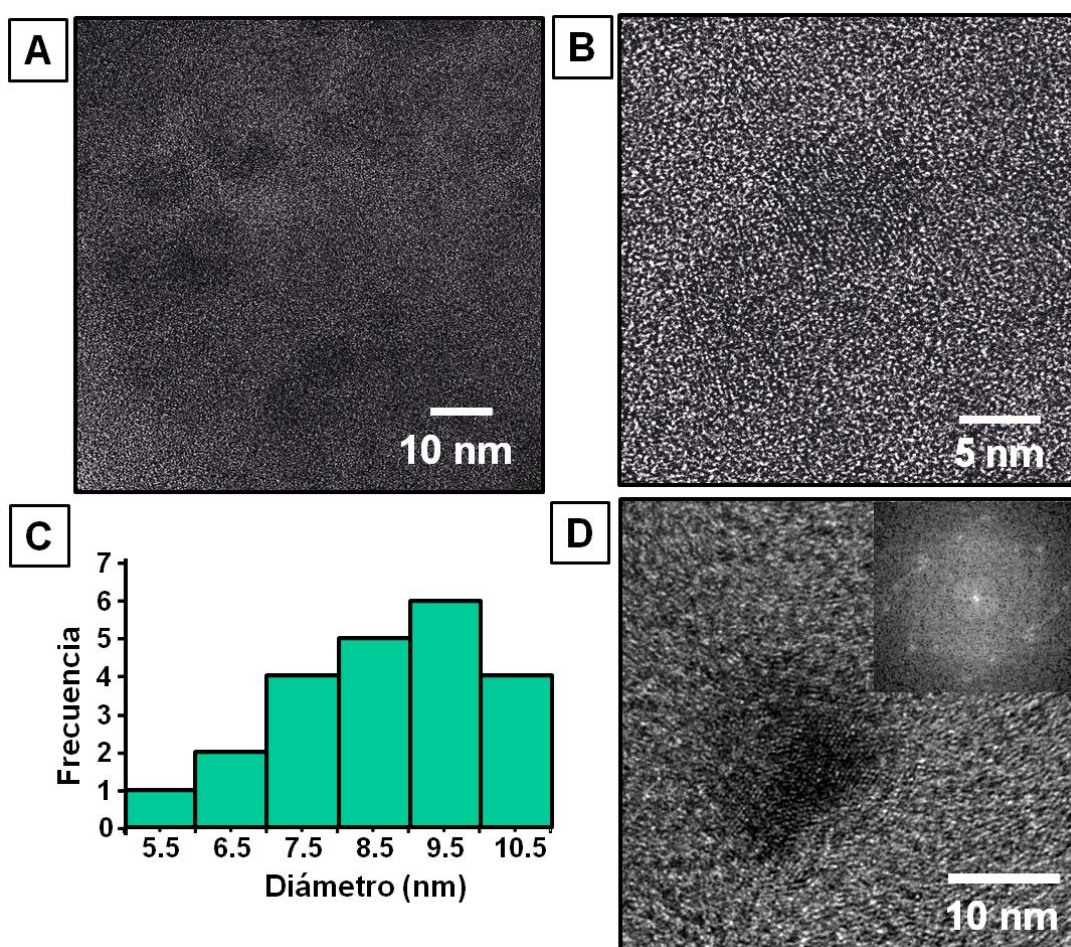


Figura 71. Imágenes adquiridas por TEM de los CDs (A-B). La dispersión de CDs en agua fue goteada sobre la grilla de TEM. Histograma que muestra la distribución de tamaño de los CDs (C). Transformada de Fourier de la imagen (D).

Caracterización de los GDs por TEM

La **Figura 72** muestra imágenes de TEM obtenidas para los GDs. En las imágenes se observa que las NPs obtenidas presentan estructura cristalina con forma esférica. Los GDs exhiben una distribución de tamaños que va de 1 a 6 nm (**Figura 72 C**), sin agregación aparente. En la **Figura 72 D** se observa la transformada de Fourier de la imagen TEM mostrada. Los GDs obtenidos por “*top-down*” resultaron más pequeños, uniformes y cristalinos que los CDs obtenidos por el método “*bottom-up*”.

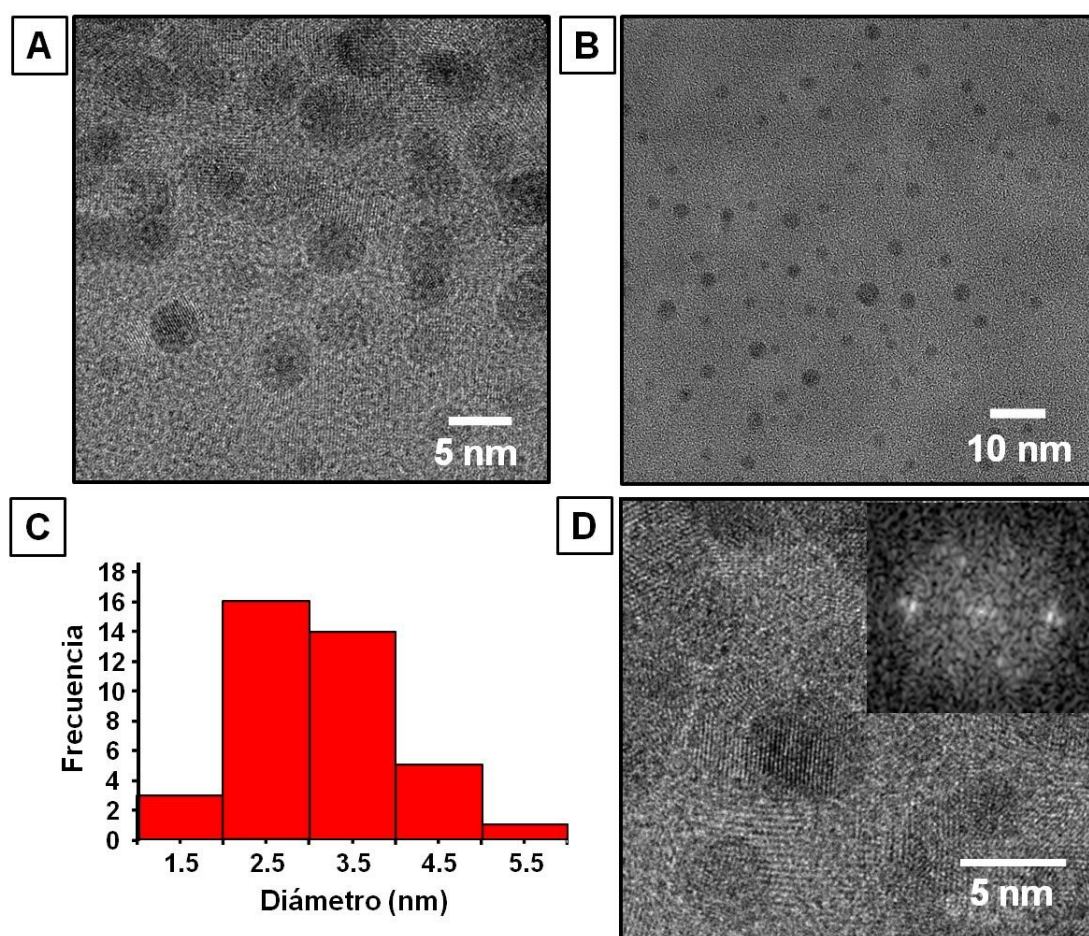


Figura 72. Imágenes adquiridas por TEM de los GDs (A - B). La dispersión de GDs en etanol/agua fue goteada sobre la grilla de TEM. Histograma que muestra la distribución de tamaño de los GDs (C). Transformada de Fourier de la imagen (D).

5.3.6. MEDICIÓN DEL POTENCIAL ZETA DE LOS CDS

Se realizaron medidas de potencial Zeta (**Figura 73**) para determinar las cargas eléctricas en la superficie de los CDs y la estabilidad coloidal de la dispersión. El valor de potencial zeta promedio de los CDs en agua fue de -33.3 mV, lo cual coincide con la alta estabilidad que presentan los CDs en agua. La carga negativa indica que existen en la superficie grupos funcionales con cargas negativas tales como: grupos carboxilo ($-\text{COOH}$) e hidroxilo ($-\text{OH}$).

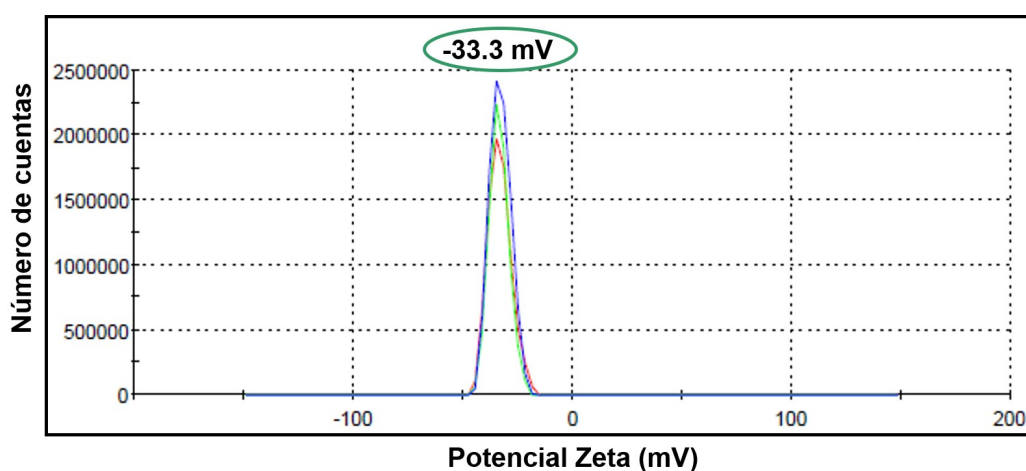


Figura 73. Potencial Zeta medido para una dispersión de CDs en agua.

5.3.7. EVALUACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA DE LOS ELECTRODOS HÍBRIDOS COMPUESTOS POR NPS DE CARBONO (CDs/GDs) Y TiO₂

Film de TiO₂: P25TTIP

En la **Figura 74** se puede observar la fotocorriente generada por el film de TiO₂, P25TTIP, al irradiarlo con luz LED UV (365 nm) y visible (455 nm). En este caso, como se explicó en la **sección 5.2.**, se realizó un único depósito de sol. de P25TTIP.

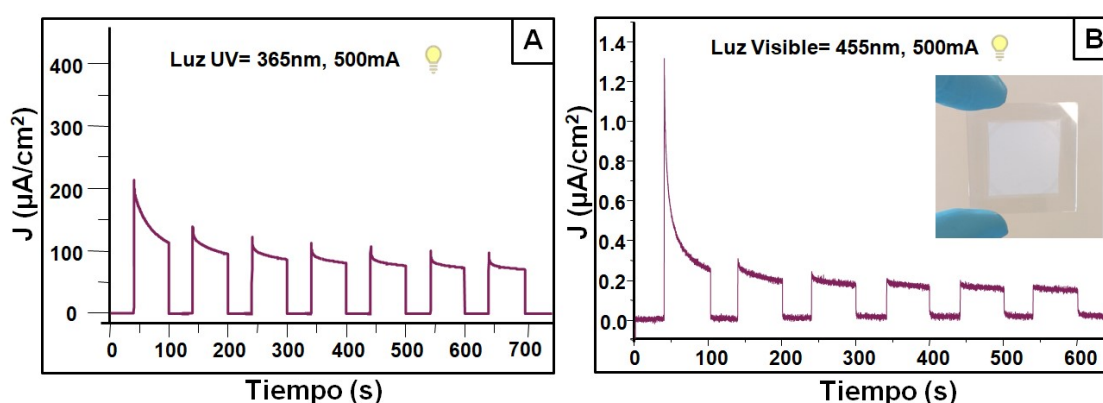


Figura 74. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma P25TTIP expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B).

A modo de comparación se evaluó la fotocorriente del mismo tipo de fotoelectrodo, pero en este caso se realizaron dos depósitos del sol. de P25TTIP. En la **Figura 75** se puede observar la fotocorriente del electrodo **P25TTIP-2D** (dos depósitos de sol de TiO₂), al irradiarlo con luz UV y visible. Se observó que la fotocorriente en el UV aumentó casi 4 veces al duplicarse el número de depósitos de TiO₂, pero al irradiar el electrodo con luz visible no se observaron cambios en la fotocorriente, independientemente del aumento de la masa de TiO₂.

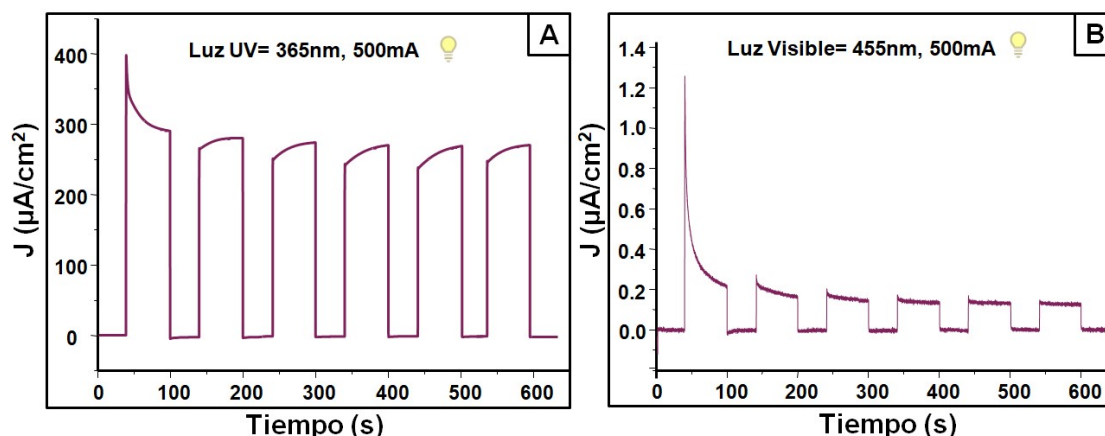


Figura 75. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma P25TTIP (2D) expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B).

Para estudiar el efecto de las NPs de carbono, se utilizaron en todos los casos fotoelectrodos con un solo depósito de TiO_2 (independientemente de la técnica de depósito: “*spin coating*” o “*dip coating*”) y en cada caso se reportó el valor de fotocorriente del mismo electrodo antes y después de la modificación con NPs de carbono para confirmar que el efecto se debe únicamente a la incorporación de las NPs de carbono.

Evaluación fotoelectroquímica de los electrodos compuestos por CDs y TiO_2 (comparación: mezcla, A1 / *drop-casting*, A2 / inmersión, A3)

A1: CDs-P25TTIP (mezcla)

En la **Figura 76** se puede observar la fotocorriente generada por el electrodo tipo A1: CDs-P25TTIP (mezcla) al irradiarlo con luz LED UV (365 nm) y visible (455 nm). Se observa que tanto en el UV como el visible existe una mejora en la fotocorriente respecto al mismo electrodo sin CDs, pasando de 70 a 90 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en el UV y de 150 a 188 nA/cm^2 en el visible. Con lo cual, los CDs estarían cumpliendo el doble rol esperado. En este caso, los CDs se introdujeron en la solución de P25 con agitación y luego se depositó dicha solución por *spin-coating* sobre el FTO. Se observó que la respuesta bajo irradiación visible se vuelve más lenta y existe una histéresis para los distintos

ciclos ON-OFF. Este comportamiento podría vincularse con recombinación de carga y resistencia interfacial entre los CDs. En conclusión, si bien se observó que aumentó la corriente por el agregado de los CDs, el valor de incrementó fue de 1.29 veces en el UV y de solo 1.25 veces en el visible, por lo cual se procedió a cambiar la técnica de incorporación de los CDs para ver si de esa manera se lograba aumentar su eficiencia.

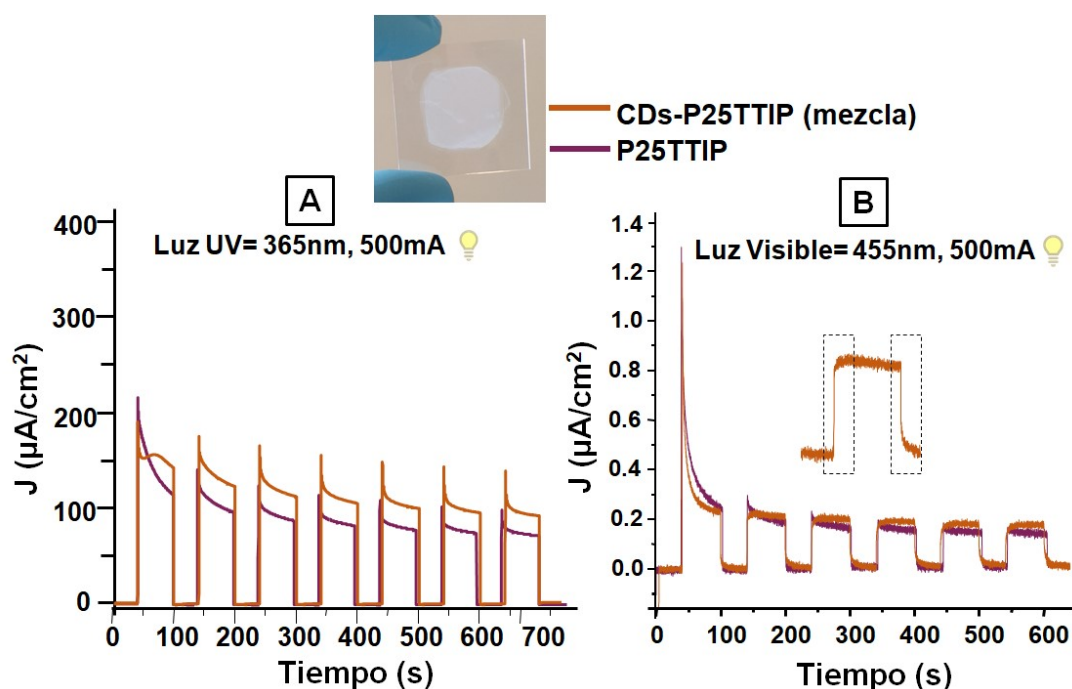


Figura 76. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma A1: CD-P25TTIP (mezcla) expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B).

A2: CD-P25TTIP, CD-Sol. comercial, CD-FDMT

CDs- P25TTIP:

En la **Figura 77**, se puede observar la fotocorriente generada por el electrodo tipo A2: CD-P25TTIP al irradiarlo con luz LED UV (365 nm) y visible (455 nm). En este caso, el depósito se realizó por *drop casting*, goteando la dispersión de CDs sobre la película de TiO₂ (P25TTIP) y luego realizándole un tratamiento térmico para mejorar la adherencia. Se observó que al irradiar con luz visible

existe una importante mejora en la fotocorriente respecto al mismo electrodo sin CDs, pasando de 150 a 1700 nA/cm², lo cual representa un incremento de 11 veces y estaría indicando que los CDs están cumpliendo eficazmente su función de absorción y separación de carga con luz visible, sin embargo, se observó que bajo irradiación UV la fotocorriente obtenida con CDs disminuye con respecto al electrodo original, pasando de 70 a 42 μA/cm².

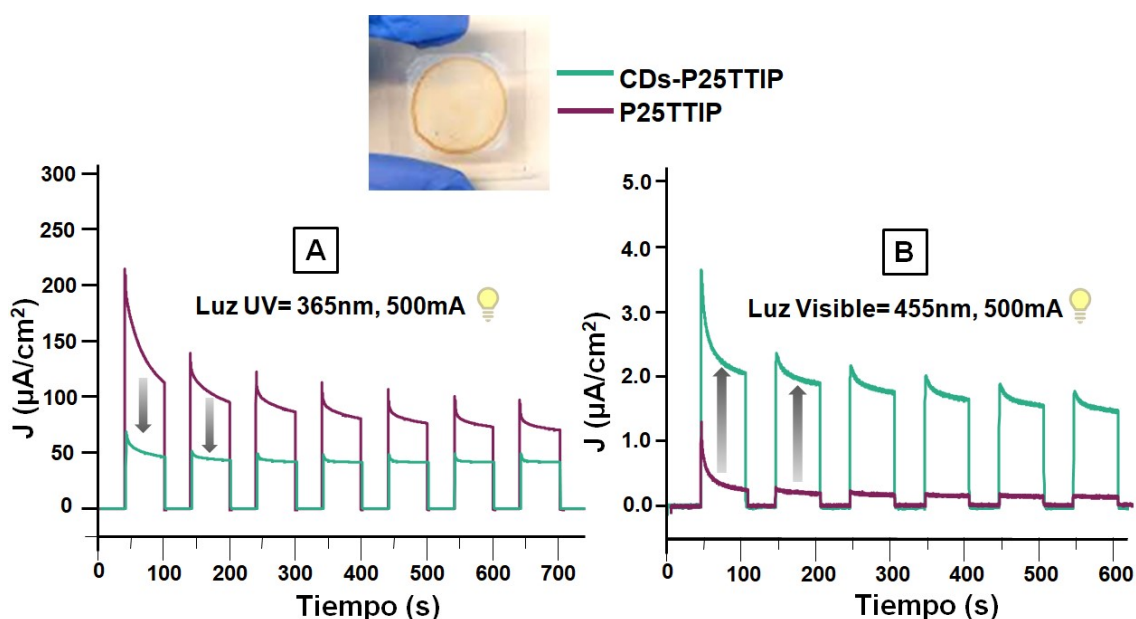


Figura 77. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma A2: CDs-P25TTIP expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B). El depósito se realizó por *drop casting*, goteando la dispersión de CDs sobre la película de TiO₂ (P25TTIP).

CDs- Sol. comercial:

En la **Figura 78** se puede observar la fotocorriente generada por el electrodo tipo A2: CDs-Sol. comercial al irradiarlo con luz LED UV (365 nm) y visible (455 nm). El depósito se realizó por *drop casting*, goteando la dispersión de CDs sobre la película de TiO₂ mesoporosa (Sol. comercial) y luego realizándole un tratamiento térmico para mejorar la adherencia. La película de TiO₂ sobre la cual se realizó el depósito, en este caso, es un film mesoporoso. Se observó que al irradiar con luz visible existe una importante mejora en la fotocorriente respecto al mismo fotoelectrodo sin CDs, pasando de 35 a 650 nA/cm², lo cual representa un incremento de 19 veces e indicaría que los CDs están cumpliendo eficazmente su función de absorción y separación de carga con luz visible, sin embargo, se observó nuevamente que bajo irradiación UV la fotocorriente obtenida con CDs disminuye con respecto al electrodo original, pasando de 30 a 7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

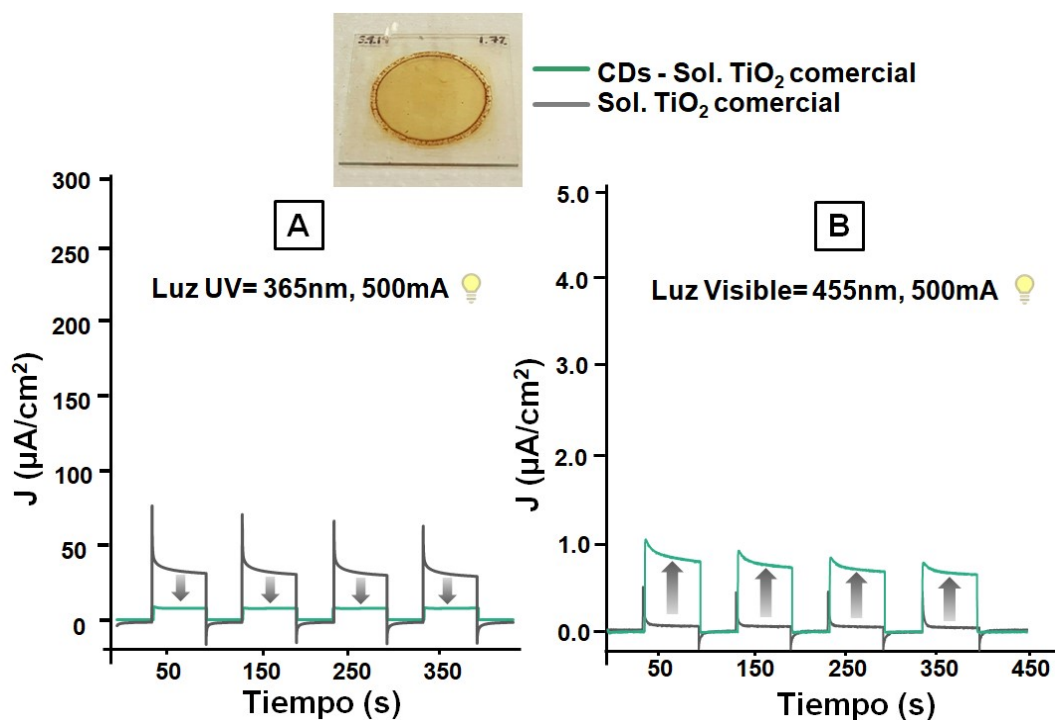


Figura 78. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma A2: CDs-Sol. comercial expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B). El depósito se realizó por *drop casting*, goteando la dispersión de CDs sobre la película de TiO₂ (Sol. comercial).

CDs-FDMT:

En la **Figura 79**, se puede observar la fotocorriente generada por el electrodo tipo A2: CDs-FDMT al irradiarlo con luz LED UV (365 nm) y visible (455 nm). Se depositaron los CDs por *drop casting* sobre la película de TiO₂ mesoporosa (FDMT) y luego se realizó un tratamiento térmico para mejorar la adherencia. Se observó que al irradiar con luz visible existe una importante mejora en la fotocorriente respecto al mismo fotoelectrodo sin CDs, pasando de 275 a 3585 nA/cm², lo cual representa un incremento de 13 veces e indicaría que los CDs están cumpliendo eficazmente su función de absorción y separación de carga con luz visible, sin embargo, se observó como en los casos anteriores que bajo irradiación UV la fotocorriente obtenida con CDs disminuye con respecto al electrodo original, pasando de 89 a 29 μA/cm².

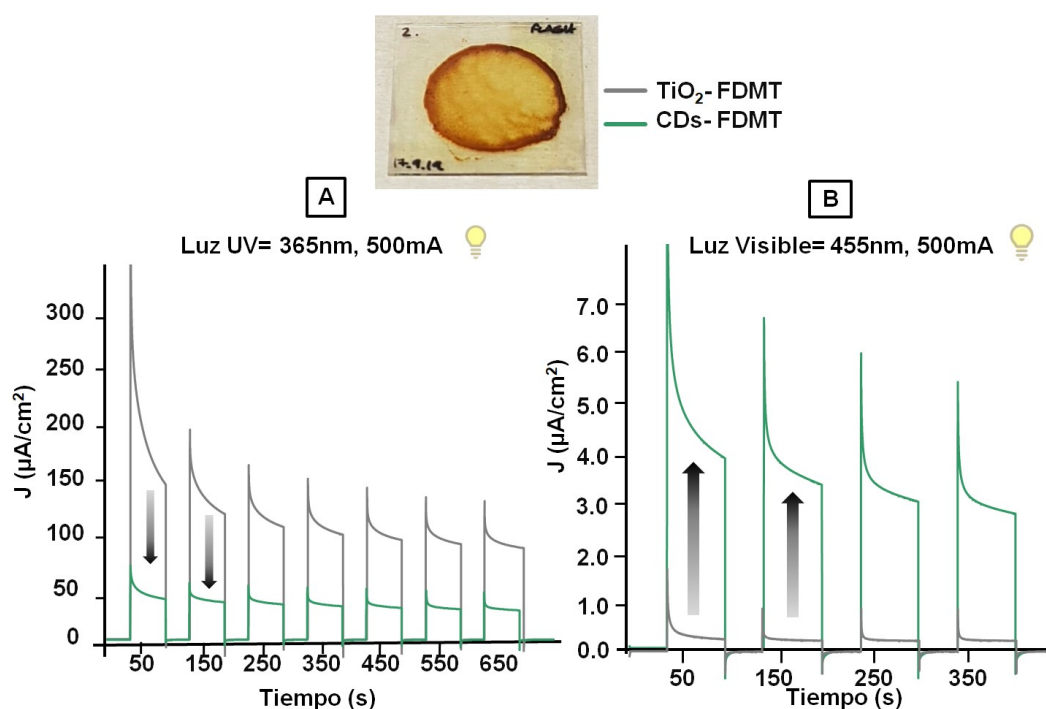


Figura 79. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma A2: CDs-FDMT expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B). Se depositaron los CDs por *drop casting* sobre la película de TiO₂ mesoporosa (FDMT).

Como conclusiones parciales, en los tres casos analizados del tipo A2 se observó en forma sistemática que la adición de CDs generaba un importante aumento de la fotocorriente en el visible. Cabe destacar además, que estos valores de incremento son altos,^{174,175,176,177} sobre todo si se tiene en cuenta que los CDs se depositaron por *drop casting* sobre el TiO₂, sin necesidad de funcionalización previa, condiciones de presión controlada, ni aplicación de potencial. Esto constituye una técnica de fabricación muy sencilla donde los CDs están actuando como una película fotoactiva sobre la estructura de TiO₂. Si bien el aumento de la fotocorriente en el visible es muy alto, se observó en los tres casos una disminución de la corriente en el UV, lo cual podría atribuirse a la técnica de depósito, ya que el *drop casting* de los CDs conlleva a la formación de multicapas por arriba del semiconductor, lo cual podría evitar la llegada de luz hacia el semiconductor y restringir la migración de huecos hacia la interfase (lo mismo que ocurre en las celdas DSSC cuando se agregan multicapas de colorante, Gratzel y O'Regan, 1991).¹⁷⁸

De acuerdo a las posiciones de las bandas reportadas en bibliografía para los dos materiales (TiO₂ y CDs),^{175,176,179,180} se espera que el fotoánodo actúe como una heteroestructura "tipo II", como se observa en la **Figura 80** y se explicó con diagramas en la **Figura 59**. Este alineamiento de bandas debería permitir que se produzca una transferencia de electrones desde los CDs al TiO₂. Al irradiar el electrodo con luz visible, se excita un electrón del nivel HOMO del CD hacia el nivel LUMO, y este es transferido hacia la banda de conducción del TiO₂. Esta transferencia electrónica es termodinámicamente viable, ya que se transfiere de un nivel de mayor energía (LUMO del CD) hacia un nivel de menor energía localizado en la banda de conducción del TiO₂. En base a los aumentos de la fotocorriente obtenidos entre 11 y 19 veces (dependiendo del film de TiO₂ utilizado), se puede confirmar que evidentemente los CDs absorben luz en el espectro visible (455 nm) y que luego le transfieren electrones al TiO₂, ya que se obtuvieron incrementos respecto al control. En resumen, los CDs logran ampliar eficazmente la absorción de luz del fotoánodo y transferirle electrones al TiO₂ aun empleando una técnica rápida y sencilla de depósito como *drop casting*, sin la necesidad de funcionalización previa.

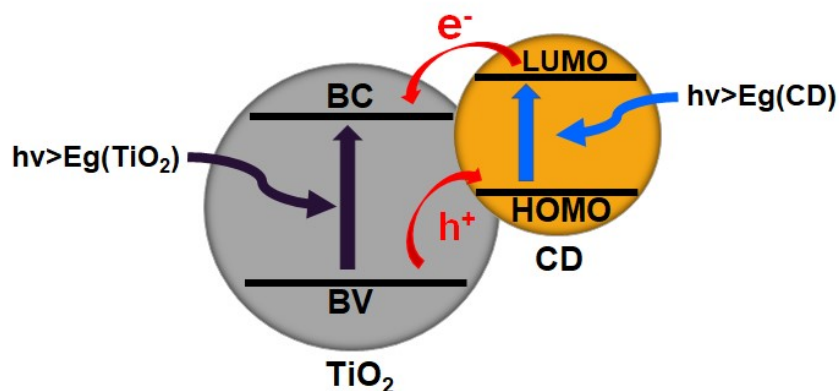


Figura 80. Diagrama que muestra la posición de las bandas de energía para la heteroestructura compuesta por TiO_2 y CDs.

A3: CDs-APTES-FDMT (inmersión)

Como se observó que al depositar los CDs por *drop casting* se formaban multicapas de CDs que generaban la disminución de la fotocorriente en el UV, se buscó entonces depositar una monocapa de CDs sobre el film de TiO_2 . Para ello se procedió a funcionalizar el film de TiO_2 con APTES y luego se realizó la inmersión del film modificado en una dispersión de CDs por varias horas.

En la **Figura 81**, se puede observar la fotocorriente generada por el electrodo tipo A3: CDs-APTES-FDMT al irradiarlo con luz LED UV (365 nm) y visible (455 nm). Se observó que al irradiar con luz visible existe una importante mejora en la fotocorriente respecto al mismo fotoelectrodo sin CDs, pasando de 140 a 1400 nA/cm^2 , lo cual representa un incremento de 10 veces e indicaría que los CDs están cumpliendo eficazmente su función de absorción y separación de carga con luz visible, siguiendo el mecanismo explicado para el caso anterior. Además, se observó, a diferencia de los casos anteriores, que al irradiar con luz UV la fotocorriente obtenida con CDs aumenta levemente con respecto al electrodo original, pasando de 60 a 68 $\mu\text{A/cm}^2$. Esto coincidiría con el comportamiento esperado para el depósito de una monocapa de CDs, ya que se logra mantener un alto incremento de fotocorriente en el visible y aumentar la fotocorriente en el UV.

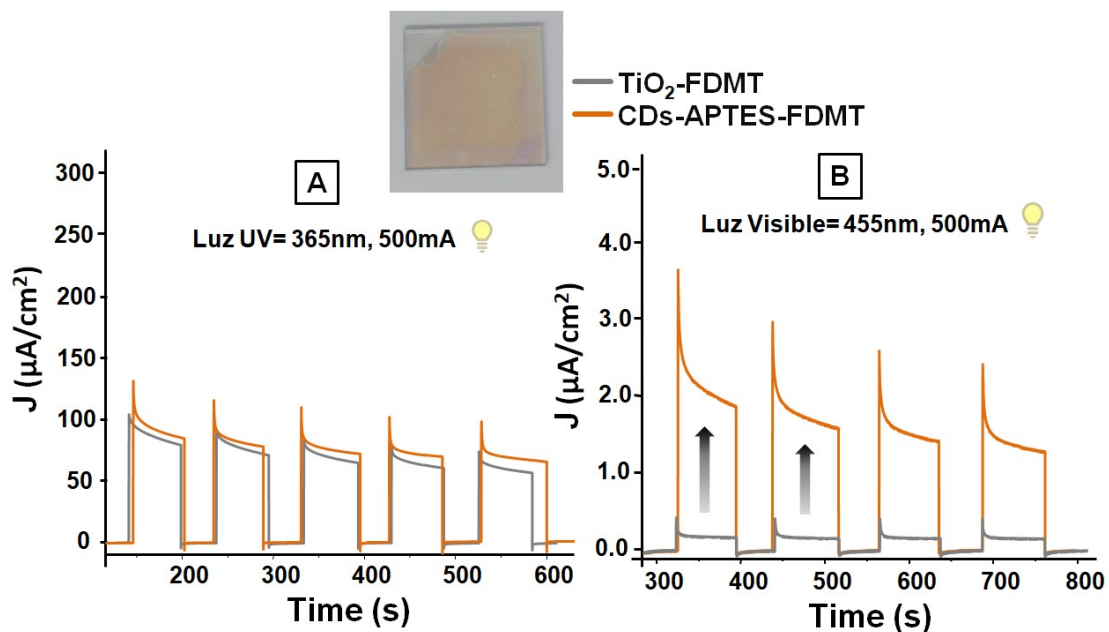


Figura 81. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma A3: CDs-APTES-FDMT expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B). Se funcionalizó el film de TiO_2 mesoporoso con APTES y luego se realizó la inmersión del film modificado en una dispersión de CDs.

De acuerdo al alineamiento de bandas que presenta la heteroestructura, **Figura 82**, se espera que al irradiar con luz UV, se produzca la excitación de un electron del TiO_2 hacia la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia que se transfiere hacia el nivel HOMO del CD, considerando que el nivel HOMO se encuentra entre la banda de valencia y la de conducción del TiO_2 . En base a los resultados de fotocorriente obtenidos se pudo confirmar que existe una mejora en la separación de carga por la presencia de los CDs, ya que la fotocorriente aumentó levemente de 60 a 68 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respecto al mismo electrodo sin CD. Esta leve mejora en el UV estaría vinculada con la utilización de APTES como molécula *linker*, que llevaría a la formación de una monocapa de CDs sobre la superficie del TiO_2 y a una disminución en la recombinación.

Para ello el mecanismo de síntesis consistió en funcionalizar primero el TiO_2 con el APTES, y luego realizar la inmersión del film funcionalizado en la dispersión de CDs, de manera que se produzca una interacción entre la amina del APTES y el grupo carboxilo del CD (en este caso son interacciones electrostáticas o tipo puentes de hidrogeno).¹⁶⁴ Si bien es esperable que el aumento de la distancia entre el TiO_2 y el CD, por la presencia del linker, genere menor acoplamiento electrónico y provoque en consecuencia una disminución de la velocidad de inyección de electrones, se ha estudiado que ésta separación también puede disminuir la velocidad de recombinación¹⁸¹ (particularmente la velocidad de recombinación entre los electrones que fueron excitados a la banda de conducción del TiO_2 y los huecos de la banda HOMO del CD) con lo cual el beneficio en la eficiencia puede ser mayor¹⁸².

Los resultados de fotocorriente obtenidos confirmarían que, en ésta heteroestructura al irradiar con luz visible, los CD se excitan y transfieren electrones al TiO_2 , mientras que al irradiar con luz UV el TiO_2 le transfiere huecos al CD. En definitiva, se tiene un sistema donde los electrones y los huecos fluyen en direcciones opuestas, con lo cual se incrementa la separación de carga, y la presencia del *linker* ayuda a disminuir la recombinación aumentando la eficiencia.

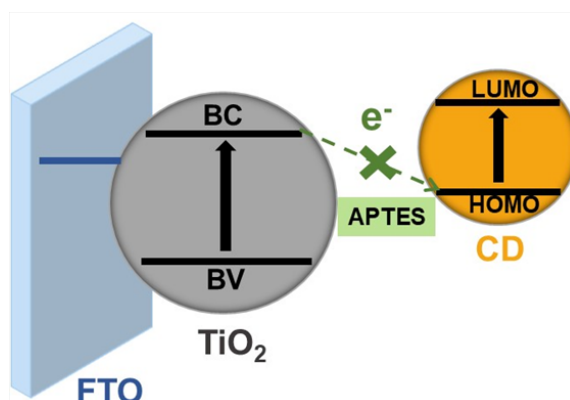


Figura 82. Diagrama que muestra la posición de las bandas de energía para la heteroestructura compuesta por TiO_2 y CDs, empleando APTES como linker. La cruz verde representa la disminución en la recombinación de los electrones de la BC del TiO_2 con los huecos del nivel HOMO del CD.

En conclusión, se fabricaron tres tipos de fotoelectrodos A1, A2, A3 compuestos por CDs y TiO₂, obtenidos mediante distintas técnicas de depósito, con y sin utilización de un *linker* orgánico. Los valores de fotocorriente y factores de incremento para cada caso se pueden observar en la **Tabla 8**.

Tabla 8. Resumen de los valores de fotocorriente y factores de incremento para los tres tipos de electrodos fabricados (A1, A2, A3) compuestos por TiO₂ y CDs. Los valores reportados corresponden al mismo electrodo antes y después del agregado o impregnación de CDs, a excepción del electrodo (A1) CDs-P25 TTIP (mezcla) que por la técnica de incorporación de CDs se debió fabricar un electrodo nuevo con los CDs impregnados en el sol. de P25TTIP.

Electrodo de trabajo (ET)	Método de depósito de CDs	T (°C)	J (μA/cm ²) λ = 365 nm	Factor de incremento λ = 365 nm	J (nA/cm ²) λ = 455 nm	Factor de incremento λ = 455 nm
P25 TTIP	-	-	70		150	
(A1) CDs- P25 TTIP (mezcla)	Mezcla <i>Drop-casting</i>	200	90	1.3 X	188	1.3 X
(A2) CDs- P25 TTIP	<i>Drop-casting</i>	200	42		1700	11.3 X
TiO ₂ - Sol. Comercial	-	-	30		35	
(A2) CDs- Sol. Comercial	<i>Drop-casting</i>	200	7		650	18.6 X
TiO ₂ - FDMT	-	-	89		275	
(A2) CDs-FDMT	<i>Drop-casting</i>	200	29		3585	13.0 X
TiO ₂ - FDMT	-	-	60		140	
(A3) CDs- APTES-FDMT	Inmersión	T amb.	68	1.1 X	1400	10.0 X

Evaluación fotoelectroquímica de los electrodos compuestos por GDs y TiO₂ (*drop-casting*, B2)

Para comparar el efecto del método de síntesis y el tamaño de NP de carbono en la fotocorriente generada por el fotoánodo se fabricaron electrodos como los evaluados en la sección anterior, tipo A2, pero depositando en este caso GDs. El depósito se realizó por *drop casting*, goteando la dispersión de GDs sobre la película de TiO₂ seguido de un tratamiento térmico para mejorar la adherencia. En el esquema de la **Figura 61** se presenta el proceso de fabricación de los electrodos compuestos por GDs y TiO₂. Los GDs se depositaron entonces sobre dos tipos de film de TiO₂: P25TTIP y TiO₂- Sol. comercial.

B2: GDs- P25TTIP, GDs- Sol. Comercial

GDs- P25TTIP:

En la **Figura 83**, se puede observar la fotocorriente generada por el electrodo tipo B2: GDs- P25TTIP al irradiarlo con luz LED UV (365 nm) y visible (455 nm). Se observó que al irradiar con luz UV existe una mejora en la fotocorriente respecto al mismo fotoelectrodo sin GDs, pasando de 70 a 130 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo cual representa un incremento de casi el doble, que indicaría que los GDs están contribuyendo a la separación de carga. En cambio, se observó que al irradiar el electrodo con luz visible no se evidenciaron cambios en la fotocorriente.

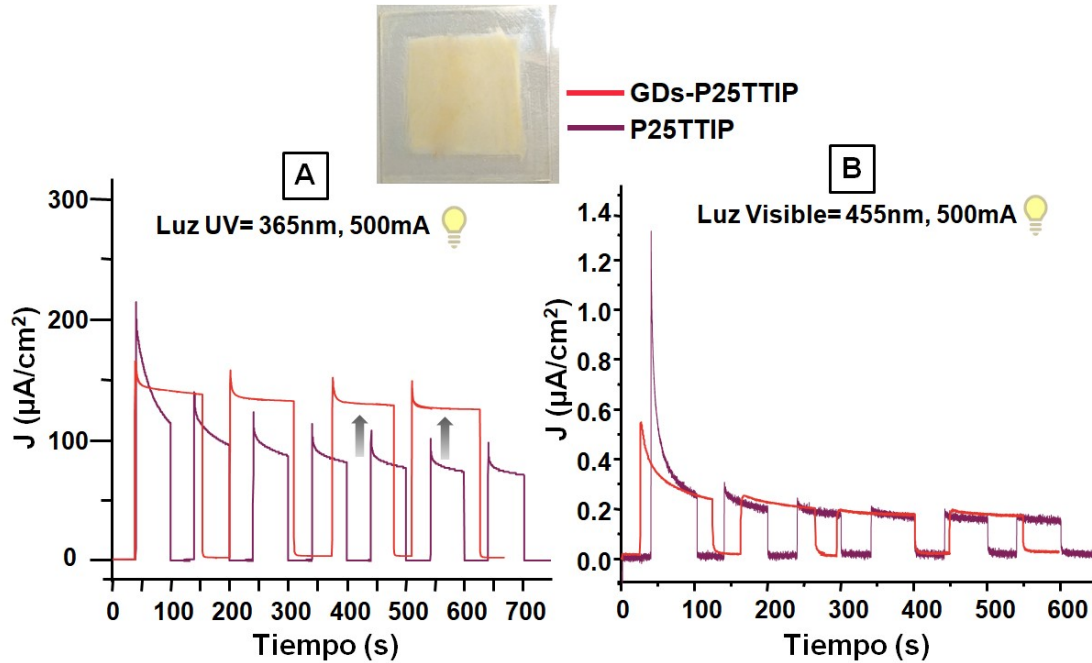


Figura 83. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma B2: GDs- P25TTIP expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B). El depósito se realizó por *drop casting*, goteando la dispersión de GDs sobre la película de TiO₂ (P25TTIP).

GDs-Sol.comercial:

En la **Figura 84** se puede observar la fotocorriente generada por el electrodo tipo B2: GDs- Sol. comercial al irradiarlo con luz LED UV (365 nm) y visible (455 nm). Se observó que al irradiar con luz UV existe una importante mejora en la fotocorriente respecto al control, pasando de 40 a 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo cual representa un incremento de cerca de 4 veces y estaría indicando que los GDs están contribuyendo a la separación de carga lo que se refleja en su alta estabilidad. En cambio, se observó que al irradiar el electrodo con luz visible la corriente baja y no es estable.

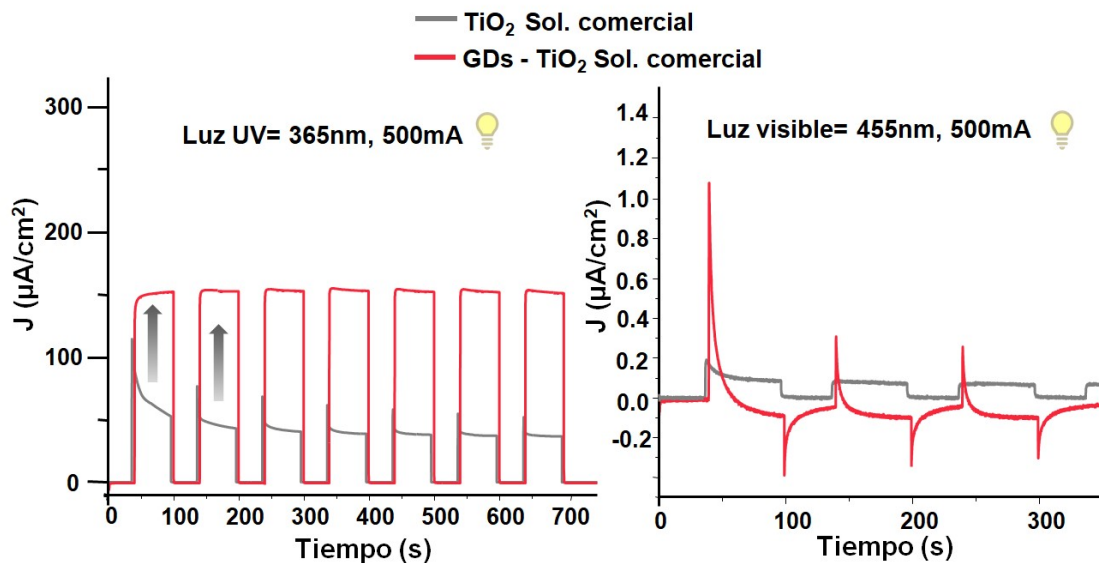


Figura 84. Medidas de densidad de corriente (J) vs. Tiempo (s) que exhiben la fotorespuesta de la plataforma B2: GDs- Sol. comercial expuesta a luz UV, 365 nm (A) y visible, 455 nm (B). El depósito se realizó por *drop casting*, goteando la dispersión de GDs sobre la película de TiO_2 Sol. comercial.

Se observó para los dos casos el mismo comportamiento: una mejor fotorespuesta en el UV y disminución o prácticamente ausencia de cambios de corriente en el visible. Esto indicaría que en el UV los GDs están contribuyendo a la separación de carga por el drenaje de huecos desde el TiO_2 hacia los GDs. Debido al alineamiento de bandas que presenta la heteroestructura, se espera que al irradiar con luz UV se produzca la excitación de un electrón hacia la CB del TiO_2 dejando un hueco en la banda de valencia. Este hueco se transfiere luego hacia el nivel HOMO del GD, ya que este nivel se encuentra entre la banda de valencia y la de conducción del TiO_2 . Los GDs experimentan un efecto de confinamiento cuántico y, como consecuencia, a medida que disminuye el tamaño del GD, el band gap se hace más grande.¹⁷⁰ Los GDs obtenidos tienen tamaños muy pequeños que van de 1 a 6 nm, lo cual coincide con un valor de band gap mayor (en comparación con los CDs). Los valores de band gap ópticos estimados para los GDs fueron de 2,95 eV para transición directa y de 2,80 eV para indirecta (valores mayores a los estimados para los CDs). Esto último explicaría el motivo por el cual, al irradiar el sistema con luz LED visible de $\lambda = 455$ nm, la energía no es suficiente para poder excitar el material y por ello no exhiben incremento de fotocorriente bajo esta longitud de

onda. Los valores de fotocorriente y factores de aumento para cada caso se pueden observar en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Resumen de los valores de fotocorriente y factores de incremento para los electrodos tipo B2 fabricados, compuestos por TiO₂ y GDs. Los valores reportados corresponden al mismo electrodo antes y después del agregado de los GDs.

Electrodo de trabajo (ET)	Método de depósito de GDs	T (°C)	J (μA/cm ²) λ = 365 nm	Factor de incremento λ = 365 nm	J (nA/cm ²) λ = 455 nm	Factor de incremento λ = 455 nm
P25 TTIP	-	-	70		150	
(B2) GDs-P25 TTIP	<i>Drop-casting</i>	200	130	1.9 X	150	
TiO ₂ - Sol. Comercial	-	-	40		50	
(B2) GDs- Sol. Comercial	<i>Drop-casting</i>	200	150	3.8 X	-	

5.4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron NPs de carbono fluorescentes por medio de dos técnicas: “*bottom up*” y “*top down*”. En el primer caso, se obtuvieron CDs con tamaños entre 5 y 11 nm, los cuales presentaban buena absorción de luz visible (λ = 455 nm). En el segundo caso, se obtuvieron GDs más pequeños entre 1 y 6 nm los cuales absorbían únicamente luz UV (λ = 365 nm). Posteriormente, se lograron fabricar fotoánodos compuestos por TiO₂ y NPs de carbono, para los cuales se comprobó que el agregado de los CDs y GDs generaba mejoras tanto en la absorción de luz como en la separación de carga del electrodo. Se observó que el agregado de los CDs en el electrodo de TiO₂ aumentaba llamativamente la fotocorriente (11 a 19 veces) al ser irradiados con luz visible, pero que, dependiendo de la técnica de depósito de los CDs la fotocorriente en el UV podía aumentar o disminuir en función del número de capas de CDs adheridas a la superficie del TiO₂. En este sentido se comprobó que el agregado de un linker orgánico entre el TiO₂ y los CDs permitía incrementar la fotocorriente en el UV obteniéndose una respuesta estable. Por otro lado, el agregado de GDs generó incrementos notorios en la fotocorriente de los electrodos de TiO₂ al ser irradiados con luz UV (2 a 4 veces). Se espera que la combinación de los dos tipos de NPs de carbono sintetizadas (CDs y GDs) genere una sinergia importante frente a la absorción de luz, en un rango amplio desde el UV al

visible, ya que los CDs incrementan la fotocorriente en el visible mientras que los GDs lo hacen con radiación UV (**Tabla 10**).

Tabla 10. Rango de luz óptimo para los dos tipos de NPs de carbono sintetizadas (CDs y GDs).

	Luz UV	Luz visible	
CDs		✓	
GDs	✓		

Estos resultados son muy alentadores ya que abren un abanico de posibilidades donde se puedan combinar distintos tipos de NPs de carbono para obtener electrodos eficientes que desarrollen altos valores de fotocorriente empleando todo el rango de luz (UV-vis) y posibilitando el control de la fotorespuesta en función del tipo de NP de carbono agregada.

CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo de Tesis se buscó explotar algunas de las extraordinarias propiedades del grafeno (por ejemplo: su gran área superficial y alta movilidad electrónica) y explorar la sinergia que presenta con otros nanomateriales. La idea principal fue mejorar el funcionamiento y eficiencia de plataformas funcionales utilizando el grafeno como eslabón principal. Específicamente se diseñaron plataformas para sensado/detección de analitos, plataformas fotocatalíticas y fotoánodos. En todos los casos se priorizó realizar estrategias de síntesis sencillas, económicas, que no contengan reactivos tóxicos, y que sean escalables. Se buscó fundamentalmente diseñar estructuras híbridas que contengan grafeno y NPs (metálicas o semiconductoras, de acuerdo a la aplicación), donde se refleje un incremento de la eficiencia de la heteroestructura producto de la sinergia entre ellos. La síntesis de grafeno por CVD es una técnica que permite obtener grafeno de alta calidad, con gran área superficial, y de manera económica. Uno de los mayores inconvenientes de esta técnica es aislar el grafeno del sustrato catalítico sobre el cual se obtiene. En las estrategias de síntesis seguidas para el desarrollo de las plataformas, ya sea, para sensado, SERS (con NPs metálicas) o conversión fotocatalítica de analitos (con NPs semiconductoras), no se realizó la transferencia del grafeno a otros sustratos. En vez de eso, el crecimiento de las NPs se realizó directamente sobre la superficie del grafeno, tal cual fue obtenido. Esto es muy importante porque elimina el proceso extra de transferencia y las posibles complicaciones que presenta. Además, se emplearon los defectos estructurales del grafeno sintetizado por CVD, como sitios de nucleación para las NPs. Para la síntesis de las NPs de carbono se emplearon dos tipos de técnicas: *top-down* y *bottom-up*. En la primera estrategia se partió del mismo grafeno sintetizado por CVD y se exfolió electroquímicamente, de manera de obtener NPs de carbono cristalinas. Para la segunda técnica, se empleó un tipo de síntesis más conocida que se basa en la polimerización y carbonización de precursores de carbono. Ambas técnicas, se caracterizan por ser escalables y sencillas, pero de acuerdo a la estrategia de síntesis elegida, las NPs presentaron distintos grados de cristalinidad, tamaños y rangos de absorción de luz. Esto último es de vital importancia para el desarrollo de los fotoánodos.

En el **capítulo 3**, se estudió en profundidad el crecimiento de grafeno sobre Ni (GNif) por la técnica CVD. Se demostró a través de estadística y de múltiples análisis, en distintos sitios de la espuma, que el grafeno crece principalmente como multicapa presentando dos tipos de apilamientos principales: Rotado y AB, cuyas características distintivas se analizaron y clasificaron mediante Microscopía Raman. Se concluyó que el grafeno rotado presenta mayor sensibilidad frente al sensado de pequeñas concentraciones de analitos contaminantes, llegando a detectar concentraciones de Azul de Metileno de hasta $1 \times 10^{-6} \text{M}$. Esto último convierte a la plataforma GNif en un buen candidato para el denominado “sensado molecular”. El sensado molecular consistió en observar los cambios de las bandas de Raman características del grafeno una vez adsorbido el analito de interés. Esta estrategia es muy interesante porque permite emplear el grafeno tal cual fue crecido sobre la espuma de Ni, identificar las zonas que presentan mayor sensibilidad y sensar analitos sobre esas zonas específicas mediante el uso de la microscopía Raman. Luego de caracterizar exhaustivamente esta estructura (GNif), se sintetizaron heteroestructuras compuestas por NPs metálicas (Au y Ag) y se comparó su eficiencia como sustratos SERS. En ambos casos se emplearon características estructurales propias del grafeno para la decoración con NPs metálicas. En el caso de las NPs de Au, siguiendo con la línea desarrollada previamente en el laboratorio, se aprovecharon las interacciones hidrofóbicas entre el grafeno y los surfactantes que rodeaban las NPs de Au para que se produjera una adsorción espontánea sobre la superficie. Esta técnica permitió obtener un cubrimiento uniforme de NPs sobre toda la superficie del grafeno, pero requería un paso extra de tratamiento térmico para remover los grupos orgánicos, con la posibilidad que la presencia de remanentes afecte la eficiencia del sustrato SERS. Por lo cual la siguiente estrategia de síntesis consistió en hacer uso de los defectos estructurales del grafeno para que funcionaran como sitios de nucleación y crecimiento de las NPs y aglomerados de NPs de Ag. Específicamente el Ni se oxida a Ni^{+2} y el grafeno transporta los electrones, favoreciendo la reducción de Ag^+ sobre áreas defectuosas del grafeno. Los aglomerados de NPs de Ag formados sobre áreas de defecto, resultaron ser las zonas con mayor exaltación SERS, que permitieron detectar concentraciones de Azul de Metileno y Thiram en el rango nanomolar. En el caso del Thiram que

es un funguicida muy empleado en semillas y cultivos, este valor de detección está muy por debajo del límite máximo permitido, que es de 5 ppm según la EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Finalmente cabe agregar que la decoración con NPs metálicos trajo aparejado un notable incremento de las intensidades de las bandas características del grafeno con lo cual cumple un rol dual: a) las NPs exaltan la señal para facilitar la caracterización del G y b) exaltan las señales propias del analito por SERS. En conclusión, el intercambio galvánico sobre grafeno permitió obtener de manera sencilla y rápida (sin emplear surfactantes, ni aplicar potenciales), una plataforma SERS de alta sensibilidad. El grafeno no solo brindó los sitios de nucleación para el depósito de las NPs, sino que además evitó la fotocarbonización (producto de la incidencia del láser sobre las NPs de Ag) y permitió la adquisición de una señal limpia quedando demostrada la sinergia entre ambos nanomateriales.

En el **capítulo 4**, se crecieron NPs semiconductoras (ZnO) sobre la plataforma GNif, constituyendo una heteroestructura que permitió detectar moléculas adsorbidas sobre la superficie: Azul de Metileno y Bisfenol A, y fotoconvertirlas mediante la irradiación de luz LED de baja potencia. La plataforma se sintetizó de manera sencilla, sin el uso de semillas, y mediante un proceso escalable. La estrategia consistió, como en el caso de la plataforma anterior, en hacer uso de los defectos estructurales del grafeno que actuaron como sitios de nucleación y crecimiento, en este caso, de las NPs de ZnO. Específicamente los grupos OH de la solución se adhirieron a los defectos del grafeno y luego se formaron complejos de Zn en esas zonas, cuya descomposición térmica llevó a la obtención de NPs de ZnO. La plataforma se empleó para sensado, fotodegradación en superficie y en solución de Azul de Metileno y Bisfenol A. La combinación del grafeno con el ZnO permitió incrementar la adsorción y fotoconversión del analito, tanto en fase líquida como en superficie. Por último, las medidas fotoelectroquímicas evidenciaron la sinergia existente entre el grafeno y el ZnO, la cual generó incrementos de hasta 10 veces en la densidad de corriente en el UV y llevó al surgimiento de fotorespuesta en el rango visible. Esta mejora se debió a la capacidad del grafeno de incrementar la eficiencia de separación de carga y reducir la recombinación electrón- hueco.

Finalmente, en el **capítulo 5**, se sintetizaron NPs de carbono por dos métodos los cuales conllevaron a la clasificación del producto obtenido como: a) por método *top-down* se obtuvieron *Graphene dots* (GDs), a partir de exfoliación electroquímica de GNif, y b) por método *bottom-up* se obtuvieron *Carbon dots* (CDs), por polimerización y carbonización usando ácido cítrico y etilendiamina como precursores. Las técnicas de síntesis desarrolladas son sencillas y escalables. A partir de las NPs de carbono sintetizadas, se fabricaron estructuras híbridas combinándolas, mediante distintas técnicas, con TiO₂ para el diseño de fotoánodos eficientes y de bajo costo. Se buscó que las NPs de carbono actúen como reemplazo de los *quantum-dots* inorgánicos (que son tóxicos y peligrosos) o de los colorantes (como los costosos complejos de Rutenio) que suelen constituir los fotoánodos de las celdas solares o de las celdas de *water-splitting*. En los fotoánodos fabricados se comprobó que el agregado de los CDs y GDs generó mejoras tanto en la absorción de luz como en la separación de carga. Específicamente se observó que, de acuerdo al tipo de NP de carbono agregada (obtenidas por dos técnicas de síntesis diferentes, y entonces distintos tamaños, cristalinidad y rangos de absorción) se podía observar un incremento notorio de la fotocorriente al irradiar con luz visible o UV. Esto permitió alcanzar valores de incremento de hasta 19 veces al depositar los CDs e irradiar el electrodo con luz visible o de hasta 4 veces al depositar los GDs e irradiar con luz UV. Por otro lado, se estudió el efecto de la técnica de depósito de la NP de carbono en la fotorespuesta del electrodo. Se espera que la combinación de distintos tipos de NPs de carbono permita construir electrodos eficientes y de bajo costo, que desarrollen altos valores de fotocorriente empleando todo el rango de luz (UV-vis) y posibiliten el control de la fotorespuesta.

PERSPECTIVAS

El grafeno es un material que por sus extraordinarias propiedades está siendo empleado para la construcción de todo tipo de plataformas y dispositivos. Al tener todos sus átomos expuestos es un candidato ideal para aplicaciones en detección y sensado. Por ejemplo: el desarrollo de plataformas SERS que sean económicas, versátiles y reproducibles es un campo que está creciendo notoriamente. Especialmente el uso de plataformas SERS en conjunto con espectrómetros Raman portátiles brindan la posibilidad de detectar la presencia de moléculas in-situ (Ej., pesticidas, explosivos, moléculas contaminantes) de manera rápida y sencilla. Las plataformas SERS disponibles en el mercado, por lo general, consisten en sustratos de vidrio o Silicio modificados con NPs de Au o Ag. Las plataformas SERS desarrolladas en esta Tesis, al contener grafeno, brindan la posibilidad de evitar la fotocarbonización producto de la interacción del láser con las NPs metálicas y obtener una señal más limpia del analito (sin ruido de *background* que dificulte el análisis). Además, el grafeno ayuda a disminuir la fluorescencia propia de analitos, que es uno de los mayores problemas que presenta la espectroscopia Raman Resonante. Asimismo, la plataforma desarrollada sobre grafeno 3D, por intercambio galvánico, representa una estrategia sencilla, escalable, de bajo costo y que podría manipularse con facilidad permitiendo que sea empleada in-situ o sea en el lugar de detección del problema. Por ejemplo, se podría recalibrar la plataforma con una simple disolución del metal (NPs de Ag en este caso) y posteriormente realizar un intercambio galvánico por 5 minutos para obtener una “nueva plataforma sensible”.

Por otro lado, el grafeno presenta gran área superficial y alta movilidad electrónica lo cual lo hace un candidato ideal para el desarrollo de plataformas fotocatalíticas. Uno de los principales problemas de los fotocatalizadores más empleados, como el TiO_2 y el ZnO , es la alta velocidad de recombinación electrón-hueco y su baja absorción de luz visible. Los fotocatalizadores pueden emplearse en solución o soportados. Esta última opción no requiere el paso posterior de remover el fotocatalizador luego de degradar el analito contaminante. Los requisitos fundamentales de estas plataformas fotocatalíticas son alta adsorción del analito, eficiente absorción de luz, y baja

velocidad de recombinación de carga, ya que se requiere que los electrones y huecos fotogenerados lleguen a la superficie del fotocatalizador para que se produzca la reacción de degradación. La plataforma fotocatalítica desarrollada en esta Tesis donde el ZnO crece directamente sobre la superficie del grafeno 3D, resulta muy interesante porque la presencia de grafeno puede aumentar la adsorción del analito y reducir la velocidad de recombinación, aumentando la eficiencia fotocatalítica de la plataforma. Además, al sintetizarse de manera sencilla y escalable, podría ser de interés para su uso en reactores continuos. Otro beneficio de la plataforma es su flexibilidad, ya que, como gran parte del Níquel fue removido se puede moldear fácilmente adecuándose al diseño del reactor. Asimismo, la sinergia entre el ZnO y el grafeno genera surgimiento de fotorespuesta en el rango de luz visible, pero esta respuesta es leve. Si se incorporaran en este sistema NPs metálicas, por ej.: de Au o Ag, se podría incrementar aún más la fotorespuesta en este rango.

Por último, el uso de NPs de carbono (*Carbon dots*, CDs, y *Graphene dots*, GDs) está despertando mucho interés por las múltiples aplicaciones que presentan, su fácil modificación superficial, su obtención mediante técnicas sencillas y económicas, y ausencia de toxicidad. Por estos atributos, junto con su capacidad de absorción de luz, son candidatos ideales para su incorporación como sensibilizadores en fotoánodos, por ejemplo: en celdas solares y celdas para producción de hidrógeno. Las celdas solares sensibilizadas por colorantes “*dye*” (DSSC) están alcanzando valores de eficiencia más elevados día a día, pero por lo general, emplean como sensibilizadores en el fotoánodo complejos de Rutenio que son muy costosos. Otro caso son las celdas solares que emplean *quantum dots* inorgánicos (como CsPbI₃ o CdS) que dan buenos resultados, pero lamentablemente son compuestos tóxicos para la salud y el medio ambiente. En esta Tesis, se desarrollaron fotoánodos compuestos por NPs de carbono (CDs y GDs) combinadas con TiO₂. Se observaron importantes incrementos de fotocorriente que podrían derivar en el desarrollo de fotoánodos eficientes y de bajo costo. El rol de estas NPs de carbono dentro de los fotoánodos es aumentar la absorción de luz y mejorar la separación de carga. Si, además, se pudiese incorporar grafeno (2D) como material conductor, de manera que los electrones

fotogenerados se transporten más rápidamente hacia el vidrio conductor colector, se podría aumentar aún más la eficiencia. Inclusive, se podría reemplazar el vidrio con polímeros conductores, que contengan grafeno, donde una vez que la NP de carbono (0D) absorba luz, le transfiera electrones al semiconductor y luego estos electrones fotogenerados se transfieran rápidamente hacia el grafeno (2D), el cual actúe como un transportador de electrones. Es decir, un fotoánodo de carbono donde las NPs de carbono actúen como absorbedores de luz y el grafeno como transportador y colector de electrones. En definitiva, una celda solar prácticamente construida con grafeno y derivados del mismo que permitan buena separación de electrón-hueco, buen transporte de electrones (sobre grafeno), y que sean inocuas a la salud y el medio ambiente

ABREVIATURAS, SIGLAS Y ACRÓNIMOS

CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i> , depósito químico de vapores.
G	<i>Graphene</i> , grafeno.
FLG	<i>Few layer graphene</i> , varias capas de grafeno.
NPs	Nanopartículas.
CDs	<i>Carbon dots</i> , nanopartículas de carbono.
GDs	<i>Graphene dots</i> , nanopartículas de grafeno.
Qdots	<i>Quantum dots</i> , puntos cuánticos.
2D	Bidimensional.
3D	Tridimensional.
GERS	<i>Graphene-enhanced Raman scattering</i> , espectroscopia Raman mejorada con grafeno.
SERS	<i>Surface-enhanced Raman scattering</i> , espectroscopia Raman amplificada por superficie.
E_F	Energía de Fermi.
E_g	<i>Energy gap</i> , energía prohibida.
HOMO	<i>Highest Occupied Molecule Orbital</i> .
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> .
VB	<i>Valence Band</i> , banda de valencia.
CB	<i>Conduction Band</i> , banda de conducción.
HOPG	<i>Highly oriented pyrolytic graphite</i> , grafito pirolítico altamente orientado.
HC	Hidrocarburo
UHV	<i>Ultra-high Vacuum</i> , ultra alto vacío.
SC	Semiconductor
NHE	<i>Normal hydrogen electrode</i> , electrodo normal de hidrógeno.
DR	Doble resonancia.
EF	<i>Enhancement factor</i> , factor de exaltación.
SPs	<i>Superficial plasmons</i> , plasmones superficiales.
KM	<i>Kubelka Munk</i>
DLS	<i>Dynamic Light Scattering</i> , dispersión dinámica de luz.

DASF	<i>Derivation of absorption spectrum fitting.</i>
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> , microscopía electrónica de transmisión.
LSPR	<i>Localized surface plasmon resonance</i> , resonancia de plasmones superficiales.
PL	<i>Photoluminescence</i> , fotoluminiscencia.
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> , microscopía electrónica de barrido.
UV-Vis	Ultravioleta-visible.
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> , espectroscopía de fotoelectrones generados por rayos X.
KE	<i>Kinetic energy</i> , energía cinética.
BE	<i>Binding energy</i> , energía de enlace.
BSEs	<i>Backscattered electrons</i> , electrones retrodispersados.
SEs	<i>Secondary electrons</i> , electrones secundarios.
EDS	<i>Energy dispersive X-ray Spectroscopy</i> , espectroscopía de dispersión de energía de rayos X.
GOx	Óxido de grafeno.
Nif	<i>Nickel foam</i> , estructura tridimensional de Ni.
Gf	<i>Graphene foam</i> , estructura tridimensional de grafeno.
GNif	<i>Graphene on Nickel foam</i> , grafeno crecido sobre Ni tridimensional.
MB	<i>Methylene Blue</i> , Azul de Metileno.
BPA	<i>Bisphenol A</i> , Bisfenol A.
IL	<i>Ionic liquid</i> , líquido iónico.
ZnO	<i>Zinc Oxide</i> , óxido de zinc.
TiO₂	<i>Titanium dioxide</i> , dióxido de titanio.
FTO	<i>Fluorine doped tin oxide</i> .
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i> , ancho a media altura.

TRABAJOS PRESENTADOS

- ✓ Primer Simposio Nacional de Grafeno y Nanomateriales 2D Relacionados. YPF Tecnología S.A. (Y-TEC). La Plata. 12 y 13 de Noviembre de 2015. Poster: “Grafeno obtenido por CVD: alcances y limitaciones”.
- ✓ 9° Congreso Argentino de Química Analítica. Rio Cuarto. 7-10 de Noviembre de 2017. Poster: “Detección ultrasensible empleando grafeno crecido sobre estructuras 3D decorado con nanopartículas”.
- ✓ XVIII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados. Berisso. 30 de Mayo al 1 de junio de 2018. Poster: “Diseño de heterojunciones que involucran grafeno y nanopartículas para su aplicación en fotocatalisis”.
- ✓ XXI Congreso de Fisicoquímica y Química Inorgánica. San Miguel de Tucumán. 14-17 de Abril de 2019. Poster: “Sinergia entre grafeno y ZnO como plataforma sensible y fotocatalítica”.

PUBLICACIONES

- ✓ **M Mercedes Messina**, A Lorena Picone, P Cecilia dos Santos Claro, Remigio Ruiz, Fabio D Saccone, Rosana M Romano, Francisco J Ibañez.
“Graphene Grown on Ni Foam: Molecular Sensing, Graphene-Enhanced Raman Scattering, and Galvanic Exchange for Surface-Enhanced Raman Scattering Applications”.
Journal of Physical Chemistry C. **2018**, 122 (16), pp 9152–9161.
- ✓ **M Mercedes Messina**, Marcos E Coustet, Joaquín Ubogui, Remigio Ruiz, Fabio D Saccone, P Cecilia dos Santos Claro, Francisco J Ibañez.

“Simultaneous Detection and Photocatalysis Performed on 3D Graphene/ZnO Hybrid Platform”.

Langmuir. **2020**, 36, (9), pp 2231-2239.

- ✓ Annaly Cruz Sotolongo, **María M Messina**, Francisco J Ibañez, Rodolfo G Wuilloud.

“Hybrid ionic liquid-3D graphene-Ni foam for on-line preconcentration and separation of Hg species in water with atomic fluorescence spectrometry detection”.

Talanta. Volume 210, **2020**, 120614.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Ferrari, A. C.; Meyer, J. C.; Scardaci, V.; Casiraghi, C.; Lazzeri, M.; Mauri, F.; Piscanec, S.; Jiang, D.; Novoselov, K. S.; Roth, S.; Geim, A. K. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (18), 187401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.187401>.
- (2) Ferrari, A. C. Raman Spectroscopy of Graphene and Graphite: Disorder, Electron–Phonon Coupling, Doping and Nonadiabatic Effects. *Solid State Commun.* **2007**, *143* (1), 47–57. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2007.03.052>.
- (3) The Nobel Prize in Physics 2010 <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/2010/press-release/> (accessed May 15, 2020).
- (4) Castro Neto, A. H.; Guinea, F.; Peres, N. M. R.; Novoselov, K. S.; Geim, A. K. The Electronic Properties of Graphene. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81* (1), 109–162. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- (5) Foa Torres, L.; Roche, S.; Charlier, J.-C. *Introduction to Graphene-Based Nanomaterials: From Electronic Structure to Quantum Transport*; 2014. <https://doi.org/10.1017/CBO9781139344364>.
- (6) Jorio, A.; Dresselhaus, M. S.; Saito, R.; Dresselhaus, G. *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*; John Wiley & Sons, 2011.
- (7) Celasco, E.; Chaika, A. N. *Handbook of Graphene, Volume 1: Growth, Synthesis, and Functionalization*; John Wiley & Sons, 2019.
- (8) Garlow, J. A.; Barrett, L. K.; Wu, L.; Kisslinger, K.; Zhu, Y.; Pulecio, J. F. Large-Area Growth of Turbostratic Graphene on Ni(111) via Physical Vapor Deposition. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 19804. <https://doi.org/10.1038/srep19804>.
- (9) Wallace, P. R. The Band Theory of Graphite. *Phys. Rev.* **1947**, *71* (9), 622–634. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.71.622>.
- (10) Seekaew, Y.; Arayawut, O.; Timsorn, K.; Wongchoosuk, C. Chapter Nine - Synthesis, Characterization, and Applications of Graphene and Derivatives. In *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*; Yarangalla, S., Mishra, R., Thomas, S., Kalarikkal, N., Maria, H. J., Eds.; Elsevier, 2019; pp 259–283. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813248-7.00009-2>.
- (11) Novoselov, K. S.; Fal’ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. A Roadmap for Graphene. *Nature* **2012**, *490* (7419), 192–200. <https://doi.org/10.1038/nature11458>.
- (12) Aliofkhaezaei, M.; Ali, N.; Milne, W. I.; Ozkan, C. S.; Mitura, S.; Gervasoni, J. L. *Graphene Science Handbook: Electrical and Optical Properties*; CRC Press, 2016.
- (13) Seah, C.-M.; Chai, S.-P.; Mohamed, A. R. Mechanisms of Graphene Growth by Chemical Vapour Deposition on Transition Metals. *Carbon* **2014**, *70* (Supplement C), 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.073>.
- (14) Dahal, A.; Batzill, M. Graphene–Nickel Interfaces: A Review. *Nanoscale* **2014**, *6* (5), 2548–2562. <https://doi.org/10.1039/C3NR05279F>.
- (15) Eizenberg, M.; Blakely, J. M. Carbon Monolayer Phase Condensation on Ni(111). *Surf. Sci.* **1979**, *82* (1), 228–236. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(79\)90330-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(79)90330-3).
- (16) Baraton, L.; He, Z. B.; Lee, C. S.; Cojocar, C. S.; Châtelet, M.; Maurice, J.-L.; Lee, Y. H.; Privat, D. On the Mechanisms of Precipitation of Graphene on Nickel Thin Films. *EPL Europhys. Lett.* **2011**, *96* (4), 46003. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/96/46003>.
- (17) Batzill, M.; Sutter, P.; Addou, R.; Dahal, A. Monolayer Graphene Growth on Ni(111) by Low Temperature Chemical Vapor Deposition. *Appl. Phys. Lett. - APPL PHYS LETT* **2012**, *100*. <https://doi.org/10.1063/1.3675481>.

- (18) Losurdo, M.; Giangregorio, M. M.; Capezzuto, P.; Bruno, G. Graphene CVD Growth on Copper and Nickel: Role of Hydrogen in Kinetics and Structure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (46), 20836–20843. <https://doi.org/10.1039/C1CP22347J>.
- (19) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **1972**, *238* (5358), 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- (20) Jiang, C.; Moniz, S. J. A.; Wang, A.; Zhang, T.; Tang, J. Photoelectrochemical Devices for Solar Water Splitting – Materials and Challenges. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (15), 4645–4660. <https://doi.org/10.1039/C6CS00306K>.
- (21) Liu, B.; Zhao, X.; Terashima, C.; Fujishima, A.; Nakata, K. Thermodynamic and Kinetic Analysis of Heterogeneous Photocatalysis for Semiconductor Systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (19), 8751–8760. <https://doi.org/10.1039/C3CP55317E>.
- (22) Wang, Y.; Wang, Q.; Zhan, X.; Wang, F.; Safdar, M.; He, J. Visible Light Driven Type II Heterostructures and Their Enhanced Photocatalysis Properties: A Review. *Nanoscale* **2013**, *5* (18), 8326–8339. <https://doi.org/10.1039/C3NR01577G>.
- (23) Yu, H.; Shi, R.; Zhao, Y.; Waterhouse, G. I. N.; Wu, L.-Z.; Tung, C.-H.; Zhang, T. Smart Utilization of Carbon Dots in Semiconductor Photocatalysis. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (43), 9454–9477. <https://doi.org/10.1002/adma.201602581>.
- (24) Xiang, Q.; Yu, J.; Jaroniec, M. Graphene-Based Semiconductor Photocatalysts. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (2), 782–796. <https://doi.org/10.1039/C1CS15172J>.
- (25) Chen, D.; Zhang, H.; Liu, Y.; Li, J. Graphene and Its Derivatives for the Development of Solar Cells, Photoelectrochemical, and Photocatalytic Applications. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (5), 1362–1387. <https://doi.org/10.1039/C3EE23586F>.
- (26) Long, D. A. Introductory Raman Spectroscopy. John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown. Academic Press, Amsterdam, Second Edition, 2003. xiii + 434. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36* (10), 1012–1012. <https://doi.org/10.1002/jrs.1407>.
- (27) Wokaun, A. B. Schrader: Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications. VCH, Weinheim, 1995, DM 298,-, ISBN 3-527-26446-9. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1996**, *100* (7), 1268–1268. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19961000733>.
- (28) Edwards, H. G. M. Modern Raman Spectroscopy—a Practical Approach. Ewen Smith and Geoffrey Dent. John Wiley and Sons Ltd, Chichester, 2005. Pp. 210. ISBN 0 471 49668 5 (Cloth, Hb); 0 471 49794 0 (Pbk). *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36* (8), 835–835. <https://doi.org/10.1002/jrs.1320>.
- (29) *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Elsevier, 2009. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52779-0.X0001-3>.
- (30) Raman, C. V.; Krishnan, K. S. The Production of New Radiations by Light Scattering. — Part I. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character* **1929**, *122* (789), 23–35. <https://doi.org/10.1098/rspa.1929.0002>.
- (31) Samsonidze, G.; Barros, E.; Saito, R.; Jiang, J.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. Electron-Phonon Coupling Mechanism in Two-Dimensional Graphite and Single-Wall Carbon Nanotubes. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 155420. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.155420>.
- (32) Jorio, A. Raman Spectroscopy in Graphene-Based Systems: Prototypes for Nanoscience and Nanometrology. *ISRN Nanotechnol.* **2012**, *2012*. <https://doi.org/10.5402/2012/234216>.
- (33) Zhang, Y.; Gomez, L.; Ishikawa, F. N.; Madaria, A.; Ryu, K.; Wang, C.; Badmaev, A.; Zhou, C. Comparison of Graphene Growth on Single-Crystalline and Polycrystalline Ni by Chemical Vapor Deposition. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1* (20), 3101–3107. <https://doi.org/10.1021/jz1011466>.
- (34) Allard, A.; Wirtz, L. Graphene on Metallic Substrates: Suppression of the Kohn Anomalies in the Phonon Dispersion. *Nano Lett.* **2010**, *10* (11), 4335–4340. <https://doi.org/10.1021/nl101657v>.

- (35) Lavin-Lopez, P.; Sánchez-Silva, L.; Valverde, J.; Romero, A. CVD-Graphene Growth on Different Polycrystalline Transition Metals. *AIMS Mater. Sci.* **2017**, *4*, 194–208. <https://doi.org/10.3934/matensci.2017.1.194>.
- (36) He, R.; Chung, T.-F.; Delaney, C.; Keiser, C.; Jauregui, L. A.; Shand, P. M.; Chancey, C. C.; Wang, Y.; Bao, J.; Chen, Y. P. Observation of Low Energy Raman Modes in Twisted Bilayer Graphene. *Nano Lett.* **2013**, *13* (8), 3594–3601. <https://doi.org/10.1021/nl4013387>.
- (37) Prochazka, M. Basics of Raman Scattering (RS) Spectroscopy. In *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Bioanalytical, Biomolecular and Medical Applications*; Prochazka, M., Ed.; Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 7–19. https://doi.org/10.1007/978-3-319-23992-7_2.
- (38) Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. Chapter 1 - A Quick Overview of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. In *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Le Ru, E. C., Etchegoin, P. G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2009; pp 1–27. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52779-0.00007-6>.
- (39) Fleischmann, M.; Hendra, P. J.; McQuillan, A. J. Raman Spectra of Pyridine Adsorbed at a Silver Electrode. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163–166. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1).
- (40) Le Ru, E. C.; Etchegoin, P. G. Chapter 4 - SERS Enhancement Factors and Related Topics. In *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*; Le Ru, E. C., Etchegoin, P. G., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2009; pp 185–264. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52779-0.00010-6>.
- (41) Surface-Enhanced Raman Scattering. In *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Ltd, 2007; pp 73–106. <https://doi.org/10.1002/9780470035641.ch3>.
- (42) Brolo, A. G.; Irish, D. E.; Smith, B. D. Applications of Surface Enhanced Raman Scattering to the Study of Metal-Adsorbate Interactions. *J. Mol. Struct.* **1997**, *405* (1), 29–44. [https://doi.org/10.1016/S0022-2860\(96\)09426-4](https://doi.org/10.1016/S0022-2860(96)09426-4).
- (43) Chen, Z.; Dinh, H.; Miller, E. *Photoelectrochemical Water Splitting: Standards, Experimental Methods, and Protocols*; SpringerBriefs in Energy; Springer-Verlag: New York, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8298-7>.
- (44) Gray, J. L. The Physics of the Solar Cell. In *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*; John Wiley & Sons, Ltd, 2005; pp 61–112. <https://doi.org/10.1002/0470014008.ch3>.
- (45) Nobbs, J. H. Kubelka—Munk Theory and the Prediction of Reflectance. *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* **1985**, *15* (1), 66–75. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1985.tb03737.x>.
- (46) Tauc, J.; Menth, A.; Wood, D. L. Optical and Magnetic Investigations of the Localized States in Semiconducting Glasses. *Phys. Rev. Lett.* **1970**, *25* (11), 749–752. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.25.749>.
- (47) Souri, D.; Tahan, Z. E. A New Method for the Determination of Optical Band Gap and the Nature of Optical Transitions in Semiconductors. *Appl. Phys. B Lasers Opt.* **2015**, *119*, 273–279. <https://doi.org/10.1007/s00340-015-6053-9>.
- (48) Kirsch, A.; Murshed, M. M.; Schowalter, M.; Rosenauer, A.; Gesing, T. M. Nanoparticle Precursor into Polycrystalline Bi₂Fe₄O₉: An Evolutionary Investigation of Structural, Morphological, Optical, and Vibrational Properties. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (33), 18831–18840. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04773>.
- (49) Goldstein, J.; Newbury, D.; Joy, D.; Lyman, C.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawyer, L.; Michael, J. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis* ISBN: 0306472929; 2003; Vol. XIX. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-0215-9>.

- (50) Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Michael, J. R.; Ritchie, N. W. M.; Scott, J. H. J.; Joy, D. C. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4th ed.; Springer-Verlag: New York, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-1-4939-6676-9>.
- (51) Williams, D. B.; Carter, C. B. The Transmission Electron Microscope. In *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*; Williams, D. B., Carter, C. B., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2009; pp 3–22. https://doi.org/10.1007/978-0-387-76501-3_1.
- (52) Introduction. In *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Ltd, 2011; pp 1–12. <https://doi.org/10.1002/9781118162897.ch1>.
- (53) Derjaguin, B. V.; Churaev, N. V.; Muller, V. M. The Derjaguin—Landau—Verwey—Overbeek (DLVO) Theory of Stability of Lyophobic Colloids. In *Surface Forces*; Derjaguin, B. V., Churaev, N. V., Muller, V. M., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1987; pp 293–310. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-6639-4_8.
- (54) Everett, D. H. Chapter 9:How Are Colloidal Dispersions Destroyed? I Aggregation Processes. In *Basic Principles of Colloid Science*; 1988; pp 127–145. <https://doi.org/10.1039/9781847550200-00127>.
- (55) Chen, N.; Pan, Q. Versatile Fabrication of Ultralight Magnetic Foams and Application for Oil–Water Separation. *ACS Nano* **2013**, *7* (8), 6875–6883. <https://doi.org/10.1021/nn4020533>.
- (56) Cao, X.; Shi, Y.; Shi, W.; Lu, G.; Huang, X.; Yan, Q.; Zhang, Q.; Zhang, H. Preparation of Novel 3D Graphene Networks for Supercapacitor Applications. *Small* **2011**, *7* (22), 3163–3168. <https://doi.org/10.1002/smll.201100990>.
- (57) Li, N.; Chen, Z.; Ren, W.; Li, F.; Cheng, H.-M. Flexible Graphene-Based Lithium Ion Batteries with Ultrafast Charge and Discharge Rates. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109* (43), 17360–17365. <https://doi.org/10.1073/pnas.1210072109>.
- (58) Lee, S.; Hahm, M. G.; Vajtai, R.; Hashim, D. P.; Thurakitseree, T.; Chipara, A. C.; Ajayan, P. M.; Hafner, J. H. Utilizing 3D SERS Active Volumes in Aligned Carbon Nanotube Scaffold Substrates. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (38), 5261–5266. <https://doi.org/10.1002/adma.201200645>.
- (59) Malard, L. M.; Pimenta, M. A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Raman Spectroscopy in Graphene. *Phys. Rep.* **2009**, *473* (5), 51–87. <https://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.
- (60) Ling, X.; Xie, L.; Fang, Y.; Xu, H.; Zhang, H.; Kong, J.; Dresselhaus, M. S.; Zhang, J.; Liu, Z. Can Graphene Be Used as a Substrate for Raman Enhancement? *Nano Lett.* **2010**, *10* (2), 553–561. <https://doi.org/10.1021/nl903414x>.
- (61) Xu, W.; Mao, N.; Zhang, J. Graphene: A Platform for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Small Wein. Bergstr. Ger.* **2013**, *9* (8), 1206–1224. <https://doi.org/10.1002/smll.201203097>.
- (62) Lin, W.-H.; Lu, Y.-H.; Hsu, Y.-J. Au Nanoplates as Robust, Recyclable SERS Substrates for Ultrasensitive Chemical Sensing. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *418*, 87–94. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.11.082>.
- (63) Qiu, L.; Wang, W.; Zhang, A.; Zhang, N.; Lemma, T.; Ge, H.; Toppari, J. J.; Hytönen, V. P.; Wang, J. Core–Shell Nanorod Columnar Array Combined with Gold Nanoplate–Nanosphere Assemblies Enable Powerful In Situ SERS Detection of Bacteria. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (37), 24394–24403. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06674>.
- (64) Zhang, J.; He, L.; Chen, P.; Tian, C.; Wang, J.; Liu, B.; Jiang, C.; Zhang, Z. A Silica-Based SERS Chip for Rapid and Ultrasensitive Detection of Fluoride Ions Triggered by a Cyclic Boronate Ester Cleavage Reaction. *Nanoscale* **2017**, *9* (4), 1599–1606. <https://doi.org/10.1039/C6NR07545B>.
- (65) Dalfovo, M. C.; Lacconi, G. I.; Moreno, M.; Yappert, M. C.; Sumanasekera, G. U.; Salvarezza, R. C.; Ibañez, F. J. Synergy between Graphene and Au Nanoparticles

- (Heterojunction) towards Quenching, Improving Raman Signal, and UV Light Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (9), 6384–6391. <https://doi.org/10.1021/am405753t>.
- (66) Pérez, L. A.; Dalfovo, M. C.; Troiani, H.; Soldati, A. L.; Lacconi, G. I.; Ibañez, F. J. CVD Graphene Transferred with Au Nanoparticles: An Ideal Platform for TERS and SERS on a Single Triangular Nanoplate. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (15), 8315–8322. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12372>.
- (67) Chen, Z.; Berciaud, S.; Nuckolls, C.; Heinz, T. F.; Brus, L. E. Energy Transfer from Individual Semiconductor Nanocrystals to Graphene. *ACS Nano* **2010**, *4* (5), 2964–2968. <https://doi.org/10.1021/nn1005107>.
- (68) Wilcoxon, J. P.; Martin, J. E.; Parsapour, F.; Wiedenman, B.; Kelley, D. F. Photoluminescence from Nanosize Gold Clusters. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108* (21), 9137–9143. <https://doi.org/10.1063/1.476360>.
- (69) Sung, C.-M.; Tai, M.-F. Reactivities of Transition Metals with Carbon: Implications to the Mechanism of Diamond Synthesis under High Pressure. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **1997**, *15* (4), 237–256. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(97\)00003-6](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(97)00003-6).
- (70) Li, X.; Cai, W.; Colombo, L.; Ruoff, R. S. Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling. *Nano Lett.* **2009**, *9* (12), 4268–4272. <https://doi.org/10.1021/nl902515k>.
- (71) Takahashi, K.; Yamada, K.; Kato, H.; Hibino, H.; Homma, Y. In Situ Scanning Electron Microscopy of Graphene Growth on Polycrystalline Ni Substrate. *Surf. Sci.* **2012**, *606* (7), 728–732. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.12.009>.
- (72) Lu, C.-C.; Lin, Y.-C.; Liu, Z.; Yeh, C.-H.; Suenaga, K.; Chiu, P.-W. Twisting Bilayer Graphene Superlattices. *ACS Nano* **2013**, *7* (3), 2587–2594. <https://doi.org/10.1021/nn3059828>.
- (73) Carozo, V.; Almeida, C. M.; Ferreira, E. H. M.; Cançado, L. G.; Achete, C. A.; Jorio, A. Raman Signature of Graphene Superlattices. *Nano Lett.* **2011**, *11* (11), 4527–4534. <https://doi.org/10.1021/nl201370m>.
- (74) Kim, K.; Coh, S.; Tan, L. Z.; Regan, W.; Yuk, J. M.; Chatterjee, E.; Crommie, M. F.; Cohen, M. L.; Louie, S. G.; Zettl, A. Raman Spectroscopy Study of Rotated Double-Layer Graphene: Misorientation-Angle Dependence of Electronic Structure. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108* (24), 246103. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.246103>.
- (75) Ek Weis, J.; Costa, S. D.; Frank, O.; Bastl, Z.; Kalbac, M. Fluorination of Isotopically Labeled Turbostratic and Bernal Stacked Bilayer Graphene. *Chem. – Eur. J.* **2015**, *21* (3), 1081–1087. <https://doi.org/10.1002/chem.201404813>.
- (76) Ek Weis, J.; Costa, S.; Frank, O.; Fridrichová, M.; Vlčková, B.; Vejpravova, J.; Kalbac, M. SERS of Isotopically Labeled ¹²C/¹³C Graphene Bilayer–Gold Nanostructured Film Hybrids: Graphene Layer as Spacer and SERS Probe. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (21), 11680–11686. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b02585>.
- (77) Latil, S.; Meunier, V.; Henrard, L. Massless Fermions in Multilayer Graphitic Systems with Misoriented Layers: Ab Initio Calculations and Experimental Fingerprints. *Phys Rev B* **2007**, *76*. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.201402>.
- (78) Cao, Y.; Fatemi, V.; Fang, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kaxiras, E.; Jarillo-Herrero, P. Unconventional Superconductivity in Magic-Angle Graphene Superlattices. *Nature* **2018**. <https://doi.org/10.1038/nature26160>.
- (79) Lee, J.; Novoselov, K. S.; Shin, H. S. Interaction between Metal and Graphene: Dependence on the Layer Number of Graphene. *ACS Nano* **2011**, *5* (1), 608–612. <https://doi.org/10.1021/nn103004c>.
- (80) Voggu, R.; Das, B.; Rout, C. S.; Rao, C. N. R. Effects of Charge Transfer Interaction of Graphene with Electron Donor and Acceptor Molecules Examined Using Raman Spectroscopy and Cognate Techniques. *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20* (47), 472204. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/47/472204>.

- (81) Dong, X.; Fu, D.; Fang, W.; Shi, Y.; Chen, P.; Li, L.-J. Doping Single-Layer Graphene with Aromatic Molecules. *Small* **2009**, *5* (12), 1422–1426. <https://doi.org/10.1002/smll.200801711>.
- (82) Singh, A. K.; Iqbal, M. W.; Singh, V. K.; Iqbal, M. Z.; Lee, J. H.; Chun, S.-H.; Shin, K.; Eom, J. Molecular N-Doping of Chemical Vapor Deposition Grown Graphene. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (30), 15168–15174. <https://doi.org/10.1039/C2JM32716C>.
- (83) Alam, R.; Lightcap, I. V.; Karwacki, C. J.; Kamat, P. V. Sense and Shoot: Simultaneous Detection and Degradation of Low-Level Contaminants Using Graphene-Based Smart Material Assembly. *ACS Nano* **2014**, *8* (7), 7272–7278. <https://doi.org/10.1021/nn502336x>.
- (84) Zhao, H.; Jin, J.; Tian, W.; Li, R.; Yu, Z.; Song, W.; Cong, Q.; Zhao, B.; Ozaki, Y. Three-Dimensional Superhydrophobic Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrate for Sensitive Detection of Pollutants in Real Environments. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (8), 4330–4337. <https://doi.org/10.1039/C4TA06590E>.
- (85) Verlato, E.; He, W.; Amrane, A.; Barison, S.; Floner, D.; Fourcade, F.; Geneste, F.; Musiani, M.; Seraglia, R. Preparation of Silver-Modified Nickel Foams by Galvanic Displacement and Their Use as Cathodes for the Reductive Dechlorination of Herbicides. *ChemElectroChem* **2016**, *3* (12), 2084–2092. <https://doi.org/10.1002/celec.201600214>.
- (86) Gutiérrez, A.; Maboudian, R.; Carraro, C. Gold-Coated Silver Dendrites as SERS Substrates with an Improved Lifetime. *Langmuir* **2012**, *28* (51), 17846–17850. <https://doi.org/10.1021/la303421s>.
- (87) Gutiérrez, A.; Carraro, C.; Maboudian, R. Silver Dendrites from Galvanic Displacement on Commercial Aluminum Foil As an Effective SERS Substrate. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (5), 1476–1477. <https://doi.org/10.1021/ja909806t>.
- (88) Prasai, D.; Tuberquia, J. C.; Harl, R. R.; Jennings, G. K.; Bolotin, K. I. Graphene: Corrosion-Inhibiting Coating. *ACS Nano* **2012**, *6* (2), 1102–1108. <https://doi.org/10.1021/nn203507y>.
- (89) Usman, M.; Pan, L.; Sohail, A.; Mahmood, Z.; Cui, R. Fabrication of 3D Vertically Aligned Silver Nanoplates on Nickel Foam-Graphene Substrate by a Novel Electrodeposition with Sonication for Efficient Supercapacitors. *Chem. Eng. J.* **2017**, *311*, 359–366. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.11.105>.
- (90) Chen, Z.; Ren, W.; Gao, L.; Liu, B.; Pei, S.; Cheng, H.-M. Three-Dimensional Flexible and Conductive Interconnected Graphene Networks Grown by Chemical Vapour Deposition. *Nat. Mater.* **2011**, *10* (6), 424–428. <https://doi.org/10.1038/nmat3001>.
- (91) Reina, A.; Thiele, S.; Jia, X.; Bhaviripudi, S.; Dresselhaus, M. S.; Schaefer, J. A.; Kong, J. Growth of Large-Area Single- and Bi-Layer Graphene by Controlled Carbon Precipitation on Polycrystalline Ni Surfaces. *Nano Res.* **2009**, *2* (6), 509–516. <https://doi.org/10.1007/s12274-009-9059-y>.
- (92) Fink, J.; Kiely, C. J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J. Self-Organization of Nanosized Gold Particles. *Chem. Mater.* **1998**, *10* (3), 922–926. <https://doi.org/10.1021/cm970702w>.
- (93) Dalfovo, M. C.; Salvarezza, R. C.; Ibañez, F. J. Improved Vapor Selectivity and Stability of Localized Surface Plasmon Resonance with a Surfactant-Coated Au Nanoparticles Film. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (11), 4886–4892. <https://doi.org/10.1021/ac300491h>.
- (94) Yoon, T.; Kim, J.-H.; Choi, J. H.; Jung, D. Y.; Park, I.-J.; Choi, S.-Y.; Cho, N. S.; Lee, J.-I.; Kwon, Y.-D.; Cho, S.; Kim, T.-S. Healing Graphene Defects Using Selective Electrochemical Deposition: Toward Flexible and Stretchable Devices. *ACS Nano* **2016**, *10* (1), 1539–1545. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07098>.
- (95) Ambrosi, A.; Bonanni, A.; Sofer, Z.; Pumera, M. Large-Scale Quantification of CVD Graphene Surface Coverage. *Nanoscale* **2013**, *5* (6), 2379–2387. <https://doi.org/10.1039/C3NR33824J>.

- (96) Lavin-Lopez, M. P.; Valverde, J. L.; Ruiz-Enrique, M. I.; Sanchez-Silva, L.; Romero, A. Thickness Control of Graphene Deposited over Polycrystalline Nickel. *New J. Chem.* **2015**, *39* (6), 4414–4423. <https://doi.org/10.1039/C5NJ00073D>.
- (97) Tang, B.; Huang, G. H. and D. Diffusion and Adsorption of Precursor Gas in Foam Nickel Rod Substrate during CVD Process for Deposition of Graphene. *Madridge J. Anal. Sci. Instrum.* **2016**, *1* (1), 16–20. <https://doi.org/10.18689/mjai-1000104>.
- (98) Kozlova, J.; Niilisk, A.; Alles, H.; Sammelseg, V. Discontinuity and Misorientation of Graphene Grown on Nickel Foil: Effect of the Substrate Crystallographic Orientation. *Carbon* **2015**, *94* (Supplement C), 160–173. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.023>.
- (99) Niilisk, A.; Kozlova, J.; Alles, H.; Aarik, J.; Sammelseg, V. Raman Characterization of Stacking in Multi-Layer Graphene Grown on Ni. *Carbon* **2016**, *98*, 658–665. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.050>.
- (100) Yu, Y.; Li, Z.; Wang, W.; Guo, X.; Jiang, J.; Nan, H.; Ni, Z. Investigation of Multilayer Domains in Large-Scale CVD Monolayer Graphene by Optical Imaging. *J. Semicond.* **2017**, *38* (3), 033003. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/38/3/033003>.
- (101) Wang, Y.; Ni, Z.; Liu, L.; Liu, Y.; Cong, C.; Yu, T.; Wang, X.; Shen, D.; Shen, Z. Stacking-Dependent Optical Conductivity of Bilayer Graphene. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 4074–4080. <https://doi.org/10.1021/nn1004974>.
- (102) Pirruccio, G.; Martín Moreno, L.; Lozano, G.; Gómez Rivas, J. Coherent and Broadband Enhanced Optical Absorption in Graphene. *ACS Nano* **2013**, *7* (6), 4810–4817. <https://doi.org/10.1021/nn4012253>.
- (103) Cong, C.; Yu, T.; Saito, R.; Dresselhaus, G. F.; Dresselhaus, M. S. Second-Order Overtone and Combination Raman Modes of Graphene Layers in the Range of 1690–2150 Cm^{-1} . *ACS Nano* **2011**, *5* (3), 1600–1605. <https://doi.org/10.1021/nn200010m>.
- (104) Rao, R.; Podila, R.; Tsuchikawa, R.; Katoch, J.; Tishler, D.; Rao, A. M.; Ishigami, M. Effects of Layer Stacking on the Combination Raman Modes in Graphene. *ACS Nano* **2011**, *5* (3), 1594–1599. <https://doi.org/10.1021/nn1031017>.
- (105) Gupta, A. K.; Nisoli, C.; Lammert, P. E.; Crespi, V. H.; Eklund, P. C. Curvature-Induced D-Band Raman Scattering in Folded Graphene. *J. Phys. Condens. Matter Inst. Phys. J.* **2010**, *22* (33), 334205. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/33/334205>.
- (106) Barros, E. B.; Demir, N. S.; Souza Filho, A. G.; Mendes Filho, J.; Jorio, A.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Raman Spectroscopy of Graphitic Foams. *Phys. Rev. B* **2005**, *71* (16), 165422. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.165422>.
- (107) Naujok, R. R.; Duevel, R. V.; Corn, R. M. Fluorescence and Fourier Transform Surface-Enhanced Raman Scattering Measurements of Methylene Blue Adsorbed onto a Sulfur-Modified Gold Electrode. *Langmuir* **1993**, *9* (7), 1771–1774. <https://doi.org/10.1021/la00031a026>.
- (108) Kong, L.; Enders, A.; Rahman, T. S.; Dowben, P. A. Molecular Adsorption on Graphene. *J. Phys. Condens. Matter* **2014**, *26* (44), 443001. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/44/443001>.
- (109) Mahurin, S. M.; Surwade, S. P.; Crespo, M.; Dai, S. Probing the Interaction of Ionic Liquids with Graphene Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2016**, *47* (5), 585–590. <https://doi.org/10.1002/jrs.4858>.
- (110) Quiroz-Guzman, M.; Fagnant, D. P.; Chen, X.-Y.; Shi, C.; Brennecke, J. F.; Goff, G. S.; Runde, W. Synthesis and Characterization of the Thermodynamic and Electrochemical Properties of Tetra-Alkyl Phosphonium Oxalate Ionic Liquids. *RSC Adv.* **2014**, *4* (29), 14840–14846. <https://doi.org/10.1039/C4RA01467G>.
- (111) Sotolongo, A. C.; Messina, M. M.; Ibañez, F. J.; Wuilloud, R. G. Hybrid Ionic Liquid-3D Graphene-Ni Foam for on-Line Preconcentration and Separation of Hg Species in

- Water with Atomic Fluorescence Spectrometry Detection. *Talanta* **2020**, *210*, 120614. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120614>.
- (112) Durhuus, D.; Larsen, M. V.; Andryeuskii, A.; Malureanu, R.; Pizzocchero, F.; Bøggild, P.; Lavrinenko, A. V. Selective Electroless Silver Deposition on Graphene Edges. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (6), D213–D217. <https://doi.org/10.1149/2.0571506jes>.
- (113) Li, Z.; Zhang, P.; Wang, K.; Xu, Z.; Wei, J.; Fan, L.; Wu, D.; Zhu, H. Graphene Buffered Galvanic Synthesis of Graphene–Metal Hybrids. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (35), 13241–13246. <https://doi.org/10.1039/C1JM11695A>.
- (114) Matz, D. L.; Sojoudi, H.; Graham, S.; Pemberton, J. E. Signature Vibrational Bands for Defects in CVD Single-Layer Graphene by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6* (6), 964–969. <https://doi.org/10.1021/jz5027272>.
- (115) Zhou, H.; Qiu, C.; Yu, F.; Yang, H.; Chen, M.; Hu, L.; Sun, L. Thickness-Dependent Morphologies and Surface-Enhanced Raman Scattering of Ag Deposited on n-Layer Graphenes. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (23), 11348–11354. <https://doi.org/10.1021/jp112421q>.
- (116) Giovannetti, G.; Khomyakov, P. A.; Brocks, G.; Karpan, V. M.; van den Brink, J.; Kelly, P. J. Doping Graphene with Metal Contacts. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101* (2), 026803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.026803>.
- (117) Tripathi, A.; Emmons, E. D.; Fountain, A. W.; Guicheteau, J. A.; Moskovits, M.; Christesen, S. D. Critical Role of Adsorption Equilibria on the Determination of Surface-Enhanced Raman Enhancement. *ACS Nano* **2015**, *9* (1), 584–593. <https://doi.org/10.1021/nn5058936>.
- (118) Le Ru, E. C.; Blackie, E.; Meyer, M.; Etchegoin, P. G. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (37), 13794–13803. <https://doi.org/10.1021/jp0687908>.
- (119) Duan, D. L.; Zhang, R. L.; Ding, X. J.; Li, S. Calculation of Specific Surface Area of Foam Metals Using Dodecahedron Model. *Mater. Sci. Technol.* **2006**, *22* (11), 1364–1367. <https://doi.org/10.1179/174328406X111138>.
- (120) Xu, W.; Ling, X.; Xiao, J.; Dresselhaus, M. S.; Kong, J.; Xu, H.; Liu, Z.; Zhang, J. Surface Enhanced Raman Spectroscopy on a Flat Graphene Surface. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109* (24), 9281–9286. <https://doi.org/10.1073/pnas.1205478109>.
- (121) Guo, Q.; Zhang, Y.; Zhang, H.-S.; Liu, Y.; Zhao, Y.-J.; Qiu, J.; Dong, G. 3D Foam Strutted Graphene Carbon Nitride with Highly Stable Optoelectronic Properties. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (42), 1703711. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703711>.
- (122) Bonaccorso, F.; Sun, Z.; Hasan, T.; Ferrari, A. C. Graphene Photonics and Optoelectronics. *Nat. Photonics* **2010**, *4* (9), 611–622. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.186>.
- (123) Chang, Y.; Li, J.; Wang, B.; Luo, H.; He, H.; Song, Q.; Zhi, L. Synthesis of 3D Nitrogen-Doped Graphene/Fe₃O₄ by a Metal Ion Induced Self-Assembly Process for High-Performance Li-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (46), 14658–14665. <https://doi.org/10.1039/C3TA13370B>.
- (124) 3D Graphene–Cobalt Oxide Electrode for High-Performance Supercapacitor and Enzymeless Glucose Detection | ACS Nano <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nn300097q> (accessed Oct 31, 2019).
- (125) Yue, H. Y.; Huang, S.; Chang, J.; Heo, C.; Yao, F.; Adhikari, S.; Gunes, F.; Liu, L. C.; Lee, T. H.; Oh, E. S.; Li, B.; Zhang, J. J.; Huy, T. Q.; Luan, N. V.; Lee, Y. H. ZnO Nanowire Arrays on 3D Hierarchical Graphene Foam: Biomarker Detection of Parkinson’s Disease. *ACS Nano* **2014**, *8* (2), 1639–1646. <https://doi.org/10.1021/nn405961p>.
- (126) Dong, X.; Wang, X.; Wang, L.; Song, H.; Zhang, H.; Huang, W.; Chen, P. 3D Graphene Foam as a Monolithic and Macroporous Carbon Electrode for Electrochemical Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (6), 3129–3133. <https://doi.org/10.1021/am300459m>.

- (127) Cai, R.; Wu, J.; Sun, L.; Liu, Y.; Fang, T.; Zhu, S.; Li, S.; Wang, Y.; Guo, L.; Zhao, C.; Wei, A. 3D Graphene/ZnO Composite with Enhanced Photocatalytic Activity. *Mater. Des.* **2016**, *90*, 839–844. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.020>.
- (128) Ananthanarayanan, A.; Wang, X.; Routh, P.; Sana, B.; Lim, S.; Kim, D.-H.; Lim, K.-H.; Li, J.; Chen, P. Facile Synthesis of Graphene Quantum Dots from 3D Graphene and Their Application for Fe³⁺ Sensing. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (20), 3021–3026. <https://doi.org/10.1002/adfm.201303441>.
- (129) Messina, M. M.; Picone, A. L.; dos Santos Claro, P. C.; Ruiz, R.; Saccone, F. D.; Romano, R. M.; Ibañez, F. J. Graphene Grown on Ni Foam: Molecular Sensing, Graphene-Enhanced Raman Scattering, and Galvanic Exchange for Surface-Enhanced Raman Scattering Applications. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (16), 9152–9161. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12021>.
- (130) Williams, G.; Seger, B.; Kamat, P. V. TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. *ACS Nano* **2008**, *2* (7), 1487–1491. <https://doi.org/10.1021/nn800251f>.
- (131) Díez-Betriu, X.; Mompeán, F. J.; Munuera, C.; Rubio-Zuazo, J.; Menéndez, R.; Castro, G. R.; de Andrés, A. Graphene-Oxide Stacking and Defects in Few-Layer Films: Impact of Thermal and Chemical Reduction. *Carbon* **2014**, *80*, 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.08.016>.
- (132) Park, J.; Jin, T.; Liu, C.; Li, G.; Yan, M. Three-Dimensional Graphene–TiO₂ Nanocomposite Photocatalyst Synthesized by Covalent Attachment. *ACS Omega* **2016**, *1* (3), 351–356. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00113>.
- (133) Liu, J.; Lu, R.; Xu, G.; Wu, J.; Thapa, P.; Moore, D. Development of a Seedless Floating Growth Process in Solution for Synthesis of Crystalline ZnO Micro/Nanowire Arrays on Graphene: Towards High-Performance Nanohybrid Ultraviolet Photodetectors. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23* (39), 4941–4948. <https://doi.org/10.1002/adfm.201300468>.
- (134) Banhart, F.; Kotakoski, J.; Krasheninnikov, A. V. Structural Defects in Graphene. *ACS Nano* **2011**, *5* (1), 26–41. <https://doi.org/10.1021/nn102598m>.
- (135) Honda, M.; Okumura, R.; Ichikawa, Y. Direct Growth of Densely Aligned ZnO Nanorods on Graphene. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2016**, *55* (8), 080301. <https://doi.org/10.7567/JJAP.55.080301>.
- (136) Dang, V. Q.; Trung, T. Q.; Kim, D.-I.; Duy, L. T.; Hwang, B.-U.; Lee, D.-W.; Kim, B.-Y.; Toan, L. D.; Lee, N.-E. Ultrahigh Responsivity in Graphene–ZnO Nanorod Hybrid UV Photodetector. *Small* **2015**, *11* (25), 3054–3065. <https://doi.org/10.1002/smll.201403625>.
- (137) Gao, X.; Li, X.; Yu, W. Flowerlike ZnO Nanostructures via Hexamethylenetetramine-Assisted Thermolysis of Zinc–Ethylenediamine Complex. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (3), 1155–1161. <https://doi.org/10.1021/jp046267s>.
- (138) Dong, X.; Cao, Y.; Wang, J.; B. Chan-Park, M.; Wang, L.; Huang, W.; Chen, P. Hybrid Structure of Zinc Oxide Nanorods and Three Dimensional Graphene Foam for Supercapacitor and Electrochemical Sensor Applications. *RSC Adv.* **2012**, *2* (10), 4364–4369. <https://doi.org/10.1039/C2RA01295B>.
- (139) Xu, J.; Cui, Y.; Han, Y.; Hao, M.; Zhang, X. ZnO–Graphene Composites with High Photocatalytic Activities under Visible Light. *RSC Adv.* **2016**, *6* (99), 96778–96784. <https://doi.org/10.1039/C6RA19622E>.
- (140) Tang, B.; Chen, H.; Peng, H.; Wang, Z.; Huang, W. Graphene Modified TiO₂ Composite Photocatalysts: Mechanism, Progress and Perspective. *Nanomaterials* **2018**, *8* (2), 105. <https://doi.org/10.3390/nano8020105>.
- (141) Yang, J.; Liu, X.; Yang, L.; Wang, Y.; Zhang, Y.; Lang, J.; Gao, M.; Feng, B. Effect of Annealing Temperature on the Structure and Optical Properties of ZnO Nanoparticles. *J. Alloys Compd.* **2009**, *477*, 632–635. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.135>.

- (142) Aljawfi, R. N.; Alam, M. J.; Rahman, F.; Ahmad, S.; Shahee, A.; Kumar, S. Impact of Annealing on the Structural and Optical Properties of ZnO Nanoparticles and Tracing the Formation of Clusters via DFT Calculation. *Arab. J. Chem.* **2020**, *13* (1), 2207–2218. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.006>.
- (143) Nan, H. Y.; Ni, Z. H.; Wang, J.; Zafar, Z.; Shi, Z. X.; Wang, Y. Y. The Thermal Stability of Graphene in Air Investigated by Raman Spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **2013**, *44* (7), 1018–1021. <https://doi.org/10.1002/jrs.4312>.
- (144) Kim, M.; Safron, N. S.; Huang, C.; Arnold, M. S.; Gopalan, P. Light-Driven Reversible Modulation of Doping in Graphene. *Nano Lett.* **2012**, *12* (1), 182–187. <https://doi.org/10.1021/nl2032734>.
- (145) Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H. J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W. A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (40), 12736–12737. <https://doi.org/10.1021/ja040082h>.
- (146) Sun, Y.-P.; Zhou, B.; Lin, Y.; Wang, W.; Fernando, K. A. S.; Pathak, P.; Mezziani, M. J.; Harruff, B. A.; Wang, X.; Wang, H.; Luo, P. G.; Yang, H.; Kose, M. E.; Chen, B.; Veca, L. M.; Xie, S.-Y. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (24), 7756–7757. <https://doi.org/10.1021/ja062677d>.
- (147) Yan, F.; Sun, Z.; Zhang, H.; Sun, X.; Jiang, Y.; Bai, Z. The Fluorescence Mechanism of Carbon Dots, and Methods for Tuning Their Emission Color: A Review. *Mikrochim. Acta* **2019**, *186* (8), 583. <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3688-y>.
- (148) Xiao, L.; Sun, H. Novel Properties and Applications of Carbon Nano-Dots. *Nanoscale Horiz.* **2018**, *3*. <https://doi.org/10.1039/C8NH00106E>.
- (149) Wang, Y.; Hu, A. Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (34), 6921–6939. <https://doi.org/10.1039/C4TC00988F>.
- (150) Jelinek, R. *Carbon Quantum Dots: Synthesis, Properties and Applications*; Carbon Nanostructures; Springer International Publishing, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-43911-2>.
- (151) Baker, S. N.; Baker, G. A. Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (38), 6726–6744. <https://doi.org/10.1002/anie.200906623>.
- (152) Li, H.; Kang, Z.; Liu, Y.; Lee, S.-T. Carbon Nanodots: Synthesis, Properties and Applications. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22* (46), 24230–24253. <https://doi.org/10.1039/C2JM34690G>.
- (153) Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Shao, J.; Zhang, J.; Yang, B. The Photoluminescence Mechanism in Carbon Dots (Graphene Quantum Dots, Carbon Nanodots, and Polymer Dots): Current State and Future Perspective. *Nano Res.* **2015**, *8* (2), 355–381. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0644-3>.
- (154) Zhu, S.; Meng, Q.; Wang, L.; Zhang, J.; Song, Y.; Jin, H.; Zhang, K.; Sun, H.; Wang, H.; Yang, B. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52* (14), 3953–3957. <https://doi.org/10.1002/anie.201300519>.
- (155) Sumanth Kumar, D.; Jai Kumar, B.; Mahesh, H. M. Chapter 3 - Quantum Nanostructures (QDs): An Overview. In *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*; Mohan Bhagyaraj, S., Oluwafemi, O. S., Kalarikkal, N., Thomas, S., Eds.; Micro and Nano Technologies; Woodhead Publishing, 2018; pp 59–88. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00003-8>.
- (156) Brus, L. Electronic Wave Functions in Semiconductor Clusters: Experiment and Theory. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90* (12), 2555–2560. <https://doi.org/10.1021/j100403a003>.
- (157) Bawendi, M.; Steigerwald, M.; Brus, L. The Quantum Mechanics of Larger Semiconductor Clusters (“Quantum Dots”). *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**, *41*, 477–496. <https://doi.org/10.1146/annurev.pc.41.100190.002401>.

- (158) Zhu, S.; Shao, J.; Song, Y.; Zhao, X.; Du, J.; Wang, L.; Wang, H.; Zhang, K.; Zhang, J.; Yang, B. Investigating the Surface State of Graphene Quantum Dots. *Nanoscale* **2015**, *7* (17), 7927–7933. <https://doi.org/10.1039/C5NR01178G>.
- (159) Fong, J. F. Y.; Ng, Y. H.; Ng, S. M. Chapter 7 - Carbon Dots as a New Class of Light Emitters for Biomedical Diagnostics and Therapeutic Applications. In *Fullerens, Graphenes and Nanotubes*; Grumezescu, A. M., Ed.; William Andrew Publishing, 2018; pp 227–295. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813691-1.00007-5>.
- (160) Zhou, X.; Zhao, G.; Tan, X.; Qian, X.; Zhang, T.; Gui, J.; Yang, L.; Xie, X. Nitrogen-Doped Carbon Dots with High Quantum Yield for Colorimetric and Fluorometric Detection of Ferric Ions and in a Fluorescent Ink. *Microchim. Acta* **2019**, *186* (2), 67. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-3176-9>.
- (161) Chu, kuan wu; Lee, S.; Chang, C.-J.; Liu, L. Recent Progress of Carbon Dot Precursors and Photocatalysis Applications. *Polymers* **2019**, *11*, 689. <https://doi.org/10.3390/polym11040689>.
- (162) Kim, H.; Hwang, T. Effect of Titanium Isopropoxide Addition in Low-Temperature Cured TiO₂ Photoanode for a Flexible DSSC. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *72* (1), 67–73. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3427-0>.
- (163) Violi, I. L.; Perez, M. D.; Fuertes, M. C.; Soler-Illia, G. J. A. A. Highly Ordered, Accessible and Nanocrystalline Mesoporous TiO₂ Thin Films on Transparent Conductive Substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, *4* (8), 4320–4330. <https://doi.org/10.1021/am300990p>.
- (164) Luitel, T.; Zamborini, F. P. Covalent Modification of Photoanodes for Stable Dye-Sensitized Solar Cells. *Langmuir* **2013**, *29* (44), 13582–13594. <https://doi.org/10.1021/la402256v>.
- (165) Song, Y.; Zhu, S.; Zhang, S.; Fu, Y.; Wang, L.; Zhao, X.; Yang, B. Investigation from Chemical Structure to Photoluminescent Mechanism: A Type of Carbon Dots from the Pyrolysis of Citric Acid and an Amine. *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3* (23), 5976–5984. <https://doi.org/10.1039/C5TC00813A>.
- (166) Wang, H.; Sun, P.; Cong, S.; Wu, J.; Gao, L.; Wang, Y.; Dai, X.; Yi, Q.; Zou, G. Nitrogen-Doped Carbon Dots for “Green” Quantum Dot Solar Cells. *Nanoscale Res. Lett.* **2016**, *11* (1), 27. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1231-1>.
- (167) Schneider, J.; Reckmeier, C. J.; Xiong, Y.; von Seckendorff, M.; Suscha, A. S.; Kasák, P.; Rogach, A. L. Molecular Fluorescence in Citric Acid-Based Carbon Dots. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (3), 2014–2022. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12519>.
- (168) Krysmann, M. J.; Kellarakis, A.; Dallas, P.; Giannelis, E. P. Formation Mechanism of Carbogenic Nanoparticles with Dual Photoluminescence Emission. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (2), 747–750. <https://doi.org/10.1021/ja204661r>.
- (169) Liu, M.; Xu, Y.; Niu, F.; Gooding, J. J.; Liu, J. Carbon Quantum Dots Directly Generated from Electrochemical Oxidation of Graphite Electrodes in Alkaline Alcohols and the Applications for Specific Ferric Ion Detection and Cell Imaging. *Analyst* **2016**, *141* (9), 2657–2664. <https://doi.org/10.1039/C5AN02231B>.
- (170) Li, H.; He, X.; Kang, Z.; Huang, H.; Liu, Y.; Liu, J.; Lian, S.; Tsang, C. H. A.; Yang, X.; Lee, S.-T. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (26), 4430–4434. <https://doi.org/10.1002/anie.200906154>.
- (171) Devi, N. R.; Kumar, T. H. V.; Sundramoorthy, A. K. Electrochemically Exfoliated Carbon Quantum Dots Modified Electrodes for Detection of Dopamine Neurotransmitter. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (12), G3112. <https://doi.org/10.1149/2.0191812jes>.
- (172) Fu, Y.; Gao, G.; Zhi, J. Electrochemical Synthesis of Multicolor Fluorescent N-Doped Graphene Quantum Dots as a Ferric Ion Sensor and Their Application in Bioimaging. *J. Mater. Chem. B* **2019**, *7* (9), 1494–1502. <https://doi.org/10.1039/C8TB03103G>.

- (173) Sharma, A.; Gadly, T.; Neogy, S.; Ghosh, S. K.; Kumbhakar, M. Molecular Origin and Self-Assembly of Fluorescent Carbon Nanodots in Polar Solvents. *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8* (5), 1044–1052. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.7b00170>.
- (174) Yen, Y.-C.; Lin, C.-C.; Chen, P.-Y.; Ko, W.-Y.; Tien, T.-R.; Lin, K.-J. Green Synthesis of Carbon Quantum Dots Embedded onto Titanium Dioxide Nanowires for Enhancing Photocurrent. *R. Soc. Open Sci.* **2017**, *4* (5). <https://doi.org/10.1098/rsos.161051>.
- (175) Pan, D.; Jiao, J.; Li, Z.; Guo, Y.; Feng, C.; Liu, Y.; Wang, L.; Wu, M. Efficient Separation of Electron–Hole Pairs in Graphene Quantum Dots by TiO₂ Heterojunctions for Dye Degradation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3* (10), 2405–2413. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00771>.
- (176) Xie, S.; Su, H.; Wei, W.; Li, M.; Tong, Y.; Mao, Z. Remarkable Photoelectrochemical Performance of Carbon Dots Sensitized TiO₂ under Visible Light Irradiation. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (39), 16365–16368. <https://doi.org/10.1039/C4TA03203A>.
- (177) Sang, L.; Lin, J.; Zhao, Y. Preparation of Carbon Dots/TiO₂ Electrodes and Their Photoelectrochemical Activities for Water Splitting. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42* (17), 12122–12132. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.228>.
- (178) O'Regan, B.; Grätzel, M. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. *Nature* **1991**, *353* (6346), 737–740. <https://doi.org/10.1038/353737a0>.
- (179) Carolan, D.; Rocks, C.; Padmanaban, D. B.; Maguire, P.; Svrcek, V.; Mariotti, D. Environmentally Friendly Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots for next Generation Solar Cells. *Sustain. Energy Fuels* **2017**, *1* (7), 1611–1619. <https://doi.org/10.1039/C7SE00158D>.
- (180) Wang, S.; Cole, I. S.; Li, Q. Quantum-Confined Bandgap Narrowing of TiO₂ Nanoparticles by Graphene Quantum Dots for Visible-Light-Driven Applications. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (59), 9208–9211. <https://doi.org/10.1039/C6CC03302D>.
- (181) Galoppini, E. Linkers for Anchoring Sensitizers to Semiconductor Nanoparticles. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (13), 1283–1297. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.03.016>.
- (182) Yoon, H.; Lee, K.; Kim, H.; Park, M.; Novak, T. G.; Hyun, G.; Jeong, M. S.; Jeon, S. Highly Efficient UV–Visible Photocatalyst from Monolithic 3D Titania/Graphene Quantum Dot Heterostructure Linked by Aminosilane. *Adv. Sustain. Syst.* **2019**, *3* (11), 1900084. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900084>.