



UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

---



**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**COMPARACIÓN DE LA FOTOLUMINISCENCIA DE POLVOS Y  
PELÍCULAS DE GRAFENO DECORADOS CON EUROPIO.**

**TESIS PRESENTADA POR:**

**VERÓNICA JANETTE CEDEÑO GARCIDUEÑAS**

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**DOCTORA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**ASESOR**

**Dr. J. RICARDO RANGEL SEGURA**

**MORELIA, MICHOACÁN SEPTIEMBRE 2017.**

## RESUMEN

### COMPARACIÓN DE LA FOTOLUMINISCENCIA DE POLVOS Y PELÍCULAS DE GRAFENO DECORADOS CON EUROPIO.

Por

Verónica Janette Cedeño Garcidueñas

Septiembre 2017

Doctora en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Ricardo Rangel Segura

La presente tesis resume los resultados acerca de la producción de óxido de grafeno en forma de polvo y de grafeno en forma de película, elaborado mediante la técnica de depósito químico en fase vapor (CVD, por sus siglas en inglés). Sobre ambas superficies se depositó óxido de europio con el propósito promover el efecto de fotoluminiscencia.

En el primer caso, se llevó a cabo la distribución del polvo óxido de grafeno (OG) con óxido de europio III ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), mediante el uso del surfactante Dodecil Sulfato de Sodio (SDS). Con el cual, se logró exitosamente la dispersión del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (con estructura cúbica), sobre la superficie del OG. Así mismo, se estableció una técnica sencilla y rápida la cual emplea el calentamiento mediante el uso de microondas, sin causar una elevada densidad de defectos, densidad calculada a través de los resultados obtenidos de la técnica Raman, el OG decorado con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  presenta una baja densidad de defectos. Este resultado permite inferir que el grafeno preserva su configuración  $\text{sp}^2$ , la cual es responsable de las propiedades ópticas altamente deseables y demandadas en dispositivos optoelectrónicos. Por otro lado, se determinó que existe la formación de estructuras de carbono semicilíndricas y con la forma denominada como cebolla (onion-like) decoradas con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , lo cual podría contribuir con la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía y super capacitores electroquímicos que en un futuro

desplazaran las pilas recargables. Sin embargo, en este trabajo, gracias a la formación de estas estructuras generadas y al  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  presente en las mismas, se observa la emisión de fotoluminiscencia en el intervalo de energía que corresponde al rojo.

En la segunda parte del trabajo, se realizó el diseño y montaje del sistema CVD (depósito químico en fase vapor); en el cual se hicieron depósitos de películas de grafeno de alta calidad conformadas por una sola capa. Característica que permite tener una alta movilidad de electrones, flexibilidad y transparencia, propiedades requeridas que permitirán la sustitución de los materiales que actualmente son utilizados en pantallas táctiles, celdas solares y transistores. Posteriormente, la película de grafeno fue decorada exitosamente con óxido de europio III, utilizando la técnica de erosión iónica (*R.F. Sputtering*). El proceso se realizó con dos periodos de tiempo 30 y 60 minutos. Obteniéndose para ambos casos una distribución homogénea del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , de acuerdo con las imágenes obtenidas de microscopía de barrido (MEB). Además se obtuvo una baja densidad de defectos en la configuración  $\text{sp}^2$  de la película de grafeno decorada por 30 minutos, que repercute en la intensidad de fotoluminiscencia de la película, acentuando las señales localizadas en 689 y 715 nm; las cuales corresponden a transiciones reportadas donde existe luminiscencia de  $\text{Eu}^{3+}$ . Así mismo, la película decorada por 60 minutos, presenta una elevada densidad de defectos en su configuración  $\text{sp}^2$ , pero destacando una mayor definición de sus picos y acompañada de la aparición de una señal ubicada en el valor de 736 nm; la cual es una transición característica del  $\text{Eu}^{3+}$ .

Palabras Clave: Polvo oxido de grafeno, pelicula grafeno, oxido de europio, surfactante, deposito uimico en fase vapor.

# **ABSTRACT**

## **PHOTOLUMINESCENCE COMPARISON OF POWDERS AND FILMS OF GRAPHENE DECORATED WITH EUROPIUM.**

Por

Verónica Janette Cedeño Garcidueñas

Septiembre 2017

Doctora en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Ricardo Rangel Segura

The present thesis summarizes the results concerning the production of graphene oxide as a powder and also, the fabrication of graphene as thin film, achieved by means of the chemical vapor deposition technique (CVD). On both surfaces was deposited europium oxide with the purpose of producing luminescent surfaces.

Firstly, the procedure concerning the graphene oxide powder (OG) decorated with europium oxide III, was achieved by using Sodium Dodecyl Sulfate (SDS) surfactant. With the use of these surfactant the inclusion of cubic europium oxide III ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) on OG surface was successfully achieved.

It was established a simple and fast technique, through the use of microwave heating. Accordingly to the defects density calculated using the data obtained through the Raman technique, the OG decorated with  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  presents a low density of defects, which means that graphene preserves its  $\text{sp}^2$  configuration, responsible for highly desirable and required optical properties in optoelectronic devices. On the other hand, it has the conformation of hemi-cylindrical and onion-like carbon structures decorated with  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , which could contribute to the manufacture of energy storage devices and electrochemical super capacitors. However, in this work, thanks to the formation of these shaped structures and the  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  present in them, their emission of photoluminescence in the red light range is observed.

In the second part of the work, the design and assembly of the CVD system (chemical vapor deposition) was carried out. On that system were achieved high-

quality deposits of graphene films formed by a single layer, that allows high mobility of electrons, flexibility and transparency, required properties, and which will allow to replace materials that are currently used in touch screens, solar cells and transistors. Later, the graphene film was successfully decorated with europium oxide III, using the ion erosion technique (R.F. Sputtering). The process was performed with two time periods of 30 and 60 minutes. Obtaining for both cases a homogeneous distribution of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , according to the SEM images. In addition, a low defect density was obtained in the  $\text{sp}^2$  configuration of the decorated graphene film for 30 minutes, which has an effect on the photoluminescence intensity of the film, accentuating the peaks located at 689 and 715 nm, the range of transitions observed luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ . Also, the 60 minute decorated film has a high density of defects in its  $\text{sp}^2$  configuration, but a greater definition of its peaks and the increase of the signal corresponding to 736 nm, which is a characteristic transition of  $\text{Eu}^{3+}$ .

## **DEDICATORIA**

***A mi esposo y mi hijo, Tarsicio y Tarsicio Jr.***

Por ser el impulso de mi vida, dándole alegría y felicidad.

***A mis padres, Miguel y Aurora***

Su apoyo incondicional

***A mis hermanos y sobrina, Aurora, Miguel, Ana Lilia, Andrea***

Gracias por su consejo y compañía.

***A mis suegros, Tarsicio y Cirenía***

Por su apoyo entrañable

***A mi asesor, Dr. Ricardo Rangel***

Por su paciencia, dedicación y consejos

***A mis amigos, Miriam, José Luis, Erick y Karla***

Gracias por su amistad y por participar en este trayecto de mi formación.

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

A la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por la formación recibida en el Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química.

Al CONACYT por la beca otorgada para poder realizar los estudios de D Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química.

A la BECA-MIXTA CONACYT, por la ayuda económica para realizar estancia de Investigación en la UNIVERSIDAD DE SONORA con el fin de llevar a cabo el depósito de películas de grafeno.

A la Universidad de Sonora, en especial al Dr. Rafael García Gutiérrez, Dr. Antonio Ramos, M.C. Jorge Arturo Gutiérrez y M.C. Pablo Tirado, por el apoyo en las estancias de investigación realizadas.

Al CNYN-UNAM Ensenada, Dr. Donald Homero Galván y Dr. Oscar Edel Contreras López, por su apoyo para poder realizar una estancia de investigación, así como la caracterización de fotoluminiscencia de las películas.

Al CINVESTAV – IPN Unidad Mérida para la realización de estancias de trabajo y la caracterización de los materiales estudiados en este trabajo.

En especial al Ing. Wilian Javier Cauich Ruiz, M.C. Dora A. Huerta, M.C. Daniel Aguilar, José Bante Guerra, Beatriz Heredia por su apoyo y consejos para realizar las caracterizaciones de los materiales sintetizados para poder desarrollar la presente tesis.

Al CINVESTAV – IPN Unidad Mérida, en especial a la Dra. Patricia Quintana, Dr. Juan José Alvarado Gil y al Dr. José Pascual Bartolo Pérez por el apoyo para poder realizar la estancia de investigación en esa prestigiada institución.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, en especial al Dr. Manuel García Méndez por su apoyo en el uso del equipo R.F. Sputtering.

Al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH, en especial al Ing. Antonio Rodríguez, Ing. Sayil López e Ing. Francisco Solorio por sus consejos para poder realizar las caracterizaciones de MEB y MET.

A la Facultad de Ingeniería Química de la UMSNH, en especial a la M.C. Laura García con su apoyo en el uso del reactor de microondas.

Al Dr. Ricardo Rangel por su apoyo, enseñanza y consejo durante este proceso de aprendizaje y en la elaboración de este trabajo de investigación.

Al comité revisor: Dr. Horacio González Rodríguez, Dra. María del Carmen Chávez Parga, Dr. Pascual Bartolo Pérez y al Dr. Jaime Espino Valencia por las aportaciones hechas durante la elaboración de la presente tesis.



## ÍNDICE GENERAL

|                                                                               |    |
|-------------------------------------------------------------------------------|----|
| RESUMEN .....                                                                 | 2  |
| ABSTRACT .....                                                                | 4  |
| DEDICATORIA.....                                                              | 6  |
| AGRADECIMIENTOS .....                                                         | 7  |
| ÍNDICE GENERAL .....                                                          | 9  |
| ÍNDICE DE FIGURAS .....                                                       | 12 |
| ÍNDICE DE TABLAS .....                                                        | 14 |
| NOMENCLATURA .....                                                            | 15 |
| 1. INTRODUCCIÓN.....                                                          | 16 |
| 1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA. ....                                         | 19 |
| 1.2. OBJETIVO GENERAL. ....                                                   | 20 |
| 1.3. OBJETIVOS PARTICULARES.....                                              | 20 |
| 1.4 JUSTIFICACIÓN .....                                                       | 21 |
| 1.5 HIPÓTESIS.....                                                            | 21 |
| 2. MARCO TEÓRICO .....                                                        | 22 |
| 2.1. APLICACIONES.....                                                        | 23 |
| 2.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN.....                                                | 26 |
| 2.2.1. A PARTIR DE GRAFITO. ....                                              | 27 |
| 2.2.1.1. EXFOLIACIÓN QUÍMICA, MICROMECAÁNICA Y DESCOMPOSICIÓN<br>TÉRMICA..... | 27 |
| 2.2.2. NO PROVENIENTE DEL GRAFITO.....                                        | 29 |
| 2.3. FOTOLUMINISCENCIA DEL GRAFENO.....                                       | 30 |
| 3. ESTADO DEL ARTE.....                                                       | 34 |
| 4. METODOLOGÍA.....                                                           | 35 |

|        |                                                                                                                    |    |
|--------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.   | SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO.....                                                                                  | 36 |
| 4.1.1. | MÉTODO DE HUMMERS .....                                                                                            | 36 |
| 4.1.2. | DECORACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO. ....                                                                              | 37 |
| 4.2.   | PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE VAPOR (CVD, POR SUS SIGLAS EN INGLÉS)..... | 39 |
| 4.2.1. | LIMPIEZA DE SUSTRATOS.....                                                                                         | 39 |
| 4.2.2. | DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE GRAFENO.....                                                                              | 39 |
| 4.2.3. | DECORACIÓN DE PELÍCULAS DE GRAFENO CON EUROPIO.....                                                                | 40 |
| 4.2.4. | CARACTERIZACIÓN.....                                                                                               | 41 |
| 5.     | RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....                                                                                        | 43 |
| 5.1    | ÓXIDO DE GRAFENO DECORADO CON EUROPIO Y EL USO DEL SURFACTANTE SDS. ....                                           | 43 |
| 5.1.1  | MICROSCOPIÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....                                                                           | 43 |
| 5.1.2  | MICROSCOPIÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET). ....                                                                | 44 |
| 5.1.3. | ESPECTROSCOPIÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X .....                                                                   | 48 |
| 5.1.4. | INFRARROJO.....                                                                                                    | 51 |
| 5.1.5. | ESPECTROSCOPIÍA RAMAN.....                                                                                         | 52 |
| 5.1.6. | FOTOLUMINISCENCIA.....                                                                                             | 55 |
| 5.2    | DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE GRAFENO. ....                                                                             | 56 |
| 5.2.1. | MICROSCOPIÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.....                                                                           | 56 |
| 5.2.2. | ESPECTROSCOPIÍA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X. ....                                                                   | 59 |
| 5.2.3. | ESPECTROSCOPIÍA RAMAN.....                                                                                         | 63 |
| 5.2.4. | FOTOLUMINISCENCIA.....                                                                                             | 66 |
| 6.     | DISCUSIÓN.....                                                                                                     | 71 |
| 7.     | CONCLUSIONES.....                                                                                                  | 76 |
| 8.     | RECOMENDACIONES.....                                                                                               | 78 |
| 9.     | LOGROS OBTENIDOS MEDIANTE ESTE PROYECTO DE TESIS. ....                                                             | 78 |

|                                                            |     |
|------------------------------------------------------------|-----|
| 10. BIBLIOGRAFÍA.....                                      | 99  |
| 11. APÉNDICES.....                                         | 105 |
| APÉNDICE A .....                                           | 105 |
| A1. CARTA CRISTALOGRAFICA PDFWIN DEL ÓXIDO DE EUROPIO..... | 105 |
| APÉNDICE B .....                                           | 106 |
| B1. ESPECTRO RAMAN DEL ÓXIDO DE GRAFENO.....               | 106 |
| B2. ESPECTRO RAMAN DE PELÍCULA DE GRRAFENO. ....           | 107 |
| APÉNDICE C .....                                           | 108 |
| C1. ESPECTRO DE FOTOLUMINISCENCIA DEL ÓXIDO DE GRAFENO..   | 108 |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 1.</b> Estructuras alotrópicas comunes del grafito (Zhang et al., 2017).....                                                                                               | 17 |
| <b>Figura 2.</b> Dispersión electrónica lineal en el grafeno (Neto, 2009). ....                                                                                                      | 23 |
| <b>Figura 3.</b> Aplicaciones del grafeno. ....                                                                                                                                      | 25 |
| <b>Figura 4.</b> Diferentes métodos de obtención de grafeno.....                                                                                                                     | 26 |
| <b>Figura 5.</b> Oxidación de grafito a óxido de grafeno y su reducción a óxido de grafeno reducido (Wang et al., 2013). ....                                                        | 28 |
| <b>Figura 6.</b> Etapas del depósito químico en fase vapor de grafeno.....                                                                                                           | 30 |
| <b>Figura 7.</b> Mecanismo de la fluorescencia. ....                                                                                                                                 | 31 |
| <b>Figura 8.</b> Clasificación de la luminiscencia. ....                                                                                                                             | 32 |
| <b>Figura 9.</b> Mecanismo de la fotoluminiscencia. ....                                                                                                                             | 32 |
| <b>Figura 10.</b> Metodología General para la producción de óxido de grafeno y películas de grafeno. ....                                                                            | 35 |
| <b>Figura 11.</b> Esquema de obtención de óxido de grafito. ....                                                                                                                     | 37 |
| <b>Figura 12.</b> Metodología, decoración de óxido de grafeno con óxido de europio III usando surfactante SDS.....                                                                   | 38 |
| <b>Figura 13.</b> Esquema general de depósito de películas.....                                                                                                                      | 40 |
| <b>Figura 14.</b> Equipo de depósito R.F. Sputtering.....                                                                                                                            | 41 |
| <b>Figura 15.</b> Imágenes MEB de la hoja de grafeno (a) y (b) GO; (c) OG-Eu-SDS; (d) OG-Eu-SDS H <sub>2</sub> ; Análisis de EDS (e) OG-Eu-SDS y (f) OG-Eu-SDS H <sub>2</sub> . .... | 44 |
| <b>Figura 16.</b> Imágenes MET de OG-Eu-SDS, (a) imagen MET; (b) imagen de contraste z; HRTEM (c), (d), (e) y (f). ....                                                              | 46 |
| <b>Figura 17.</b> Imágenes MET para OG-Eu-SDS H <sub>2</sub> (a) imagen MET; (b) contraste z y (d) imagen HRTEM. ....                                                                | 47 |
| <b>Figura 18.</b> Espectros XPS (a) Carbono; (b) Oxígeno; (c) Europio 3d y (d) Europio 4d. ....                                                                                      | 49 |
| <b>Figura 19.</b> Espectros IR de (a) OG, (b) OG-Eu-SDS y (c) OG-Eu-SDS H <sub>2</sub> .....                                                                                         | 52 |
| <b>Figura 20.</b> Espectros de Raman para (a)OG; (b) OG-Eu-SDS; (c) OG-Eu-SDS H <sub>2</sub> . ....                                                                                  | 53 |
| <b>Figura 21.</b> Espectros de fotoluminiscencia de (a) OG-Eu-SDS y (b) OG-Eu-SDS H <sub>2</sub> . ....                                                                              | 56 |

|                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figura 22.</b> Película de grafeno (izquierda) y Substrato de Cobre (derecha).....                                                                                                                                       | 57 |
| <b>Figura 23.</b> Imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) del Grafeno depositado sobre cobre (Gs) a diferentes magnificaciones (a)5000x y (b) 10000x. ....                                                     | 57 |
| <b>Figura 24.</b> Imágenes de MEB del Grafeno decorado con óxido de europio por 30 minutos (GEu1), con diferente ampliación (a)5000x, (b)10,000x, (c) 10,000x y (d)25,000x. ....                                            | 58 |
| <b>Figura 25.</b> Imágenes de MEB del Grafeno decorado con europio 60minutos (GEu2) con diferentes ampliaciones (a) 1000x, (b) 5000x, (c) 5000x y (d) 25,000x. ....                                                         | 59 |
| <b>Figura 26.</b> Imagen de XPS para la película Gs.....                                                                                                                                                                    | 60 |
| <b>Figura 27.</b> Espectros de XPS de las muestras Gs, GEu1 y GEu2. (a)Survey GEu1, (b)Survey GEu2 y las ventanas de energía de los elementos (c) Carbono, (d) Oxígeno, (e) Eu 3d y (f) Eu 4d para cada una de ellas. ....  | 62 |
| <b>Figura 28.</b> Espectros Raman para grafeno sintetizado (a) Espectro completo y (b) espectro que corresponde a la reflexión 2D. ....                                                                                     | 64 |
| <b>Figura 29.</b> Espectros Raman (a) Película de grafeno decorado con óxido de europio durante 30 minutos ( <b>GEu1</b> ) y (b) Película de grafeno decorado con óxido de europio durante 60 minutos ( <b>GEu2</b> ). .... | 65 |
| <b>Figura 30.</b> Fotoluminiscencia de Películas (a) Gs; (b) GEu1, 30 minutos de depósito; (c) GEu2, 60 minutos de depósito. ....                                                                                           | 67 |
| <b>Figura 31.</b> Fotoluminiscencia de películas en la región que corresponde al azul (a) Gs; (b) GEu1, 30 minutos; (c) GEu2, 60 minutos. ....                                                                              | 68 |
| <b>Figura 32.</b> Fotoluminiscencia de películas, medidas en el intervalo amarillo - infrarrojo cercano (a) Gs; (b) GEu1, 30 minutos; (c) GEu2, 60 minutos. ....                                                            | 70 |
| <b>Figura 33.</b> Esquema general de la decoración del OG con óxido de europio (III), usando el surfactante SDS.....                                                                                                        | 72 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                                                                                                                 |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabla 1.</b> Reactivos para la síntesis de óxido de grafito.....                                             | 36 |
| <b>Tabla 2.</b> Reactivos para lavado de sustratos de cobre.....                                                | 39 |
| <b>Tabla 3.</b> Distribución porcentual atómica para las muestras de OG-Eu-SDS y OG-Eu-SDS H <sub>2</sub> ..... | 50 |
| <b>Tabla 4.</b> Análisis de desorden y densidad de defectos de GO, OG-Eu-SDS y OG-Eu-SDS H <sub>2</sub> .....   | 54 |
| <b>Tabla 5.</b> Porcentaje atómico de especies presentes en las muestras Gs, GEu1 y GEu2.....                   | 61 |
| <b>Tabla 6.</b> Parámetros de desorden y defectos del grafeno.....                                              | 66 |

## NOMENCLATURA

**CVD:** Depósito químico en fase vapor

**EDS:** Energía por dispersión de electrones.

**Eu:** Europio

**FL:** Fotoluminiscencia

**Gs:** Película de grafeno

**Gs/OEu:** Película de grafeno decorada con óxido de europio III

**MEB:** Microscopía electrónica de barrido

**MET:** Microscopía electrónica de transmisión.

**OG:** Óxido de grafeno

**OG/OEu :** Óxido de grafeno decorado con óxido de europio III

**OG-Eu-SDS:** Óxido de grafeno decorado con europio usando el surfactante SDS, sin tratamiento térmico.

**OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>:** Óxido de grafeno decorado con europio usando el surfactante SDS, con tratamiento térmico.

**SDS:** Dodecil sulfato de sodio

**XPS:** Espectroscopía foto electrónica de rayos X.

## 1. INTRODUCCIÓN

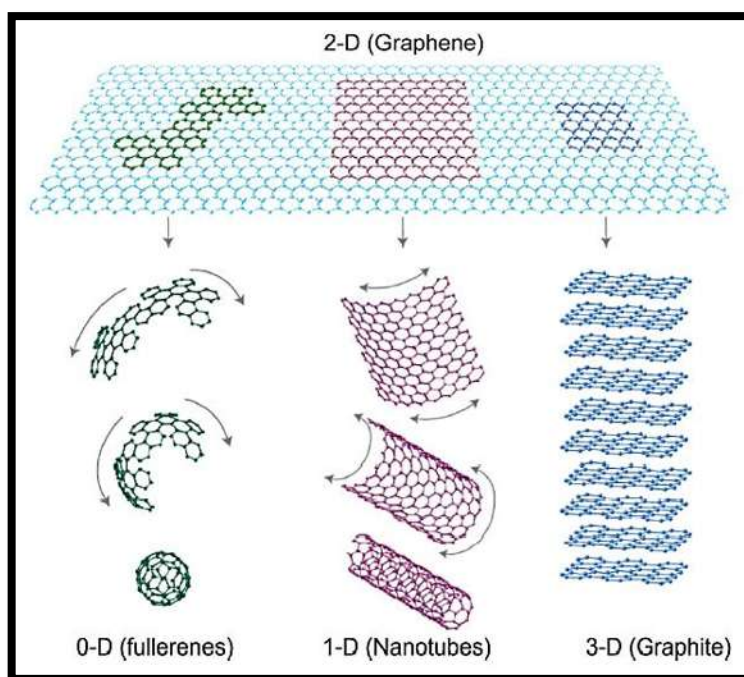
El carbono es un elemento químico distribuido ampliamente en la naturaleza, aunque únicamente constituye el 0.025% de la corteza terrestre, sus propiedades son de gran importancia en un sin número de procesos biológicos y en su uso como combustible.

El carbono tiene una gran flexibilidad en la formación de enlaces químicos, lo cual lo distingue de todos los demás elementos, debido a que los átomos de carbono pueden unirse entre sí formando cadenas o anillos de todos los tamaños. Estas cadenas o anillos pueden tener ramificaciones y uniones cruzadas. Por otro lado, también se pueden unir con otros átomos, donde cada ordenamiento atómico diferente corresponde a un compuesto distinto, con propiedades físicas y químicas características de cada sistema. Su configuración electrónica fundamental es  $1s^2 2s^2 2p^2$ ; dónde los cuatro electrones de la última capa sugieren la posibilidad de ganar otros cuatro electrones, a esto se le llama tetra valencia.

El carbono cuenta con diferentes configuraciones moleculares denominadas formas alotrópicas. Siendo la dimensión, el parámetro fundamental que determina su estructura atómica y define significativamente sus propiedades. En la Figura 1 podemos observar, el espesor formado por una única capa de átomos de carbono, la cual se conoce como “dimensión cero” en el fullereno; descubierto en 1985 por Harold Kroto, la cual se denominó fullereno  $C_{60}$ , conocida trivialmente como “bucky ball” o “pelota de futbol”, formada por hexágonos y pentágonos (Kroto, 1993). Otras formas del carbono las presentan los nanotubos de pared múltiple, el nanotubo de pared simple, las nano cintas (nanoribbons) y nano alambres (nanowires) tan delgados que se consideran para efectos prácticos formados en una dimensión. Sumio Iijima en 1991 reportó la síntesis de nanotubos de carbono (Iijima, 1991), a pesar de que Rick Smalley había previsto esta nueva forma alotrópica, Iijima recibió el crédito por la síntesis del mismo. En el año 2004, André Geim y Konstantín



Novoselov descubrieron el grafeno, el cual posee una estructura bidimensional y propiedades excepcionales (Singh *et al.*, 2011).



**Figura 1.** Estructuras alotrópicas comunes del grafito (Zhang *et al.*, 2017).

Algo en común que tienen todas estas formas alotrópicas es la estructura bidimensional llamada grafeno, la cual puede transformarse en una estructura de dimensión cero (fullereno) hasta una tridimensional (grafito).

El grafeno es un semi-metal que posee propiedades físicas y químicas excepcionales, así mismo, es considerado en un sin número de aplicaciones. Tales como sensores químicos y biológicos, inhibidores de corrosión, celdas fotovoltaicas (Whitener and Sheehan, 2014), pantallas táctiles, diodos orgánicos emisores de luz (Taylor *et al.*, 2010), dónde su propiedad luminiscente es de singular importancia. La luminiscencia es una propiedad óptica que tienen algunos materiales y que puede ser sintonizada a través la impurificación o decoración de los mismos. En el grafeno, la luminiscencia es promovida mediante la modificación de su banda de energía prohibida; por ejemplo mediante la reducción química (Sun *et al.*, 2008), la

decoración con metales de tierras raras (Cao *et al.*, 2010), o la creación de defectos como los nanoribbons o puntos cuánticos (nanodots) (Xie *et al.*, 2013).

En el presente trabajo se busca promover la fotoluminiscencia de polvos de óxido de grafeno y de películas de grafeno, mediante su decoración con óxido de europio III ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ).

En la primera parte del trabajo, el polvo de óxido de grafeno fue obtenido a partir del método de Hummers, el cual, posteriormente se decoró con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , empleando como medio de anclaje el surfactante SDS.

Por otro lado, la segunda parte del trabajo se refiere a la producción de películas de grafeno las cuales fueron depositadas mediante la técnica de CVD, decorando su superficie con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , logrando esto mediante el uso de la técnica de erosión iónica mediante radiofrecuencia (conocida como *R.F. Sputtering*), realizándolo en una atmósfera de argón a  $400^\circ\text{C}$  durante dos tiempos de depósito 30 y 60 minutos.

### 1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Una de las propiedades más interesantes del grafeno es la separación de su banda de conducción y su banda de valencia, es decir, su brecha prohibida (denominada como *gap*). Se sabe que los materiales se clasifican en metálicos y aislantes, dependiendo si los electrones en su interior puedan desplazarse mediante campos eléctricos o no. Cuando la brecha prohibida no es excesivamente grande y ésta puede superarse bajo ciertas condiciones, se dice que estos materiales son semiconductores.

El grafeno es un material fuera de lo común. Sus propiedades lo sitúan entre el conjunto de los conductores y el de los semiconductores. En las bandas del grafeno, la banda desocupada de menor energía (banda de conducción) se encuentra próxima en un solo punto, a la cima de la banda ocupada de mayor energía (banda de valencia). Por esta razón, el grafeno se considera un semiconductor de banda prohibida, idealmente de valor cero. Este punto pequeño de unión (solapamiento) entre la banda de valencia y conducción se ilustra a continuación (Figura 2).



**Figura 2.** Bandas electrónicas del grafeno en forma de dos conos invertidos. Estos se unen por el punto de unión y aparentemente la brecha energética es tan pequeña, que puede considerarse como despreciable. En este sentido, los electrones pueden pasar fácilmente del cono inferior al superior.

## **1.2. OBJETIVO GENERAL.**

Modificar la luminiscencia de óxido de grafeno (OG) en polvo y películas de grafeno (Gs), mediante la incorporación a estos de óxido de europio. Lo anterior dará lugar a los sistemas óxido de Eu (III) / óxido de grafeno (abreviados como OG/OEu) y óxido de Eu (III) /películas de grafeno (abreviados como G/OEu).

## **1.3. OBJETIVOS PARTICULARES.**

- 1) Establecer una ruta química para la producción de óxido de grafeno y su decoración mediante el uso de surfactantes.
- 2) Determinar las características estructurales y fisicoquímicas de estos sistemas mediante el uso de las siguientes técnicas de caracterización:
  - Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
  - Energía de Dispersión de Electrones (EDS).
  - RAMAN.
  - Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X.
  - Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).
  - Infrarrojo (FTIR).
  - Fotoluminiscencia.
- 3) Establecer un procedimiento para la producción de películas de grafeno mediante la técnica de depósito químico en fase vapor (CVD).
- 4) Establecer un procedimiento para decorar con óxido de europio películas de grafeno mediante la técnica de depósito por erosión iónica (conocida como RF-Sputtering).
- 5) Determinar las características estructurales y fisicoquímicas de las películas de grafeno y óxido de Europio III/Grafeno mediante su caracterización por las técnicas de:
  - Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
  - Energía de Dispersión de Electrones (EDS).
  - RAMAN.
  - Espectroscopía de Fotoelectrones emitidos por rayos X.
  - Microscopía de Fuerza Atómica.

## 1.4 JUSTIFICACIÓN

La propiedad luminiscente del grafeno es un motivo de un intenso estudio por parte de la comunidad científica, debido a que ésta luminiscencia puede dar lugar a diferentes aplicaciones como por ejemplo sensores, transistores, pantallas táctiles, biomarcadores, entre otras aplicaciones. Además tiene como ventajas la transparencia, la flexibilidad y la dureza, propiedades que no poseen los materiales actualmente utilizados para este tipo de aplicaciones. A su vez, el mejoramiento de dicha propiedad luminiscente, a través de la decoración con óxido de europio III, permitirá generar una brecha energética, propiciando la movilidad de electrones, que a su regreso al estado basal ocasionarán la emisión de luz.

## 1.5 HIPÓTESIS.

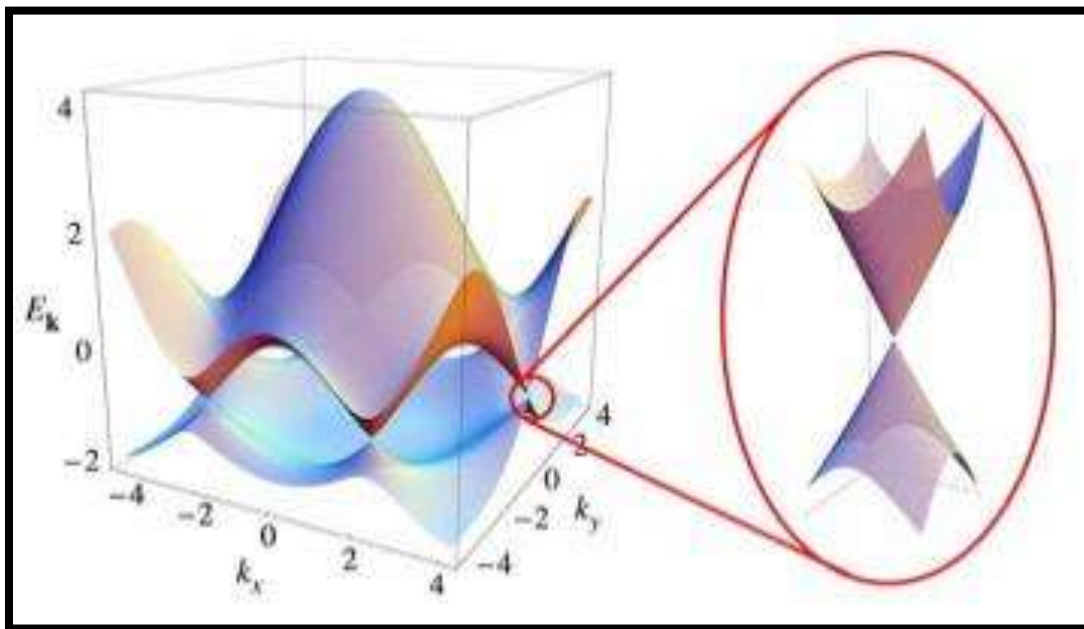
La fotoluminiscencia del óxido de grafeno es debida a su configuración  $sp^2$ , dónde los enlaces  $\pi$  son los responsables de las propiedades optoelectrónicas. Por otro lado, los materiales desordenados de carbono contienen una mezcla de configuración  $sp^2$  y  $sp^3$ , dónde los enlaces  $\pi$  y  $\pi^*$  se encuentran en la brecha energética de los enlaces  $\sigma$  y  $\sigma^*$  de los sitios  $sp^3$ , lo que permite la recombinación conjunta de pares electrón-hueco. Por ello, el grafeno al ser decorado con  $Eu_2O_3$ , influenciará directamente sobre el desorden de éste, ocasionando sitios de recombinación de pares electrón-hueco y como consecuencia se obtendrá la mejora de su luminiscencia.

## 2. MARCO TEÓRICO

A pesar de los argumentos expuestos acerca de que los cristales 2D, se consideraban termodinámicamente inestables y que no podrían existir, debido a que usualmente el punto de fusión de las películas delgadas decrecía rápidamente con la disminución del grosor de la misma, provocando su descomposición (Geim, A K, 2007). Hacia el año 2004 el descubrimiento del grafeno y de algunos otros materiales bidimensionales cambio la perspectiva de la comunidad científica.

El grafeno consiste en una estructura bidimensional, con hibridación  $sp^2$ , dónde los átomos de carbono se encuentran fuertemente unidos (átomos de carbono unidos por enlaces covalentes) con longitud de 0.142 nm entre carbón y carbón, en una superficie uniforme, ligeramente plana, con ondulaciones, y de un átomo de espesor, asemejándose su estructura a un panal de abejas. Debido a su configuración atómica hexagonal se le atribuyen propiedades electrónicas, mecánicas y químicas excepcionales (Basu and Bhattacharyya, 2012).

Dentro de las propiedades más relevantes del grafeno es que cuenta con alta transparencia en el rango visible ( $\sim 97.7\%$ ), tiene una superficie teórica grande ( $\sim 2630 \text{ m}^2/\text{g}$ ), alta conductividad térmica ( $\sim 5300 \text{ W/mK}$ ), un módulo de Young de 1100 GPa y movilidad de portadores considerable ( $\sim 200\,000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ) a temperatura ambiente (Wang *et al.*, 2013). Cabe señalar que los portadores de carga se comportan como fermiones sin masa descritos por la ecuación de Dirac. Esto último es debido a que dos subredes en su estructura de panal de abejas, en forma de cono, similar a lo que es la banda de valencia y la banda de conducción, tiende a una intersección en el nivel de Fermi en los puntos K y K' en la zona de Brillouin, dando como resultado un espectro de dispersión lineal de energía. Además que estos fermiones de Dirac sin masa tienen un sin número de propiedades excepcionales, dando como resultado, un semiconductor 2D de banda prohibida de energía cero, exhibiendo un efecto de campo eléctrico ambipolar pronunciado; de manera que el portador de carga del grafeno puede contener tantos electrones como un agujero con concentración electrónica tan alta como  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$  (Mao *et al.*, 2013).



**Figura 2.** Dispersión electrónica lineal en el grafeno (Neto, 2009).

## 2.1. APLICACIONES

El grafeno ha cobrado interés en diferentes campos debido a su amplia gama de aplicaciones, entre ellas:

**Sensores y biosensores.** El carbono tiene orbital atómico que se puede hibridar como los elementos de la primera fila de la tabla periódica, debido al hecho de que el orbital s y orbital p del carbono de su segunda capa electrónica tienen energías muy similares. Como resultado, el carbono puede adaptarse para formar enlaces químicos con diferentes geometrías (Craciun *et al.*, 2011), lo cual le permite tener propiedades electrónicas interesantes. Se han realizado algunos estudios donde se han detectado gases como NO, NO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S.

**Electrodos Transparentes flexibles.** Se ha demostrado que una película delgada (<30 nm) de grafeno reducido es semi-transparente a la región visible y en el cercano infrarrojo, mientras que las películas gruesas son opacas (Becerril *et al.*, 2008). Generalmente materiales como el ITO (óxido de indio-estaño) es utilizado como sustrato transparente, debido a su alta conductividad y transparencia, sin

embargo, este material es poco flexible, por lo cual se sugiere que materiales como el grafeno pueden sustituir a este tipo de material. Con lo cual los electrodos conductores transparentes pueden ser ampliamente utilizados en optoelectrónica para dispositivos tales como diodos emisores de luz, pantallas y pantallas táctiles (Un *et al.*, 2013).

**Celdas solares.** Los electrodos transparentes se pueden utilizar en celdas solares. Algunos estudios sugieren que grafeno / grafeno reducido, también se puede utilizar como capa para facilitar el transporte de huecos (Kim *et al.*, 2008). Por ejemplo, nanopartículas de TiO<sub>2</sub> con un tratamiento posterior de grafeno, se han tenido resultados de gran sensibilidad del material (Novoselov, 2012).

**Celdas de combustible.** El grafeno es un gran candidato para celdas de combustible debido a la superficie alta que posee, en dónde se han dispersado partículas de platino y ha mostrado mejoras. Así como también nanoláminas de grafeno consideradas por su tolerancia al monóxido de carbono, al igual que el grafeno impurificado con nitrógeno.

**Baterías.** Películas con aleaciones de grafeno-Si muestran una mayor durabilidad que Li-Si, debido a los espacios vacíos del grafeno-Si. Por otra parte, el grafeno también puede actuar como una capa conductora para los electrones y como una fuente adicional de almacenamiento de Li-Si.

**Tintas conductoras para imprimir.** Tintas conductoras a base de grafeno para imprimir sobre sustratos flexibles y rígidos, con un costo relativamente barato (Grande *et al.*, 2012).

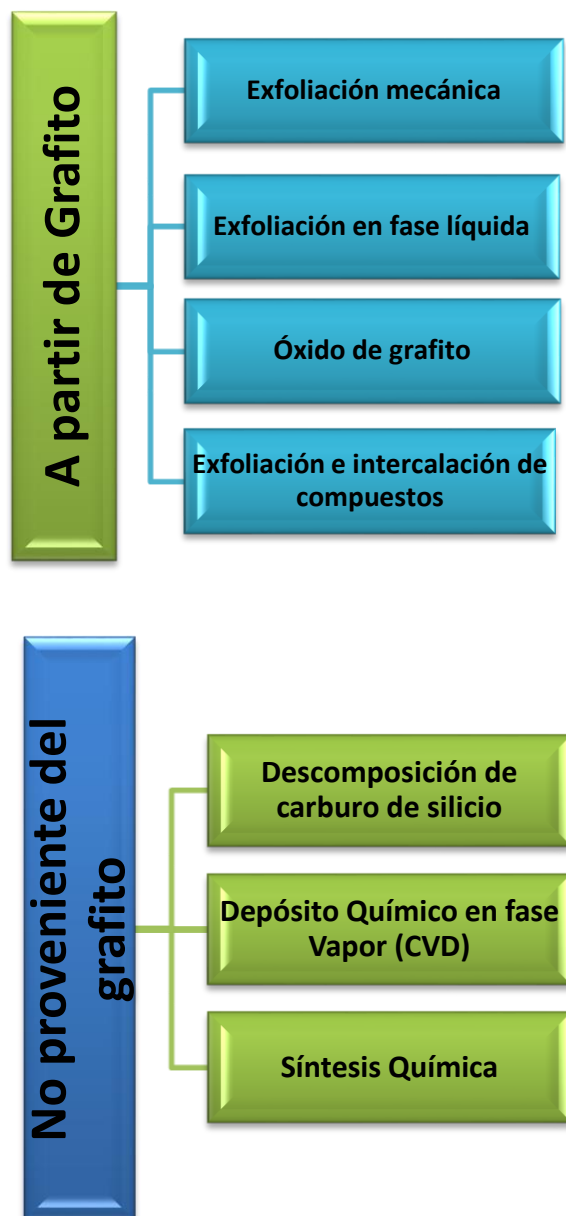




**Figura 3.** Aplicaciones del grafeno.

## 2.2. MÉTODOS DE OBTENCIÓN.

A pesar de que aún no existe una forma para producir grafeno a gran escala, existen diversos métodos para fabricar una o algunas capas de este material. Dentro de los cuales se encuentran:



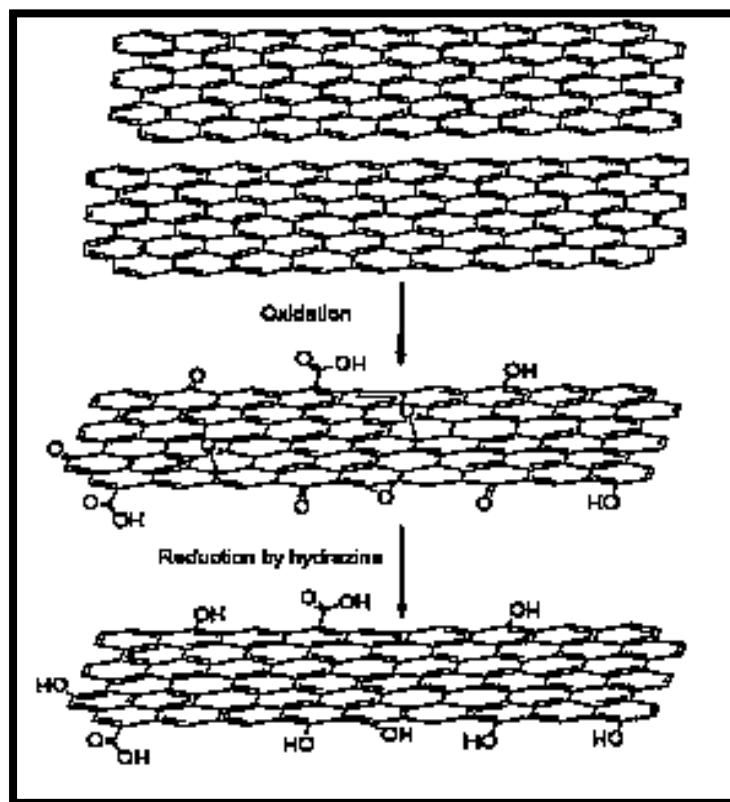
**Figura 4.** Diferentes métodos de obtención de grafeno.

### **2.2.1. A PARTIR DE GRAFITO.**

#### **2.2.1.1. EXFOLIACIÓN QUÍMICA, MICROMECAÁNICA Y DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA.**

La exfoliación micromecánica es un proceso muy simple que consiste en la descamación del grafito pirolítico de alta orientación, dónde la hoja de grafito es secada con oxígeno y después una cinta adhesiva se adhiere sobre el grafito y posteriormente se retira, quedando en ella hojuelas delgadas, después de esto se extraen mediante un lavado con acetona y colocado en una oblea de silicio (Mao *et al.*, 2013), sin embargo, no es un proceso que permite obtener una gran cantidad de material.

Por otra parte, la exfoliación química es aquella donde el grafito se dispersa en una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, que después de un tiempo determinado las moléculas del ácido penetran en la estructura del grafito, formando capas alternadas e intercaladas de grafito, que posteriormente va decreciendo su grosor. Una vez realizado esto se exfolian mediante temperaturas elevadas, obteniendo alto rendimientos y gran escalabilidad, a pesar de ello, la exfoliación química produce defectos estructurales que modifican la estructura electrónica del grafeno y ocasiona un cambio en su conductividad.



**Figura 5.** Oxidación de grafito a óxido de grafeno y su reducción a óxido de grafeno reducido (Wang *et al.*, 2013).

Robinson J. y colaboradores (Robinson *et al.*, 2009) propusieron la obtención de grafeno mediante la descomposición térmica de SiC en condiciones de ultra-alto vacío, las muestras de grafeno obtenidas por este método presentan escalas submicrométricas y no son espacialmente uniformes tanto en número como en longitud.

También se propone la obtención de óxido de grafito mediante el método de Hummers (Hummers and Offeman, 1958), en el cual se emplea una solución de nitrato de sodio, permanganato de potasio y ácido sulfúrico concentrado, obteniendo óxido de grafito con propiedades hidrofóbicas y una distancia entre capas de 0.6 a 1.2 nm. Después la exfoliación por medio de sonificación y su posterior reducción térmica a 200°C utilizando  $\text{NaBH}_4$  o hidracina para la obtención del grafeno, éste método es muy simple y se logran hojas hasta de 50 $\mu\text{m}$ .

## **2.2.2. NO PROVENIENTE DEL GRAFITO.**

### **2.2.2.1. DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE VAPOR (CVD).**

La producción de películas de grafeno puede realizarse a partir de diferentes métodos tales como recubrimiento por inmersión (dip-coating), pulverización (spraying), por centrifugación (spin-coating), electroforesis, Langmuir-Blodgett (L-B)-Schaefer o CVD.

Siendo la técnica de CVD una propuesta muy prometedora, debido a que es barata y se pueden producir películas de áreas grandes de grafeno.

Estudios recientes reportan la formación de grafeno en diferentes superficies metálicas incluyendo Co, Ni, Cu y algunos metales nobles como Ru, Rh, Pd, Ir y Pt, mediante la descomposición de metano en el reactor CVD (Machado, Serp and Machado, 2012), ya que se establece que estos metales actúan como un catalizador para la descomposición de las moléculas del metano.

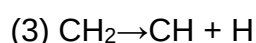
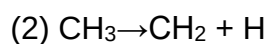
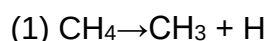
El proceso de la técnica CVD consiste básicamente en elevar la temperatura hasta 1000°C en un sistema tubular, en una atmósfera de argón e hidrógeno, y un precursor de carbón que reaccione sobre la superficie de un sustrato de cobre (más comúnmente utilizado) durante cierto periodo de tiempo.

En la Figura 6 se pueden observar las etapas del proceso de depósito de grafeno: (1) Entrada de gases Ar:H<sub>2</sub> (500:40 SCCM).

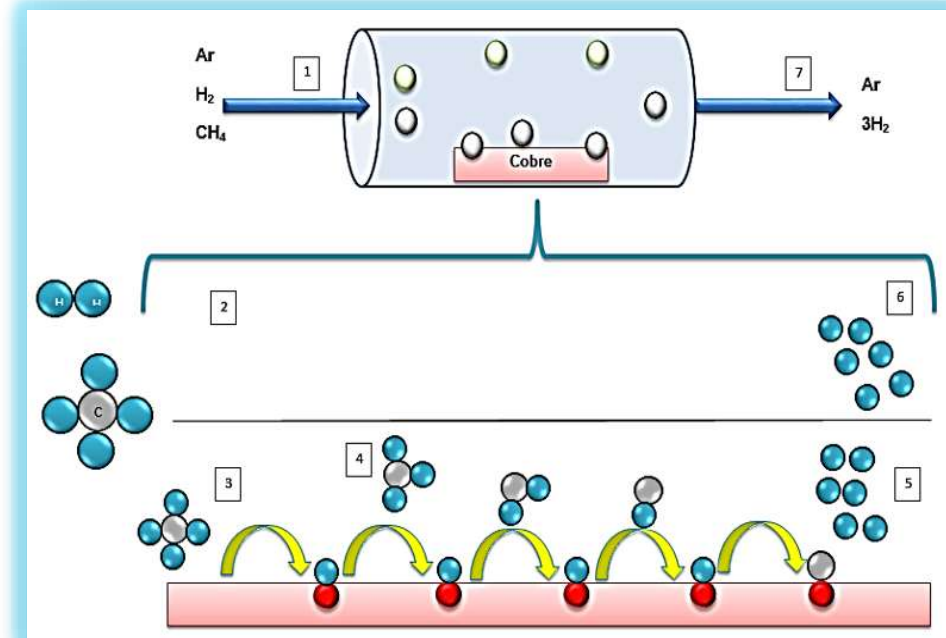
(2) Los gases se difunden a través del reactor el cuál tiene una temperatura de 1030°C. Estos gases tienen contacto con el sustrato de cobre, que se encuentra dentro del reactor.

(3) El gas metano es adsorbido sobre la superficie del sustrato.

(4) Comienza la deshidrogenación del metano, que de acuerdo con Yuan y colaboradores (Surface, 2013) se tienen las siguientes reacciones:



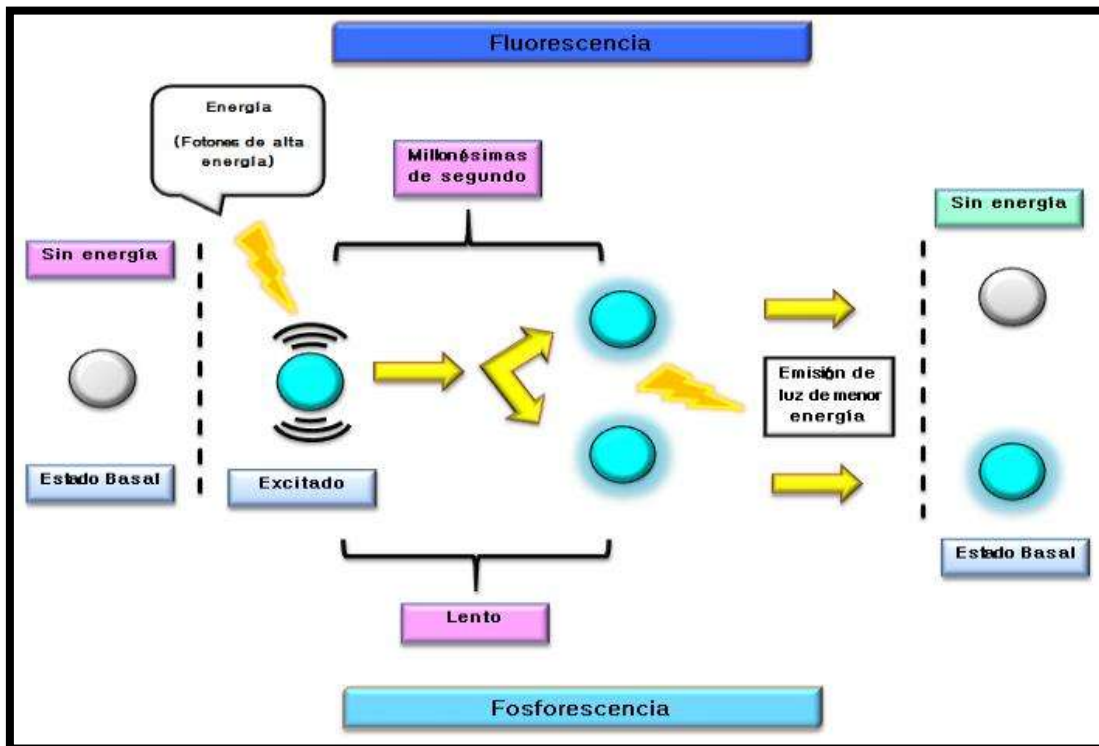
- (5) Mediante un proceso de desorción los componentes producto de la reacción dejan la superficie de la película.
- (6) Después se difunden en el gas acarreador.
- (7) Finalmente los gases son transportados fuera del reactor.



**Figura 6.** Etapas del depósito químico en fase vapor de grafeno.

### 2.3. FOTOLUMINISCENCIA DEL GRAFENO

La energía absorbida por un material en su estructura electrónica, a partir de una radiación incidente, que posteriormente es emitida cuando los electrones vuelven a su estado fundamental, recibe el nombre de luminiscencia. Esta emisión de luz tiene lugar en un tiempo característico permitiendo subdividir la luminiscencia en fluorescencia y fosforescencia. La fluorescencia ocurre en millonésimas de segundos y requiere de energía para seguir emitiendo luz. Por otro lado, la fosforescencia tiene un periodo de emisión prolongado y una vez que la fuente de energía finaliza su excitación y se le retira, los electrones continuando emitiendo luz.



**Figura 7.** Mecanismo de la fluorescencia.

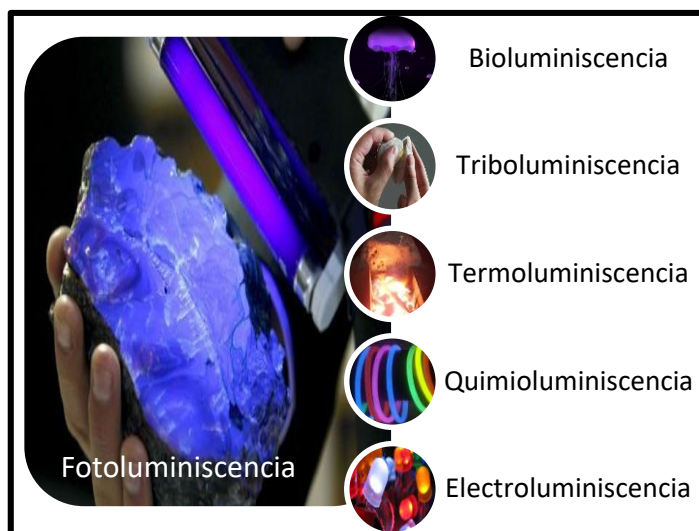
Así mismo, dependiendo el tipo de energía que ocasione la luminiscencia se le permite clasificar en:

**Termoluminiscencia:** ocurre cuando un material es calentado.

**Quimioluminiscencia:** la energía de excitación proviene de una reacción química.

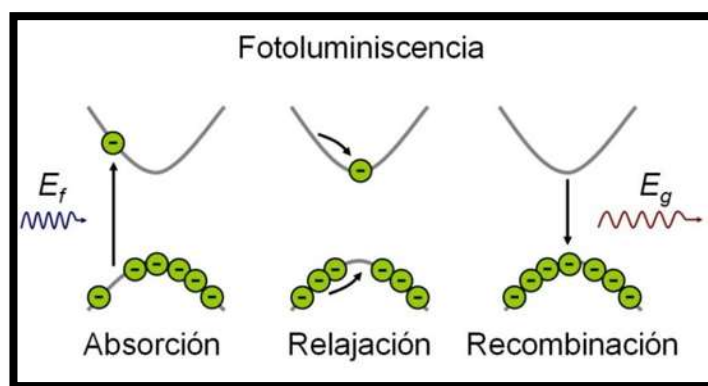
**Triboluminiscencia:** se produce al liberarse la energía almacenada en ciertas sustancias cristalinas y como consecuencia de su fractura.

**Bioluminiscencia:** cuando la quimioluminiscencia ocurre en un ser vivo.



**Figura 8.** Clasificación de la luminiscencia.

**Fotoluminiscencia:** En particular, la energía activadora de la fotoluminiscencia es la energía electromagnética. La excitación tiene lugar por la absorción de fotones (Figura 9). La fotoluminiscencia es una herramienta básica para el estudio de propiedades ópticas y de la calidad cristalina de los materiales fotoconductores, además de un amplio uso en dispositivos foto-electrónicos, fotodetectores UV, celdas solares, diodos emisores de luz, entre otros.



**Figura 9.** Mecanismo de la fotoluminiscencia.



Las propiedades optoelectrónicas del grafeno residen generalmente en el estado  $\pi$  de la configuración  $sp^2$ . Configuración que propicia el confinamiento de electrones  $\pi$ , y la recombinación de pares electrón-hueco localizado en este dominio, al cual se le hace responsable de la fotoluminiscencia (Xin *et al.*, 2012) y su emisión en el azul (Eda *et al.*, 2010); por otro lado, su emisión en el rojo asociada al desorden en la estructura del grafeno (Cao, Meziani and Sahu, 2013). Defectos debidos a fragmentos poliaromáticos oxidados y al plano basal del óxido de grafeno con grupos hidroxilo y epoxi y grupos carboxilo en los bordes. Así como también, defectos como nanocintas, dots o la decoración con algún metal, que permitan la modificación de la brecha energética.

Como ya se mencionó la fotoluminiscencia en el grafeno se encuentra en el intervalo de la región visible y se puede extender hasta el infrarrojo cercano. Las propiedades ópticas del grafeno pueden ser también moduladas a través de las interacciones de grafeno con diversos átomos o moléculas. Entre los diversos átomos de metal o iones, los metales de tierras raras son excelentes candidatos debido a su fuerte emisión óptica y estabilidad química.

Las interacciones de tierras raras como el europio en el grafeno, muestran una baja barrera de difusión y una energía relativamente alta de adsorción de átomos de europio-, en comparación con otros átomos de tierras raras tales como Gd, Yb y Nd. Por otro lado, la síntesis del complejo bifuncional del grafeno-europio no sólo da lugar a la luminiscencia, si no también posee una alta capacidad de extinción de la fluorescencia. La síntesis de grafeno luminiscente se logra a través de un simple y eficiente proceso de disociación y reducción térmica a alta temperatura (Lv and Terrones, 2012).

La decoración del grafeno consiste en distribuir de manera uniforme, distribuida y no aglomerada un material sobre su superficie (Su *et al.*, 2017). Los resultados que se esperan con la decoración es modificar la función de trabajo del material, dicho en otras palabras lograr el aumento de la tasa de transferencia de electrones (Alfano, 2016).

### 3. ESTADO DEL ARTE

En la búsqueda de la propiedad fotoluminiscente del óxido de grafeno y de películas de grafeno, se han realizado diferentes estudios que han permitido su mejora, tal como en el trabajo de Eda G. y colaboradores (Eda *et al.*, 2010), que reportan el control del proceso de reducción del óxido de grafeno con hidracina, dónde a tiempos cortos de exposición, la intensidad de la fotoluminiscencia se incrementa, sin embargo, cuando los periodos de exposición son grandes, la fotoluminiscencia disminuye. En este trabajo se expone además, que la emisión es en el azul, y considera que esto es debido a los pares electrón-hueco generados, así como también, del tamaño de orbital  $sp^2$  y su conjugación en la banda de energía prohibida.

Gokus T. y colaboradores reportan el tratamiento con oxígeno realizado grafeno de una sola lámina con lo cual inducen la fotoluminiscencia (Lombardo, Novoselov and Geim, 2009). El de trabajo de Gaudreau L. y colaboradores (Koppens, 2013), muestra en sus resultados una mejora en la tasas de transferencia de energía de los emisores de fluorescencia (rodamina) al ser acoplados con el grafeno.

Por otro lado, también se han reportado trabajos del óxido de grafeno con depósitos parciales en su superficie (conocido como decoración) con algunos metales de tierras raras, así como el europio, para modular su fotoluminiscencia, tal como se muestra en el trabajo de Gupta y colaboradores (Gupta *et al.*, 2011), dónde el óxido de europio decora la superficie del grafeno, propiciando una emisión en el rojo, denotando que esta emisión se lleva a cabo por la coordinación que tienen el europio sobre la superficie, siendo el oxígeno el puente entre el europio y el óxido de grafeno lo que permite esta emisión.

Así mismo, el estudio que realizó Park y colaboradores (Park *et al.*, 2015), dónde nuevamente el óxido de europio decora la superficie del grafeno en diferentes porcentajes, y sujeto a una serie de tratamientos térmicos, permitió la emisión en el azul, concluyendo que el cambio de valencia del europio de  $3+$  a  $2+$  y la presencia de grupos funcionales que contiene el grafeno favorecen la emisión.

## 4. METODOLOGÍA

El proceso metodológico consistió en dos vertientes, la primera de ellas será la síntesis de grafeno por medio de exfoliación química, con el objeto de conocer sus propiedades, así como el material mismo; la segunda en la formación de películas de grafeno mediante la técnica de CVD.



**Figura 10.** Metodología General para la producción de óxido de grafeno y películas de grafeno.

## 4.1. SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO

### 4.1.1. MÉTODO DE HUMMERS

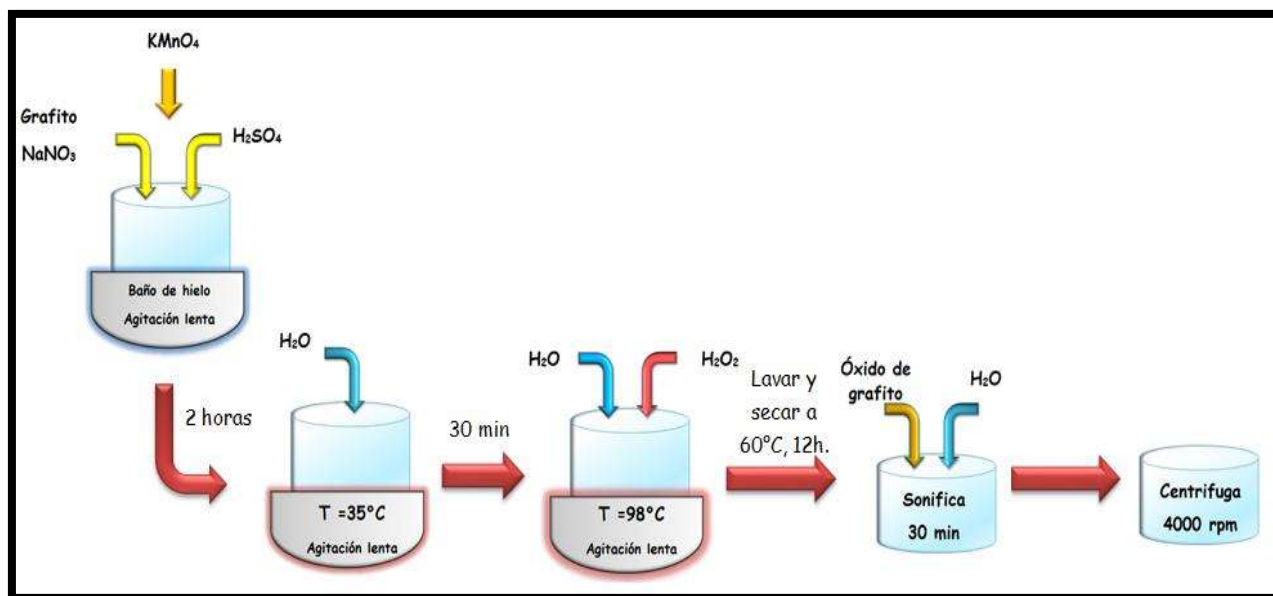
La obtención del óxido de grafito se realizó mediante el método de Hummers (Hummers and Offeman, 1958). El cual consistió en colocar 1 g de grafito natural en 0.5 g de nitrato de sodio, los cuales son mezclados con 23mL de ácido sulfúrico en un matraz de 500mL, e introducidos en un baño de hielo. La solución obtenida se agitó lentamente añadiendo 3g de permanganato de potasio, la agitación se llevó a cabo durante 2 horas. Posteriormente la solución fue transferida a un baño de aceite con una temperatura de 35°C y agitación constante, durante 30 minutos.

Después, se añadieron lentamente 35mL de agua desionizada, monitoreando que la temperatura no sobrepasara los 98°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura por 30 minutos. Entonces, 140 mL de agua desionizada y 10 mL de peróxido de hidrógeno se adicionaron a la mezcla. El color que se observó en la mezcla fue amarillo oscuro.

El producto obtenido fue centrifugado y lavado con una solución de ácido clorhídrico al 5% y agua destilada varias veces. A continuación, se secó a 95°C por 24h. Una vez seco el óxido de grafito, se dispersaron 0.2 g en agua destilada y se promovió la exfoliación con ultrasonido por 30 minutos aproximadamente. En seguida se centrifugó a 4000 rpm por 10 minutos, para remover el óxido de grafito que no fue exfoliado. Finalmente se obtuvo una suspensión de color café correspondiente al óxido de grafeno (Rattana *et al.*, 2012).

**Tabla 1.** Reactivos para la síntesis de óxido de grafito.

| Reactivos                                                   |
|-------------------------------------------------------------|
| Grafito sintético                                           |
| Ácido sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 98% )     |
| Peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 30%) |
| Permanganato de Potasio (KMnO <sub>4</sub> )                |
| Nitrato de Sodio (NaNO <sub>3</sub> )                       |



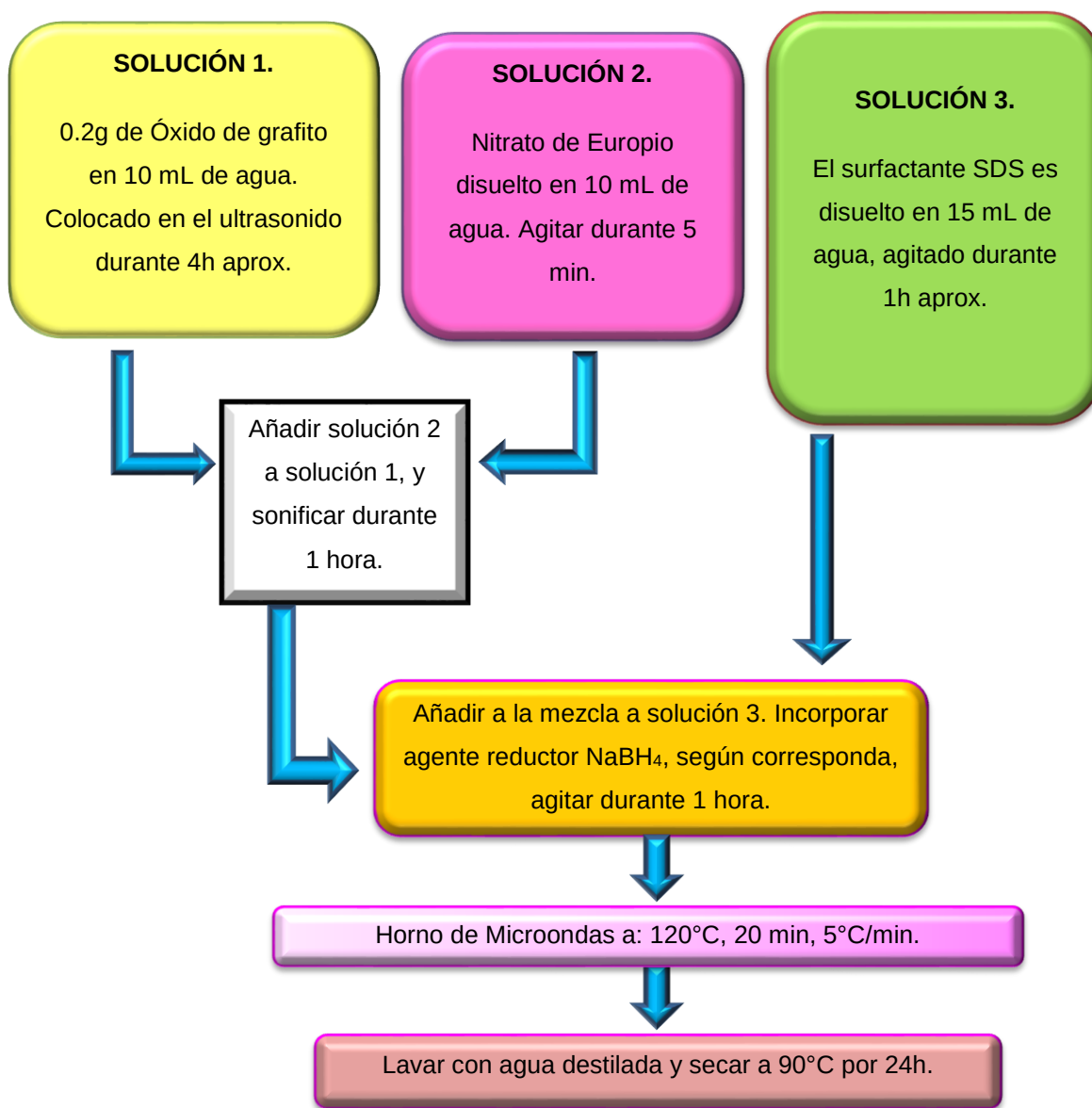
**Figura 11.** Esquema de obtención de óxido de grafeno.

Una vez obtenido el óxido de grafeno, se puede recurrir a un procedimiento para reducir los grupos funcionales de su superficie. Este procedimiento consiste en dispersar 0.2 g de óxido de grafeno en 100 mL y 1mL de hidracina. La mezcla se somete a un reflujo a 100°C en un baño de aceite durante 24 horas. Posteriormente el material obtenido se lava y seca a 95°C.

#### 4.1.2. DECORACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO.

El procedimiento consistió en verter 200 mg de óxido de grafeno en 10 mL de agua desionizada y se sonificó hasta que el agua se apreciara totalmente oscura, después se le añadió nitrato de europio previamente disuelto en 10 mL de agua desionizada y se sonificó durante 1 hora. Por otro lado, se disolvieron 3g de surfactante Dodecil sulfato de sodio (SDS) en 15 mL de agua, bajo agitación constante. Una vez transcurrido el tiempo en el ultrasonido, el óxido de grafeno fue añadido al surfactante y agitado por 60 minutos. Al finalizar el tiempo, se añadieron 0.8g de  $\text{NaBH}_4$ . Después de 24 horas la solución fue colocada en un vaso de teflón

y fue introducido en el reactor de microondas marca Synthos 2000, a una temperatura de 120°C con un tiempo de reacción de 20 minutos y una rampa de calentamiento de 5°C/minuto. Finalmente se lavó con agua desionizada varias veces y fue secado a 90°C.



**Figura 12.** Metodología, decoración de óxido de grafeno con óxido de europio III usando surfactante SDS.

En un segundo paso, con el objetivo de manipular el estado de oxidación del europio, se colocaron 0.2g de este material en un bote de cerámica y fue introducido en un horno tubular, bajo una atmósfera de 40 SCCM (*Standard Cubic Centimeters per Minute*) de hidrógeno a una temperatura de 450°C.

## 4.2. PRODUCCIÓN DE PELÍCULAS MEDIANTE LA TÉCNICA DE DEPÓSITO QUÍMICO EN FASE VAPOR (CVD, POR SUS SIGLAS EN INGLÉS)

### 4.2.1. LIMPIEZA DE SUSTRATOS

Los sustratos fueron lavados con acetona, alcohol isopropílico y FeCl<sub>3</sub>: HCl (1M: 3M), con la finalidad de remover compuestos orgánicos y recubrimientos que pudiera tener el sustrato de cobre. La técnica utilizada fue similar a la descrita en el trabajo de Vlassioug y colaboradores (Vlassioug *et al.*, 2012).

**Tabla 2.** Reactivos para lavado de sustratos de cobre

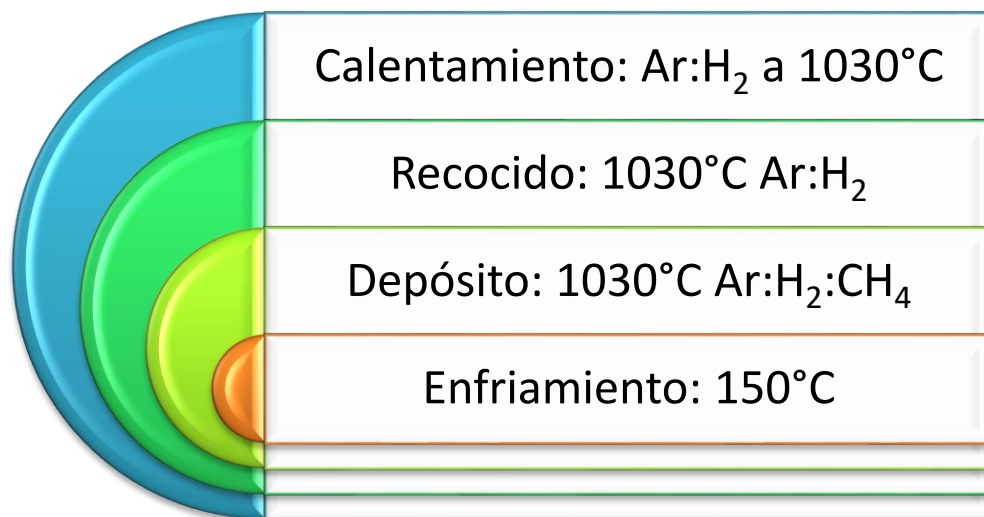
| Reactivos             |
|-----------------------|
| Agua Destilada        |
| Acetona, 99.6%        |
| 2-Propanol, 99.8%     |
| Cloruro Férrico (III) |

### 4.2.2. DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE GRAFENO.

El depósito de películas de grafeno se llevó a cabo en un horno tubular marca Lindeberg-Blue M, modelo TF55035A-1 de una sola fase. El cual consta de un tubo de cerámica 1 pulgada de diámetro externo y puede alcanzar hasta 1100°C.

Una vez colocado el sustrato en el tubo, la temperatura del reactor fue llevada hasta una temperatura de 1030°C bajo una atmósfera de Ar: H<sub>2</sub> (250 SCCM: 40 SCCM). Después de alcanzar la temperatura de 1030°C, el sustrato se sometió a un tratamiento térmico denominado recocido (annealing), con una duración de 60 minutos. Posteriormente, al finalizar el tiempo del recocido se realizó el depósito del

grafeno, a partir de una mezcla de gases argón, hidrógeno y metano en las proporciones 250 SCCM: 40 SCCM: 12.5 SCCM, respectivamente, por un periodo de 10 minutos. Finalmente, el sistema se enfrió hasta alcanzar 150°C.



**Figura 13.** Esquema general de depósito de películas.

#### 4.2.3. DECORACIÓN DE PELÍCULAS DE GRAFENO CON EUROPIO.

La decoración de las películas de grafeno se llevó a cabo mediante la técnica *R.F. Sputtering*. De manera general podemos decir que esta técnica consiste en un proceso de bombardeo iónico a un blanco (nombrado comúnmente *target*) del material a depositar, en este caso es un target de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas sean acelerados con suficiente energía, que permita arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ion golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato, en éste caso el grafeno sobre cobre,



y adherirse a él. Cabe señalar que el plasma es conformado por los gases de proceso; en este caso argón.

El equipo de *R.F. Sputtering* utilizado en la decoración de las películas de grafeno, es un sistema acoplado a un magnetrón. La potencia de radio frecuencia (*R.F.*) utilizada fue de 50 Watts, con una distancia entre el blanco (*target*) y el sustrato de 7.5 cm, con presión de vacío y trabajo de  $3.5 \times 10^{-5}$ , un flujo de Argón de 20 SCCM, todo ello a una temperatura de 400°C.



**Figura 14.** Equipo de depósito *R.F. Sputtering*.

#### **4.2.4. CARACTERIZACIÓN.**

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas y equipos mencionados a continuación.

##### *Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)*

La morfología de las muestras fueron caracterizadas, utilizando diversos microscopios, entre estos, Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) JEOL 7600, Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM 7600F y Microscopio Electrónico de Barrido Convencional JSM-6400.

### *Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)*

La presencia y distribución del europio en el óxido de grafeno, su forma, tamaño y distancia interplanar se analizaron usando un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) Phillips Tecnai TF-20 con un voltaje de aceleración de 200 kV. Los materiales se prepararon dispersándolos en alcohol isopropílico a través de un baño de ultrasonido. Posteriormente, la solución se colocó en una rejilla de cobre.

### *Espectroscopía Fotoelectrónica por Rayos X*

Esta técnica de caracterización fue utilizada para determinar la composición superficial y el estado de oxidación de los elementos. La medición se realizó en un equipo Thermo Scientific con una fuente de rayos X procedente de un monocromador AlK $\alpha$ , con un tiempo de erosión de 15 segundos.

### *Espectroscopía RAMAN*

La espectroscopía RAMAN se realizó en un equipo Alpha 300 WITEC, utilizado para observar los modos de vibración en el sistema de las muestras, así como también, para determinar su grado de desorden y su densidad de defectos.

### *Infrarrojo*

La medición cualitativa de los grupos funcionales para el óxido de grafeno y óxido de grafeno decorado con europio se realizó con un espectrofotómetro infrarrojo provisto de transformada de Fourier (Bruker, 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, infrarrojo medio).

### *Fotoluminiscencia*

La medición de fotoluminiscencia se realizó en un espectrofotómetro fluorómetro FluoroMax-4s modelo F-7000 equipado con una lámpara de 150-W Xe, utilizada como fuente de excitación, usando una longitud de onda de excitación de 277 nm y una velocidad de escaneo de 240 nm/min.

## **5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

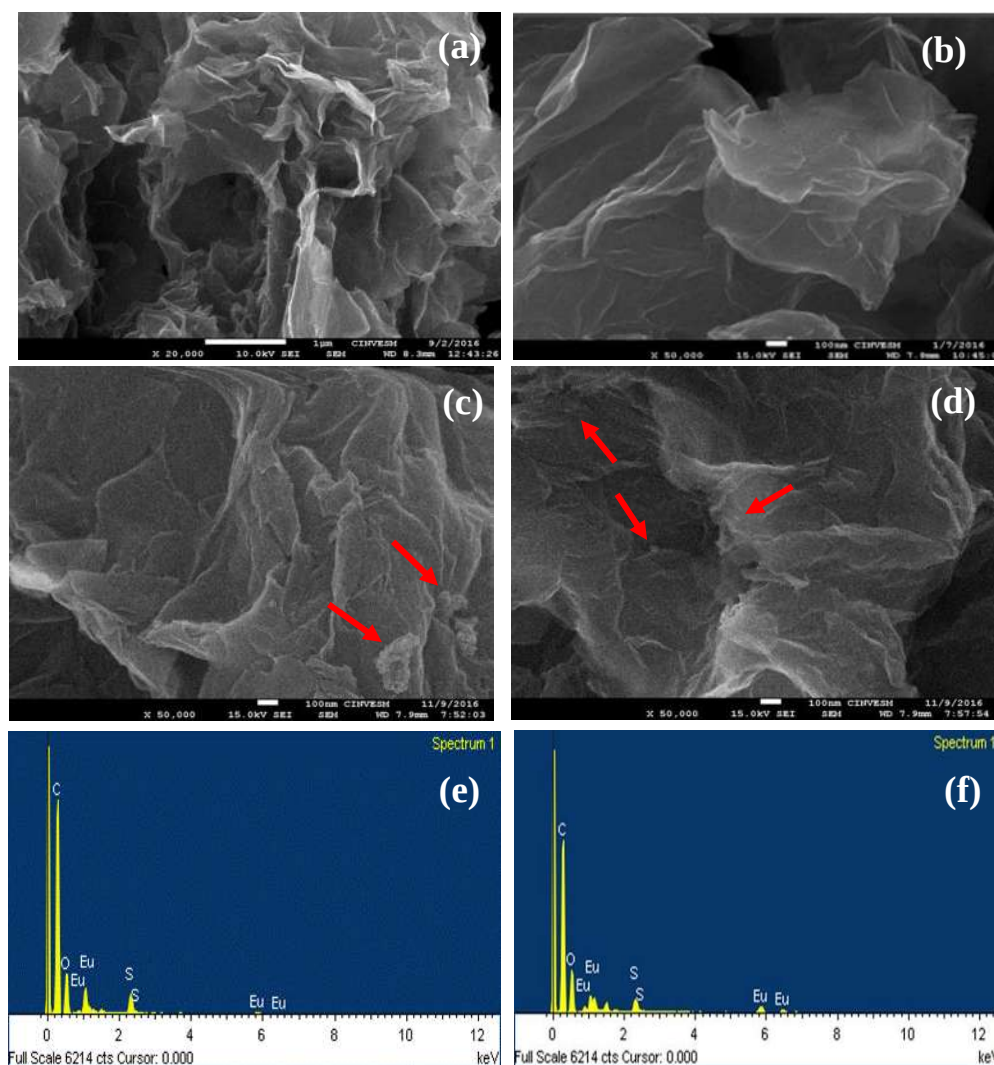
Los resultados que se presentan a continuación se dividen en dos secciones, la primera de ellas involucra el óxido de grafeno, obtenido a partir del método de Hummers y su decoración con óxido de europio utilizando el surfactante SDS.

La segunda parte, presenta los resultados obtenidos en el depósito de películas de grafeno mediante el método CVD y su decoración posterior con óxido de europio utilizando la técnica de R.F. Sputtering.

### **5.1 ÓXIDO DE GRAFENO DECORADO CON EUROPIO Y EL USO DEL SURFACTANTE SDS.**

#### **5.1.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.**

El análisis de morfología y del tamaño de partícula fue llevado a cabo en un microscopio electrónico de barrido y se muestran los resultados en la Fig. 16, en la cual, se puede observar la forma de las láminas del óxido de grafeno, así como dispersión del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . En la Figura 15 (a) y Figura 15 (b) se pueden observar las láminas de óxido de grafeno (OG), mientras que en la Figura 15 (c) se presenta la muestra de OG-Eu-SDS, en la cual se identifican algunos aglomerados de aproximadamente 300 nm dispersos sobre el óxido de grafeno, sin ningún patrón de dispersión específico. En el caso del compuesto de OG-Eu-SDS  $\text{H}_2$ , en la Figura 15 (d), se observa una apariencia más compacta consistente en hojas con bordes afilados. En ellas se aprecian pequeños puntos blancos correspondientes a nanopartículas de europio, dispersas a lo largo de las láminas. El análisis EDS en la Figura 15 (e) y Figura 15 (f) demuestra la presencia de europio en ambas muestras.



**Figura 15.** Imágenes MEB de la hoja de grafeno (a) y (b) GO; (c) OG-Eu-SDS; (d) OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>; Análisis de EDS (e) OG-Eu-SDS y (f) OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>.

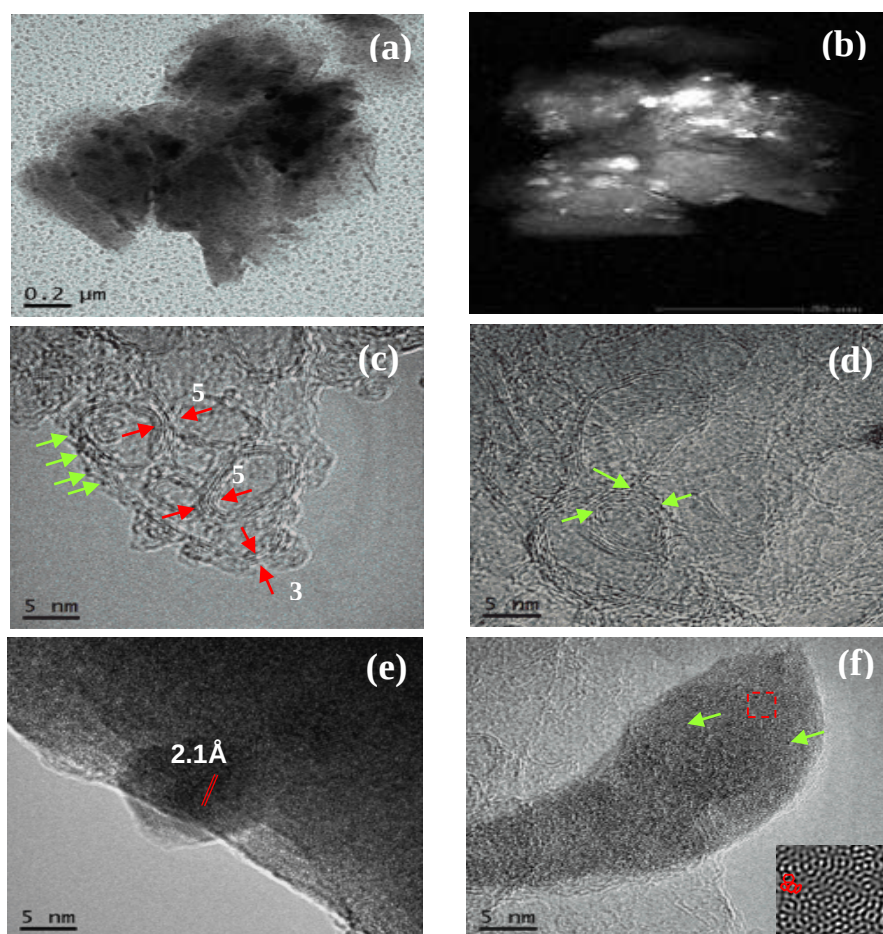
### 5.1.2 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET).

El análisis en el Microscopio Electrónico de Transmisión, es importante para determinar la estructura de la muestra, dónde las imágenes de alta resolución permiten identificar las fases cristalinas mediante la medición de la distancia interplanar, reconocer la distribución del Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la formación de agregados en la superficie.

Las imágenes MET para el compuesto OG-Eu-SDS se presentan en la Figura 16 (a) observándose puntos negros dispersos. Los mismos puntos que se muestran en la imagen de contraste z, Figura 16 (b), proporcionan puntos brillantes, que revelan la presencia de europio, distribuidos alrededor del centro del material, principalmente. Su tamaño es de aproximadamente 5-25 nm. En las imágenes de alta resolución (HRTEM), Figura 16 (c) y Figura 16 (d), se pueden ver varias estructuras parecidas a cebollas que consisten en 3 a 5 capas. La medición de los planos de éstas imágenes proporciona un valor de 0.34 nm, la cual corresponde a la distancia interplanar característica de óxido de grafeno y que coincide con la distancia interplanar de este tipo de estructuras conocidas como onion – like , tal como se reporta en diversos trabajos (He *et al.*, 2015), (Pei *et al.*, 2012), (J. Kim *et al.*, 2010). Se aprecia en ambas imágenes la presencia de puntos oscura colocadas a lo largo de las capas planas o curvas. Estos puntos corresponden a átomos de europio situados en la superficie de la grafeno, que son similares a los mencionados anteriormente y reportados por otros autores (Molina *et al.*, 2013). La formación de estructuras semi-cilíndricas y parecidas a cebollas, se considera como resultado de la presencia de surfactante y la irradiación por microondas. Algunos investigadores han estudiado los efectos de la interacción del surfactante SDS en superficies hidrófobas similares al grafito. De acuerdo con el trabajo previamente publicado por Domínguez (Dominguez, 2007), los experimentos muestran que los agregados semi-cilíndricos, son debidos a que la superficie del sustrato interactúa con los grupos de hidrofóbicos de la parte posterior del surfactante (usualmente compuesta por una cadena larga de hidrocarburos), esto a través de las fuerzas de Vander Waals. Con respecto a los sustratos hidrófilos, los agregados formaron cilindros y esferas completos, porque el primer contacto de los sustratos tiene lugar con los grupos principales del tensoactivo (la cual es conocida trivialmente como la cabeza del surfactante y se encuentra formada por el grupo sulfonato). El óxido de grafeno proporciona diferentes grupos funcionales de acuerdo con los modelos discutidos por varios autores. Se asemeja a la estructura de Hoffman y Holt, donde los planos basales de grafito tienen grupos epoxi dispersos, mientras que Ruess propone la incorporación de los grupos hidroxilo en los planos basales (Dreyer *et al.*, 2010). El modelo de Lerf y Klinowski es el más ampliamente aceptado teniendo en cuenta la decoración de carbono con grupos funcionales hidroxilo y epoxi y los grupos



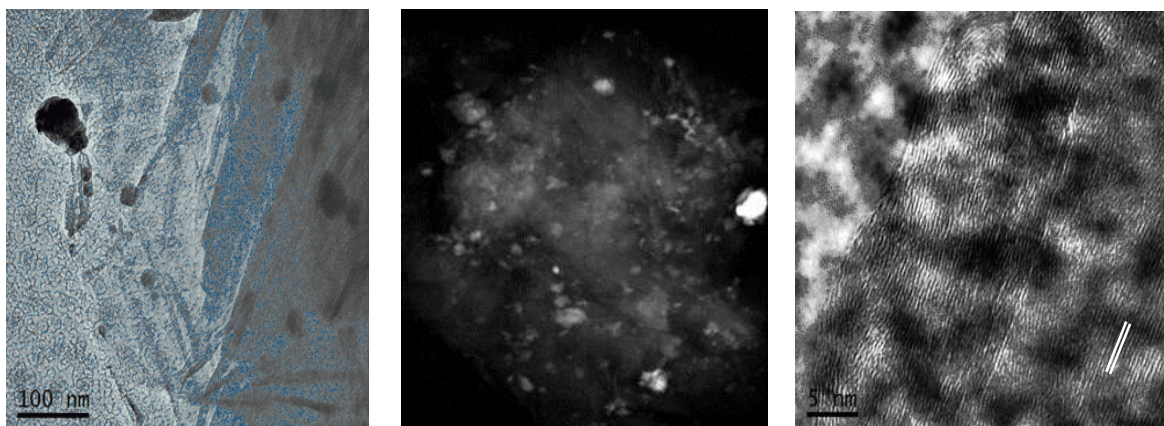
carbonilo como ácidos carboxílicos a lo largo de los bordes de grafeno (He *et al.*, 2015). Kim y colaboradores informaron que estos grupos funcionales transforman el óxido de grafeno a un material anfifílico que consiste en bordes hidrófilos y proporcionan hidrofobicidad en el plano basal (Pei *et al.*, 2012). Basándonos en esas afirmaciones y considerando también los estudios de simulación de Wu y Yang (Wu and Yang, 2012), consideramos que nuestros resultados están de acuerdo, ya que estos demostraron que el tensoactivo promueve la configuración de micelas formando semi-cilindros y estructuras en forma de cebollas, sobre la superficie del óxido de grafeno.



**Figura 16.** Imágenes MET de OG-Eu-SDS, (a) imagen MET; (b) imagen de contraste z; HRTEM (c), (d), (e) y (f).

La presencia de europio se muestra en la Figura 16 (e), donde el europio se asocia con el oxígeno dando lugar a una estructura de tipo BCC  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , esto de acuerdo con la distancia interplanar calculada de 2.1 Å, y de acuerdo con la tarjeta PDF WIN

76-0154. El tamaño de partícula observado es de 10 nm. Por último, con relación a la Figura 16 (f) se observa la formación de un semi-cilindro, situado en la superficie del óxido de grafeno, que muestra una secuencia hexagonal con puntos negros, que indican la interacción del europio con la estructura subyacente.



**Figura 17.** Imágenes MET para OG-Eu-SDS H<sub>2</sub> (a) imagen MET; (b) contraste z y (d) imagen HRTEM.

En el caso del material OG-Eu-SDS - H<sub>2</sub>, el cual fue sometido a un tratamiento térmico bajo una atmósfera de Hidrógeno, con el fin de manipular el estado de oxidación del europio, se muestra en la Figura 17 (a), dónde exhibe puntos pequeños extendidos a lo largo del material con un tamaño aproximado entre 5 y 30 nm. La imagen de contraste z, Figura 17 (b) muestra puntos brillantes, que indican la presencia de europio. Por último, la imagen de HRTEM proporcionada en la Figura 17 (c), muestra una distancia interplanar de 3.1 Å; un valor distintivo del óxido de europio cúbico (Carta de PDF WIN 76-0154). Esta muestra no presenta los agregados observados en el compuesto OG-Eu-SDS, desaparecen completamente de la superficie del óxido de grafeno, debido a que existe una interacción débil entre los agregados y la superficie de óxido de grafeno, y que aparentemente fueron eliminados con el tratamiento térmico.

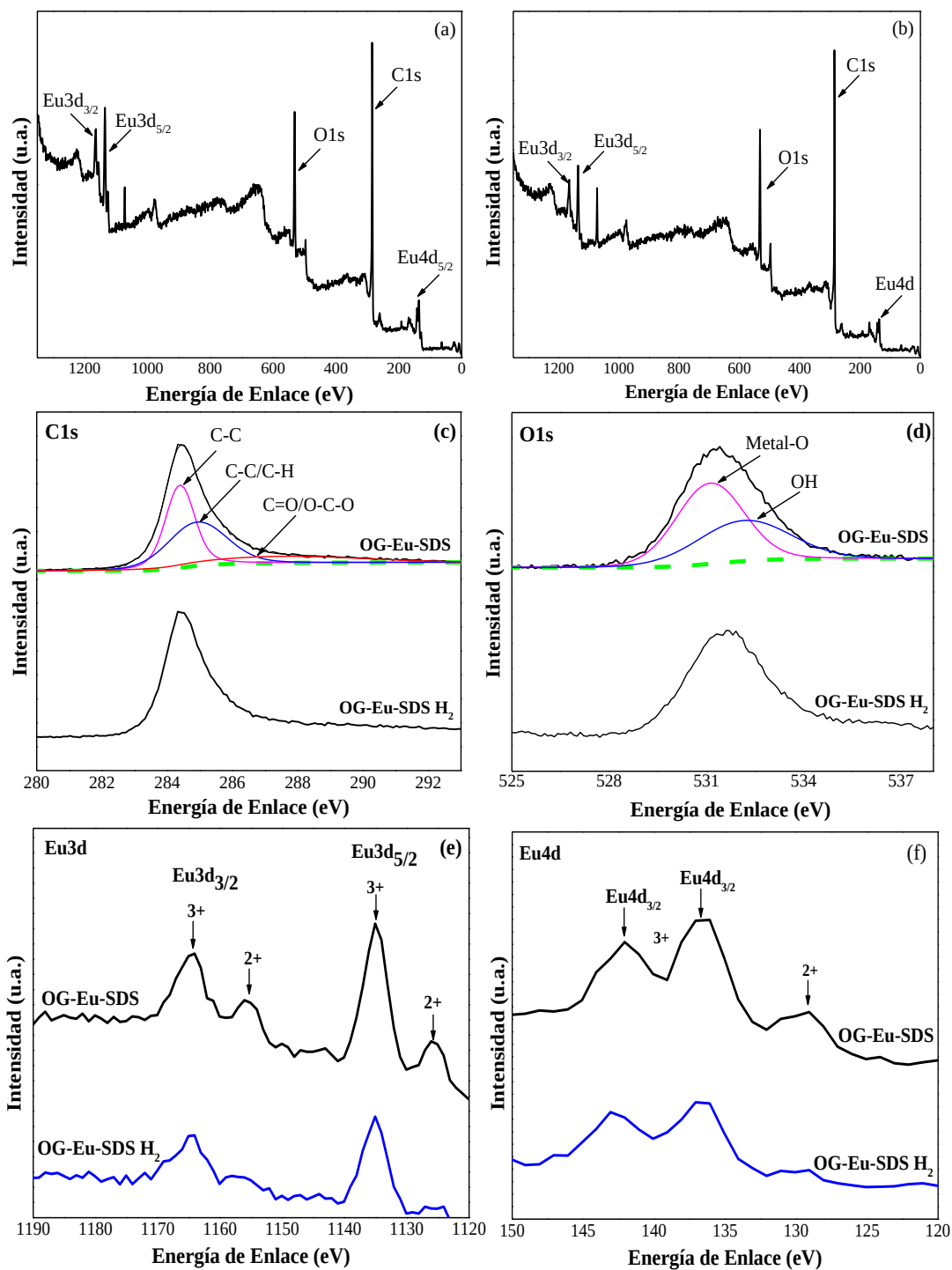
### 5.1.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X

Los análisis XPS se llevaron a cabo para evaluar la composición química de las muestras y el estado de valencia del europio. Así como también para elucidar la configuración del carbono. Los espectros de XPS se deconvolucionaron usando el programa de Analyzer. La Figura 18 (a) y Figura 18 (b) muestran el barrido general (survey) de las muestras OG-Eu-SDS y OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>, respectivamente. La Figura 18 (c) muestra el pico del C1s correspondiente a OG-Eu-SDS, el cual fue deconvolucionado por medio del programa Analyzer. Éste es comparado con la señal de carbono para OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>, describiendo una diferencia mínima entre sí. La energía de unión a 284.5eV indica la hibridación de carbono sp<sup>2</sup>, mientras que la señal a 285.0 eV corresponde a grupos sp<sup>3</sup> C-C y C-H en anillos de fenilo. También la presencia de grupos de oxígeno C = O y O-C-O a 287.7 eV (J. Kim *et al.*, 2010), grupos funcionales que pueden observarse en el espectro Infrarrojo. Es necesario mencionar que no existe un cambio significativo o un desplazamiento en el pico del carbono del óxido de grafeno con respecto a las muestras decoradas con europio. Lo que sugiere que el europio no está directamente enlazado con el carbono. Sin embargo, la interacción entre carbono - europio se da a través de grupos funcionales que contienen oxígeno (Gupta *et al.*, 2011). La Figura 18 (d) que muestra la deconvolución del oxígeno, donde el compuesto sin tratamiento térmico, muestra el pico a 531.1 eV denotando óxidos metálicos; en este caso la unión Eu-O (Molina *et al.*, 2013), (Mercier *et al.*, 2006) y que también está presente en el compuesto sometido a tratamiento térmico.

El espectro que se muestra en la Figura 18 (e) pertenece al europio 3d. Dónde existen picos asociados con las transiciones 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub> que se localizan a 1134.6eV y 1164.0eV, respectivamente, coincidiendo con el estado de oxidación 3+, mientras que los picos característicos ubicados a 1125.6eV y 1155.4eV corresponden al estado de oxidación 2+ (Cho, 1999; Kumar *et al.*, 2015), (Chae *et al.*, 2011). El procedimiento de deconvolución realizado para la muestra de OG-Eu-SDS muestra la presencia de europio en dos estados de oxidación, 3+ y 2+. La comparación de ambas curvas permite observar que el compuesto sometido a



tratamiento térmico muestra una disminución de intensidad para todos los picos, donde los picos correspondientes al estado de oxidación 2+ tienden a desaparecer.



**Figura 18.** Espectros XPS (a) Carbono; (b) Oxígeno; (c) Europio 3d y (d) Europio 4d.

Con respecto a la Figura 18 (f), esta presenta tres señales situadas en 144.1 eV, 136.4eV y 129.5eV correspondientes al Eu4d. Los dos primeros corresponden al estado de oxidación de europio 3+, mientras que el último pico está relacionado al estado de oxidación 2+. Una vez más, se puede observar en la muestra sometida a tratamiento térmico que presenta la supresión del pico con estado de oxidación 2+.

Los resultados proporcionados a través del procedimiento de deconvolución en relación con el contenido químico superficial de los elementos C, O y Eu se resumen en la Tabla 3. El contenido atómico de europio 3d para la muestra OG-Eu-SDS es de 3.13%; Mientras que para la muestra de OG-Eu-SDS H<sub>2</sub> el contenido de Eu es 2.03%. La disminución del contenido de europio es evidente en la muestra bajo flujo de hidrógeno y tratamiento térmico (OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>). Además, la desaparición de estructuras de cebolla y agregados semi-cilíndricos, después del tratamiento térmico, se ha observado en imágenes MET y en el análisis de XPS, el porcentaje de reducción del contenido de europio, indica que el mayor contenido de europio se encontró como agregados atómicos en la muestra de OG-Eu-SDS. Lo cual puede significar que estos agregados pueden desarrollar enlaces más débiles con la superficie del grafeno. Por otra parte, es necesario destacar que el tratamiento térmico permite oxidar Eu<sup>2+</sup> a Eu<sup>3+</sup> siendo necesario para mostrar fotoluminiscencia.

**Tabla 3.** Contenido porcentual atómico para las muestras de OG-Eu-SDS y OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>.

| Muestra                        | % Atómico |       |       |
|--------------------------------|-----------|-------|-------|
|                                | C         | O     | Eu 3d |
| <b>OG-Eu-SDS</b>               | 72.95     | 20.84 | 3.13  |
| <b>OG-Eu-SDS H<sub>2</sub></b> | 71.55     | 21.57 | 2.03  |

#### 5.1.4. INFRARROJO

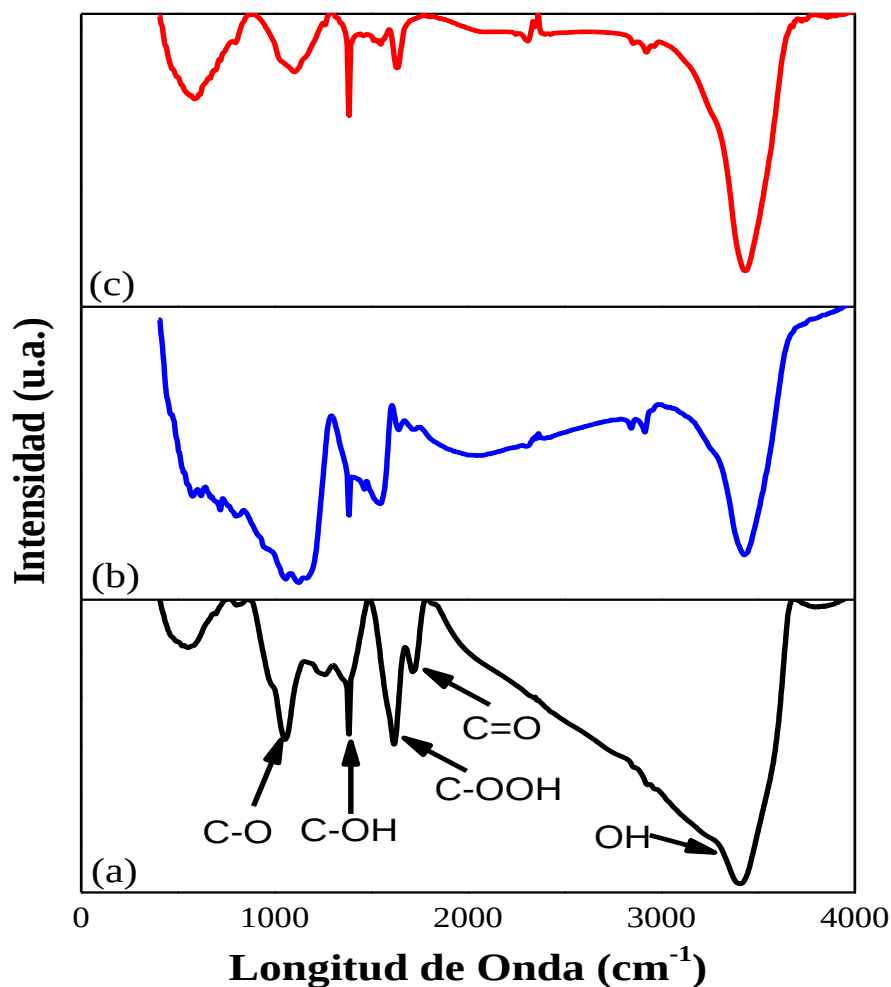
La espectroscopía de Infrarrojo es una herramienta que permite identificar grupos funcionales, mediante señales que corresponden a la vibración de un enlace en específico, con lo cual se podrá detectar el tipo de enlace que realiza el metal, en este caso el europio.

En la Figura 19 se muestran los espectros infrarrojos por transformada de Fourier (FTIR) del GO, OG-SDS-Eu y OG-SDS-Eu H<sub>2</sub> y sus grupos característicos. De acuerdo con el trabajo de Anh T. y colaboradores, los principales picos de óxido de grafeno están asociados al OH que se encuentran en la superficie del GO, y a enlaces C = O correspondiente a los grupos carboxílicos (Anh *et al.*, 2011), tal como se observa en la Figura 19 (a). En esta misma figura, hay señales atribuidas a los grupos C-OH que son asociados con los picos de estiramiento de C-O y picos de flexión C-OH (Mo *et al.*, 2016), (J. Y. Kim *et al.*, 2010), (Pol *et al.*, 2009). Por otra parte, en la Figura 19 (b) correspondiente al OG-SDS-Eu se observa una disminución significativa en el estrechamiento del pico correspondiente a los grupos funcionales OH, de igual forma para la muestra OG-SDS-Eu H<sub>2</sub> (Figura 19 (c)) teniendo el pico más estrecho de todas la muestras.

Con respecto al grupo funcional C = O no se percibe claramente su presencia, en el muestra OG-SDS-Eu de la Figura 19 (b), en contraste, la banda correspondiente al grupo funcional C = C incrementa su intensidad al igual que la banda que va desde 400 hasta 1200 cm<sup>-1</sup> aproximadamente. Estas mismas bandas decrecen en el caso de la muestra con el tratamiento térmico (Figura 19 (c)).

De acuerdo con trabajos previos, los picos que aparecen en el intervalo de 700 a 400 cm<sup>-1</sup> para la muestra OG-SDS-Eu en la Figura 19 (b), están relacionados con las vibraciones Eu-O (Hussein, 2003), (Dresselhaus *et al.*, 2010), así mismo, esto coincide con los resultados obtenidos en XPS, en los cuales se destaca la existencia del europio y su interacción con el oxígeno. Además se puede señalar la pérdida evidente de europio con la disminución de la intensidad de la banda situada entre 400 y 700 cm<sup>-1</sup>, correspondiente al europio, de la muestra OG-SDS-Eu H<sub>2</sub> en la Figura 19 (c). Hecho que se puede visualizar con los porcentajes atómicos

obtenidos en análisis de XPS, donde la muestra OG-SDS-Eu H<sub>2</sub> contiene un porcentaje menor de europio.



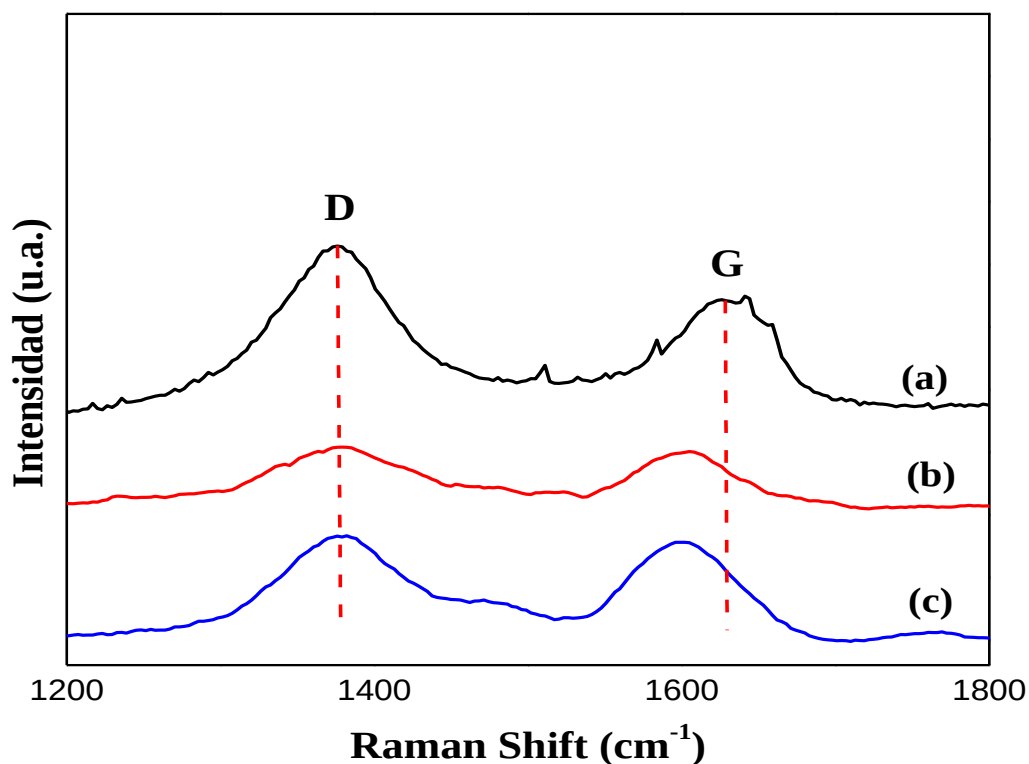
**Figura 19.** Espectros IR de (a) OG, (b) OG-Eu-SDS y (c) OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>.

### 5.1.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los análisis de espectroscopía Raman es una técnica para estudiar modos de baja frecuencia, proporcionando información como los modos vibracionales del sistema a estudiar, además de ello, en el estudio del grafeno es una herramienta fundamental para conocer el desorden que existe en su estructura, la densidad de defectos y el número de capas que lo conforman.

Los espectros de Raman se pueden observar en las Figura 20 (a) OG, Figura 20 (b) OG-Eu-SDS y Figura 20 (c) OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>. En general, el óxido de grafeno (Figura

20 (a)) presenta los picos característicos, D y G situados a  $1375\text{ cm}^{-1}$  y  $1628\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Dónde la banda D está relacionada con el desorden en los sistemas de carbono hibridado  $\text{sp}^2$ , mientras que la banda G considera la modificación de su estructura geométrica plana, que es tan sensible a los efectos de la deformación en los nanocarbonos  $\text{sp}^2$ .



**Figura 20.** Espectros de Raman para (a)OG; (b) OG-Eu-SDS; (c) OG-Eu-SDS  $\text{H}_2$ .

El pico D de la muestra OG-Eu-SDS en la Figura 20 (b) tiene un ensanchamiento muy notorio, mientras que en la Figura 20 (c), referida a la segunda muestra con el tratamiento térmico tiende a disminuir su ensanchamiento y a incrementar su intensidad. Por otro lado, los dos compuestos con y sin el tratamiento térmico presentan un desplazamiento de 26 y  $29\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, del pico G hacia el rojo (a bajas frecuencias) por lo que la banda G responde a la presencia del impurificante (Ferrari, 2007), (Online *et al.*, 2013), en este caso a la presencia del europio. Material que también se detectó en los espectros de XPS y de Infrarrojo.

Las relaciones  $I_D/I_G$  que indican el grado de desorden de un material, fueron calculados para cada una de las muestras, el cual consiste en el obtener el cociente de la intensidad del pico G entre la intensidad del pico D. Dónde **GO > OG-Eu-SDS H<sub>2</sub> > OG-Eu-SDS**, de acuerdo con sus valores numéricos obtenidos  $1.23 > 0.86 > 0.85$ , indicando que la muestra sin tratamiento térmico cuenta con un grado similar de desorden en su estructura al igual que el material sin el tratamiento térmico, sin embargo, la densidad de defectos ( $n_D$ ) mostrada en la Tabla 4, permite determinar que la muestra OG-Eu-SDS tiene la menor cantidad de defectos en su estructura. Lo cual permite emitir luminiscencia en la longitud de onda del rojo. Resulta necesario señalar que la distancia entre defectos ( $L_D$ , ecuación 1) y densidad de defectos ( $n_D$ , ecuación 2), son parámetros que proporcionan información acerca de la configuración de la estructura de carbono, en otras palabras, se refieren a la cantidad de carbon amorfo con hibridación  $sp^3$ , que se encuentra presente en la estructura de carbono (Ferrari and Robertson, 2000), en éste caso en el óxido de grafeno decorado con  $Eu_2O_3$ .

$$L_D^2 = \frac{4.3 \times 10^3}{E_L^4 (eV^4)} \left( \frac{I(G)}{I(D)} \right) \quad (1)$$

$$n_D^2 (cm^2) = (7.3) * 10^9 E_L^4 (eV^4) \frac{I(D)}{I(G)} \quad (2)$$

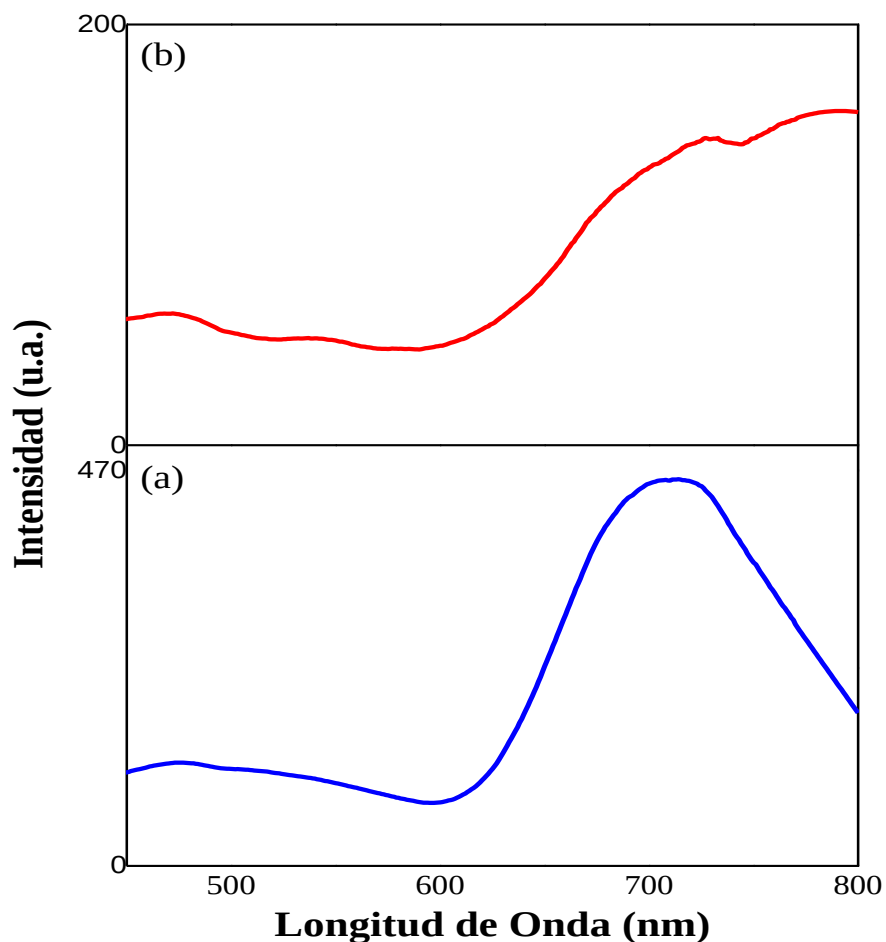
**Tabla 4.** Análisis de desorden y densidad de defectos de GO, OG-Eu-SDS y OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>.

| Muestra                        | I(D) / I (G) | L <sub>D</sub> | N <sub>D</sub>        |
|--------------------------------|--------------|----------------|-----------------------|
| <b>GO</b>                      | 1.23         | 22.46          | $1.32 \times 10^{13}$ |
| <b>OG-Eu-SDS</b>               | 0.85         | 50.80          | $9.15 \times 10^{11}$ |
| <b>OG-Eu-SDS H<sub>2</sub></b> | 0.86         | 50.50          | $9.26 \times 10^{12}$ |

### 5.1.6. FOTOLUMINISCENCIA

En la Figura 21, se comparan los espectros de fotoluminiscencia de emisión para ambos compuestos, bajo una longitud de onda de excitación de 277 nm. Esta medición permitirá determinar la existencia de la mejora de la fotoluminiscencia en ambos materiales.

De acuerdo con trabajos previos se ha informado que la emisión de fotoluminiscencia del GO, se localiza en el rango del azul (Eda *et al.*, 2010), para ello se realizó la medición de OG, lo cual se puede observar en el Apéndice B. En la Figura 21 (a) que corresponde al OG-Eu-SDS muestra dos bandas de fotoluminiscencia situadas a 475 y 710 nm. Para la Figura 21 (b) correspondiente al OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>, la banda situada en 475 nm disminuye, y la segunda, describe el mismo comportamiento. El pico se encuentra en una longitud de onda de 712 nm, sin embargo la intensidad decae en un cincuenta por ciento, aproximadamente. Por otro lado, la banda situada a 475 nm es el resultado de la interacción entre el óxido de grafeno y el óxido de europio 2+ , que proporciona la emisión en el rango del azul (Park *et al.*, 2015). La señal cercana a 700 nm se atribuye a la emisión roja, asignada a las transiciones  $^5D_0-^7F_J$  ( $J = 1, 2, 3, 4$ )  $\text{Eu}^{3+}$ . Estas líneas dependen de la posición de los iones  $\text{Eu}^{3+}$  ligados alrededor del centro metálico y a la simetría local, de acuerdo con Gupta K. y colaboradores (Gupta *et al.*, 2011).



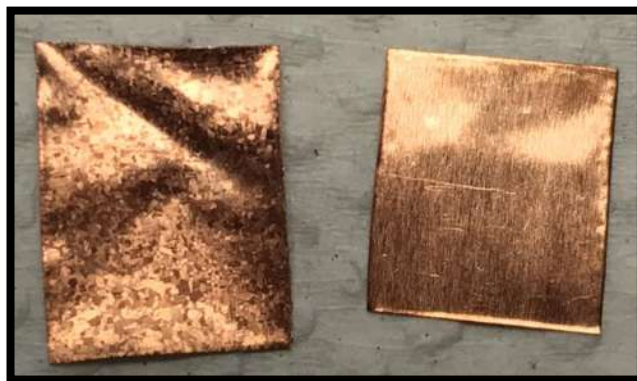
**Figura 21.** Espectros de fotoluminiscencia de (a) OG-Eu-SDS y (b) OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>.

## 5.2 DEPÓSITO DE PELÍCULAS DE GRAFENO.

### 5.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

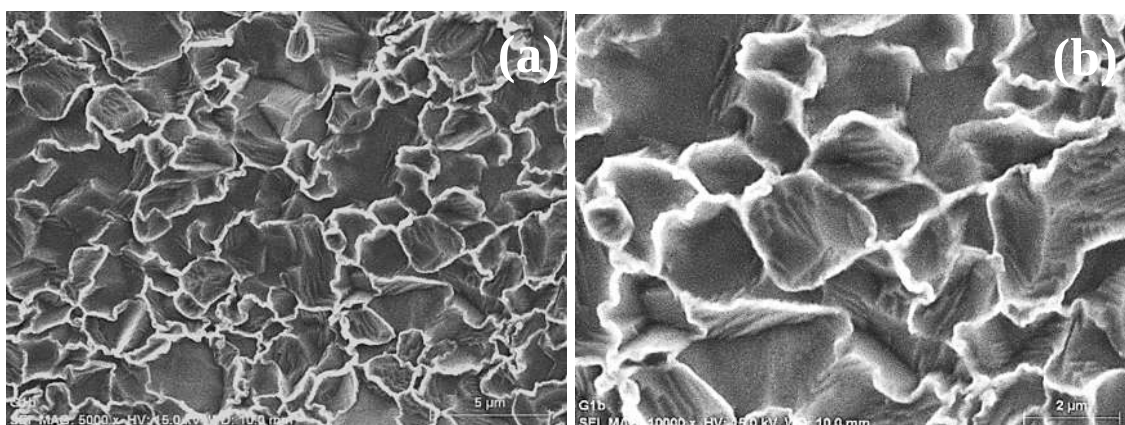
A pesar de poder distinguir algunas diferencias a simple vista de la superficie de la película de grafeno (izquierda) y el sustrato de cobre (derecha), en la Figura 22, es necesario hacer uso de una herramienta como el MEB para visualizar de manera puntual y magnificada su superficie y con ellos profundizar en la morfología que la conforma.





**Figura 22.** Película de grafeno (izquierda) y Substrato de Cobre (derecha)

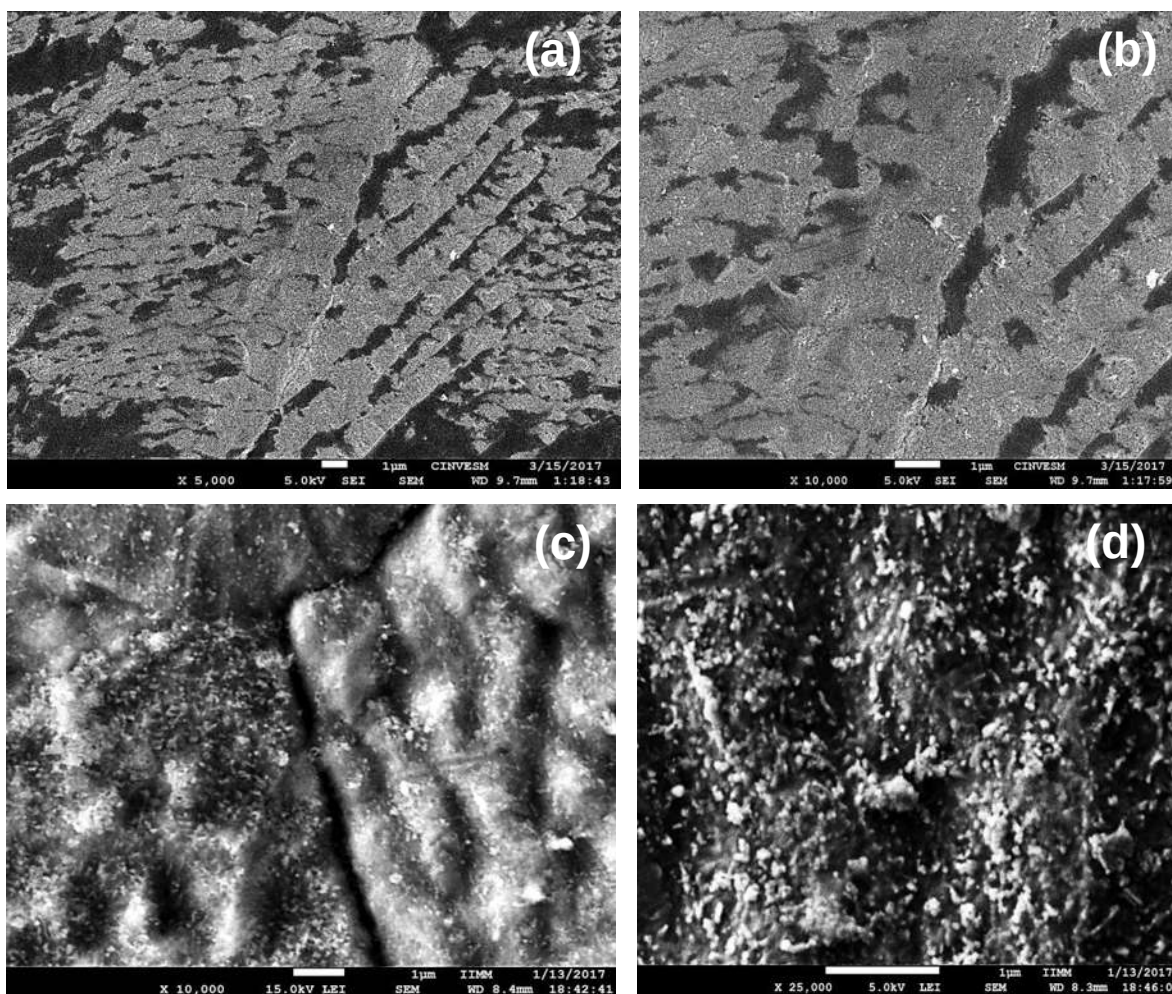
En las imágenes de MEB, Figura 23 (a) y Figura 23 (b), se puede observar el grafeno depositado sobre substrato de cobre. La película muestra una morfología con algún grado de rugosidad, en el cual puede distinguirse las fronteras de grano.



**Figura 23.** Imágenes de Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) del Grafeno depositado sobre cobre (Gs) a diferentes magnificaciones (a)5000x y (b) 10000x.

En la Figura 24, se muestra grafeno decorado con europio mediante la técnica de R.F. Sputtering. El depósito se hizo utilizando dos tiempos de 30 y 60 minutos. La Figura 24 (a) y la Figura 24 (b) muestran un esquema general de la película para 30 minutos, la cual exhibe un recubrimiento gris que acentúa una forma escalonada en el grafeno, sin embargo, esta forma que adquiere es debida al substrato de cobre y al tratamiento térmico realizado. La Figura 24 (c) presenta un acercamiento a la superficie, la cual denota una morfología ondulante con agregados sobre su

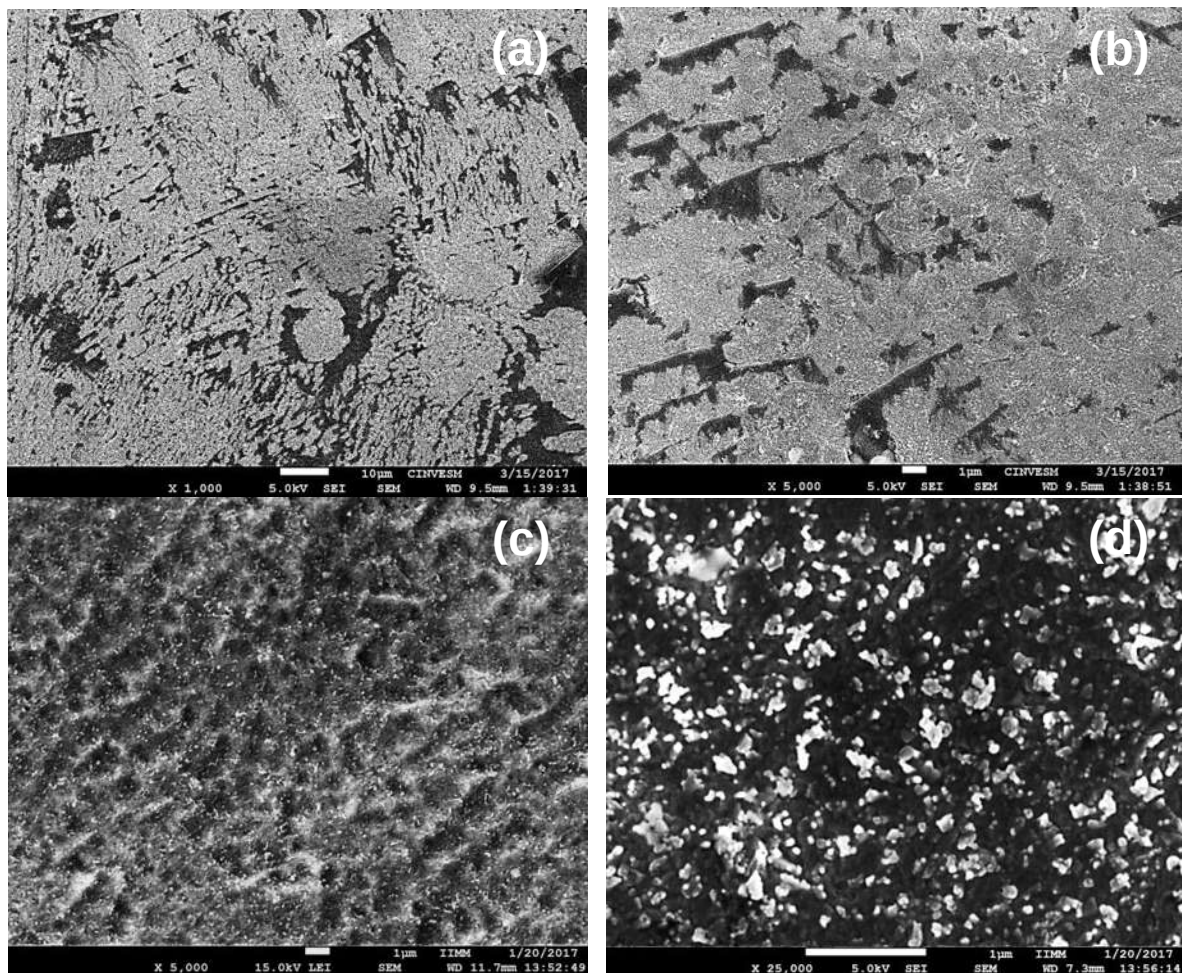
superficie. Finalmente la Figura 24 (d) muestra un acercamiento a la película dónde se observan partículas aglomeradas con un tamaño aproximado de 0.1 micras.



**Figura 24.** Imágenes de MEB del Grafeno decorado con óxido de europio por 30 minutos (GEu1), con diferente ampliación (a)5000x, (b)10,000x, (c) 10,000x y (d)25,000x.

En la Figura 25 (a) y la Figura 25 (b) se contempla la superficie de la película de grafeno, dónde las terrazas formadas por el substrato de cobre, se encuentran casi cubiertas por completo de óxido de europio. En la Figura 25 (c) se percibe la forma ondulada de la película y las partículas pequeñas depositas sobre la misma. Cabe señalar que la morfología de la película presenta depresiones que son debidas, como ya se mencionó anteriormente, al substrato de cobre y al tratamiento térmico realizado. Con respecto a la Figura 25 (d) se observan aglomerados de óxido de europio, los cuales son menores a 0.25  $\mu\text{m}$ .

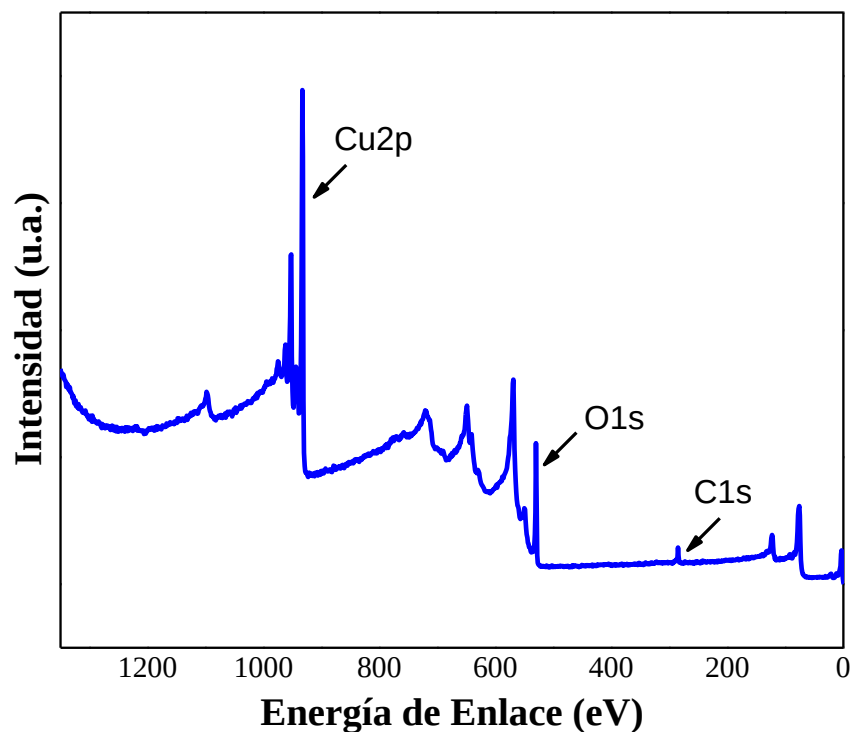




**Figura 25.** Imágenes de MEB del Grafeno decorado con europio 60minutos (GEu2) con diferentes ampliaciones (a) 1000x, (b) 5000x, (c) 5000x y (d) 25,000x.

### 5.2.2. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X.

La Figura 26 muestra el análisis general de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, para la película de grafeno sintetizada, en la cual se exhibe el Carbono, oxígeno y el cobre perteneciente al sustrato en el cual se depositó la película de grafeno.



**Figura 26.** Imagen de XPS para la película Gs.

Los resultados del análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, que se presentan en la Figura 27, exhiben la configuración del carbono, el estado de oxidación del europio y el contenido superficial para cada una de las películas. Dónde la Figura 27 (a) y Figura 27 (b) exhiben el barrido general para la muestra GEu1 y GEu2, respectivamente, en la cual se pueden observar los elementos encontrados en el material.

La Figura 27 (c) muestra las curvas obtenidas para el carbono de la película de grafeno (Gs), la cual fue deconvolucionada mediante el programa Analyzer, obteniéndose a 284.5 eV el enlace C-C perteneciente a la configuración  $sp^2$ . También se tiene presencia de enlaces entre carbono-oxígeno, tales como, C=O y C-O a 286 eV y 288 eV respectivamente (Kim and Whan, 2013). Esto indica que en su mayoría se tiene una configuración  $sp^2$ , para la película de grafeno. Una vez realizado el depósito de europio sobre la película de grafeno, se percibe una disminución en la intensidad del carbono para las muestras GEu1 y GEu2. Además no se detectó la presencia del grupo C-O, mientras se incrementa la intensidad para

el grupo C=O. Esta disminución de intensidad es atribuida al depósito de óxido de europio.

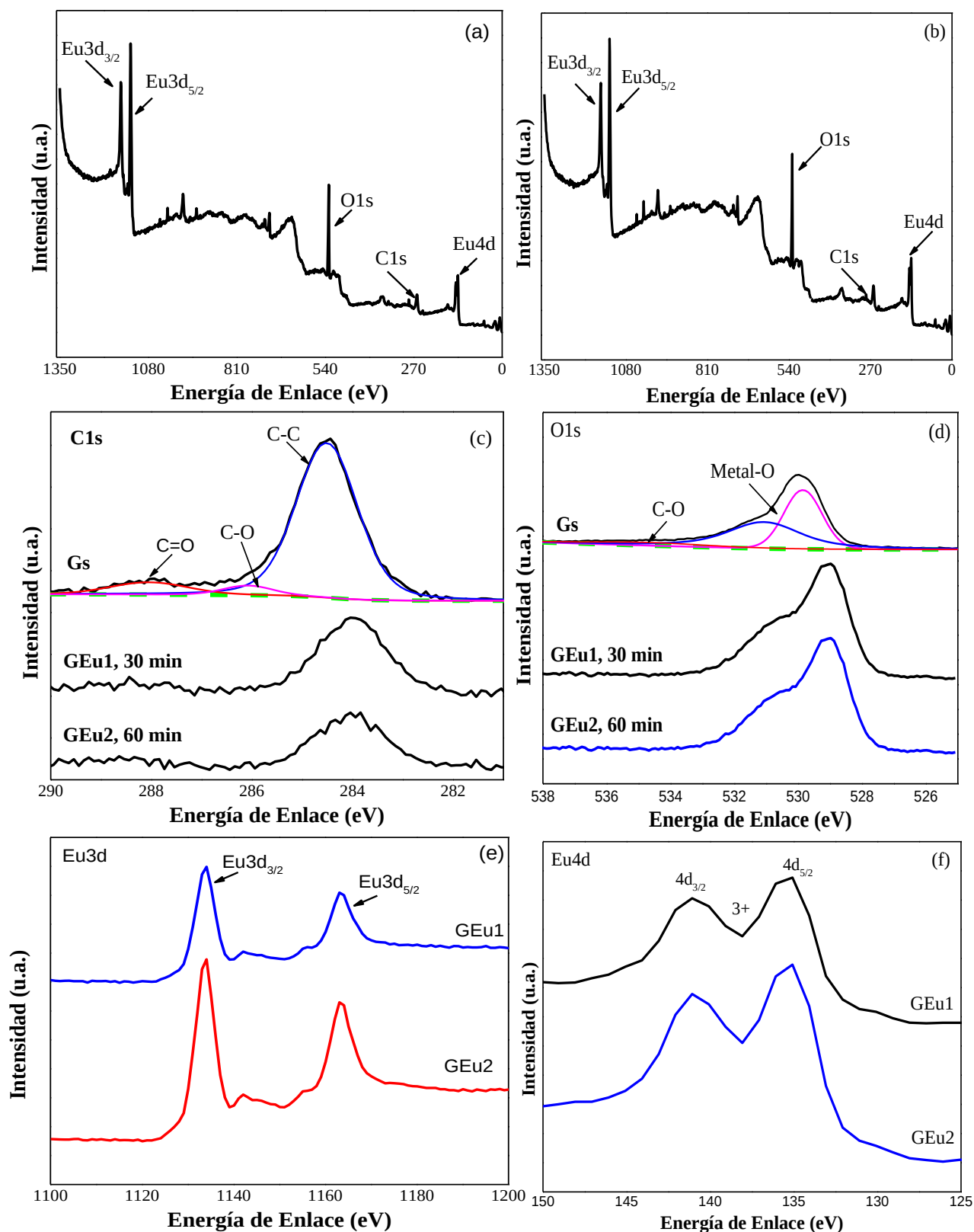
La Figura 27 (d) exhibe la deconvolución para el oxígeno, para la película de grafeno, registrándose en 531 eV, el cual es el pico característico del oxígeno 1s. También se tiene un enlace C-O a 534 eV y un enlace del oxígeno con un metal; el cual se atribuye a un enlace con el cobre a 529.8 eV (He *et al.*, 2015). Las películas GEu1 y GEu2, presentan un corrimiento del pico 529.8 eV, situándose en 529 eV, pico característico del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Mercier *et al.*, 2006).

Finalmente las Figuras 27 (e) y 27 (f), revelan la presencia de europio en configuración 3d y 4d, respectivamente. Determinándose para ambos casos el estado de oxidación del europio como 3+. El contenido en porcentaje atómico de las películas se expone en la Tabla 5, donde el mayor porcentaje atómico de contenido de europio se encuentra en la muestra GEu2 con 19.68%, lo cual representa un resultado congruente, ya que, esta muestra estuvo expuesta por mayor tiempo al óxido de europio; y resulta coherente al comparar con la muestra GEu1 en la cual se aprecia un contenido de 18.74%.

Con respecto al oxígeno contenido en la película de grafeno, éste se incrementa casi al doble en la muestra GEu1. La diferencia entre la muestra GEu1 y GEu2 en el contenido de oxígeno es de 2.72%. Finalmente el contenido atómico de carbono inicial en la película de grafeno, disminuye con 14.92% en la muestra GEu1, mientras que al comparar las muestras GEu1 y GEu2 la diferencia que se encuentra es de 3.69%.

**Tabla 5.** Porcentaje atómico de especies presentes en las muestras G, GEu1 y GEu2.

| Nombre de la muestra | C     | O     | Eu    |
|----------------------|-------|-------|-------|
| Gs                   | 26.15 | 33.7  | 0     |
| GEu1                 | 11.23 | 61.91 | 18.74 |
| GEu2                 | 7.54  | 64.63 | 19.68 |

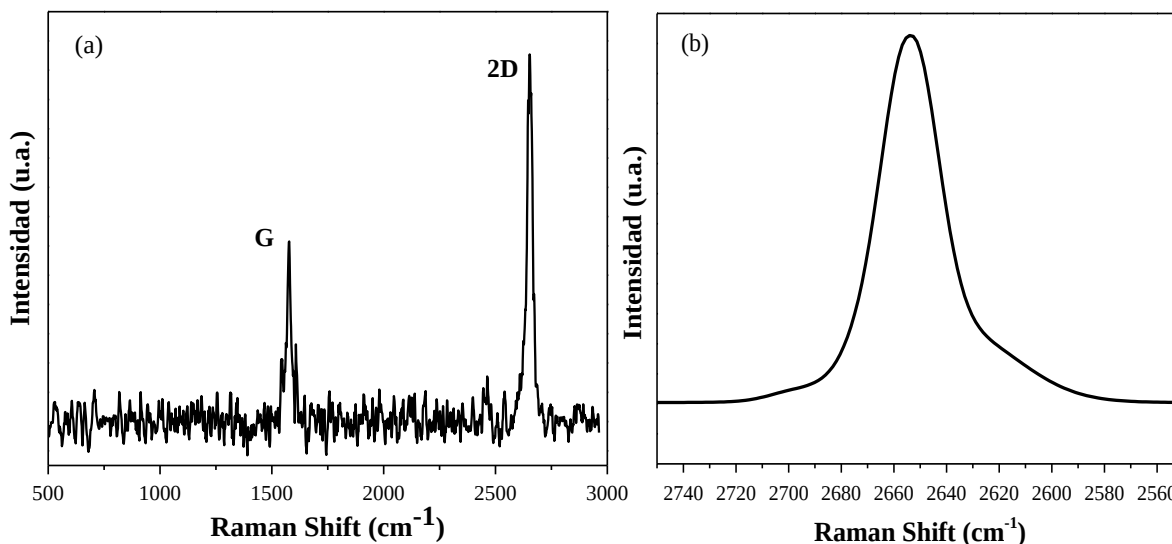


**Figura 27.** Espectros de XPS de las muestras Gs, GEu1 y GEu2. (a)Survey GEu1, (b)Survey GEu2 y las ventanas de energía de los elementos (c) Carbono, (d) Oxígeno, (e) Eu 3d y (f) Eu 4d para cada una de ellas.

En concordancia con este resultado es posible inferir que el decremento observado en el contenido de carbono determinado en las muestras GEu1 y GEu2 en comparación con la muestra testigo, Gs, es debido al depósito de europio. Así mismo, la diferencia en el porcentaje de Europio para las muestras GEu1 y GEu2, puede relacionarse inicialmente con el tiempo de depósito; sin embargo, para obtener valores mas precisos sería necesario monitorear por completo las superficies.

### **5.2.3. ESPECTROSCOPÍA RAMAN.**

Las películas fueron analizadas por espectroscopía Raman para evaluar su calidad, así como también, conocer el desorden y defectos que se tienen antes y después del depósito con óxido de europio. La Figura 28, muestra los espectros de Raman para la película de grafeno sintetizado mediante CVD, donde la Figura 28 (a) muestra el pico G a  $1577\text{ cm}^{-1}$  y el pico 2D a  $2653\text{ cm}^{-1}$ , lo cuales son picos característicos de grafeno. Recordemos que la banda G es altamente sensible a los efectos de deformación en los nano carbonos de configuración  $sp^2$  y puede utilizarse como un medio para detectar la modificación de la estructura geométrica del grafeno. En cuanto a la banda 2D, está se relaciona directamente con el número de capas y también puede ayudar a monitorear, junto con la banda G, el grado de impurificación del grafeno (Das *et al.*, 2008). La Figura 28 (b) presenta el pico 2D, la cual representa una capa de grafeno; hecho establecido previamente por otros autores (Ferrari, 2007). Así mismo se obtiene un valor  $I(2D) / I(G) = 0.5$  al comparar la intensidad de ambas bandas.



**Figura 28.** Espectros Raman para grafeno sintetizado (a) Espectro completo y (b) espectro que corresponde a la reflexión 2D.

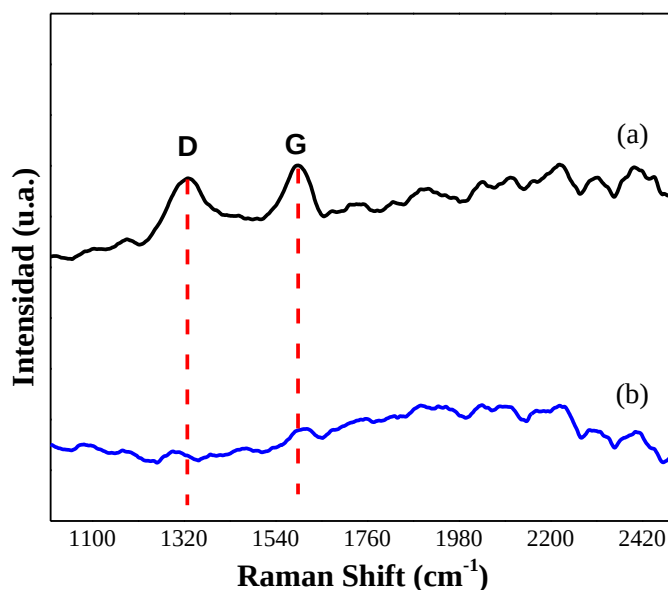
La película de grafeno inicial, presenta una sola capa. Pero cuando la decoración se lleva a cabo, el espectro Raman de las películas muestra la modificación del grafeno. Los espectros de Raman en la Figura 29 (a) GEu1 y en la Figura 29 (b) GEu2, muestran que después de la decoración de la película de grafeno, aparecen los picos D y G lo que conduce a asumir que el depósito de óxido de europio tuvo una influencia significativa en el desorden de la película de grafeno, y como consecuencia se tiene la ausencia del pico 2D. Para entender esta evolución de la película de grafeno es necesario seguir las etapas de desorden del grafito. En el trabajo de Ferrari A. C. y Robertson J., se describen tres etapas de clasificación del desorden de carbono, que va desde grafito a carbono amorfo. Las tres etapas son (1) transición de grafito a grafito nanocristalino; (2) transformación de grafito nanocristalino a bajo carbono amorfo sp<sup>3</sup>; (3) evolución de bajo carbono amorfo sp<sup>3</sup> a alto carbono amorfo sp<sup>3</sup> (Ferrari and Basko, 2013).

La primera etapa implica el cociente  $I(D) / I(G)$  que se refiere al desorden del material. Cuando el cociente incrementa, existe una transición del grafito al grafito nanocristalino, en otras palabras, un valor más alto implica una mayor cantidad de



grafito nanocristalino presentando menor desorden. El desorden obtenido está directamente relacionado con la configuración  $sp^2$ , lo que implica una mayor presencia de configuración  $sp^3$  y por ende la pérdida de movilidad electrónica, transparencia, flexibilidad y dureza, significando que comienza a perder las propiedades excepcionales que caracterizan al grafeno.

Para la película GEu1, los picos D y G están situados en  $1326$  y  $1592\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Mientras que para GEU2 se tiene  $1303$  y  $1604\text{ cm}^{-1}$  para el pico D y G. El cociente fue calculado para ambas muestras decoradas y el resultado se puede observar en la Tabla 6. Donde la muestra GEu1 tiene el valor más alto de  $I(D) / I(G)$  siendo éste de  $1.031$  y para la muestra GEU2 es de  $0.86$ . De acuerdo a estos resultados se considera que la película decorada con óxido de europio durante 60 minutos, presenta un mayor desorden; es decir que tiene mayor presencia de carbón amorfo. Sin embargo, si observamos los resultados de la Tabla 6, para esta misma muestra, se aprecia que la densidad de defectos es mucho menor que para GEu1. Lo que indica que el tiempo de depósito de óxido de europio, tiene una influencia significativa en el desorden del grafeno, pero no en la densidad de defectos.



**Figura 29.** Espectros Raman (a) Película de grafeno decorado con óxido de europio durante 30 minutos (GEu1) y (b) Película de grafeno decorado con óxido de europio durante 60 minutos (GEu2).

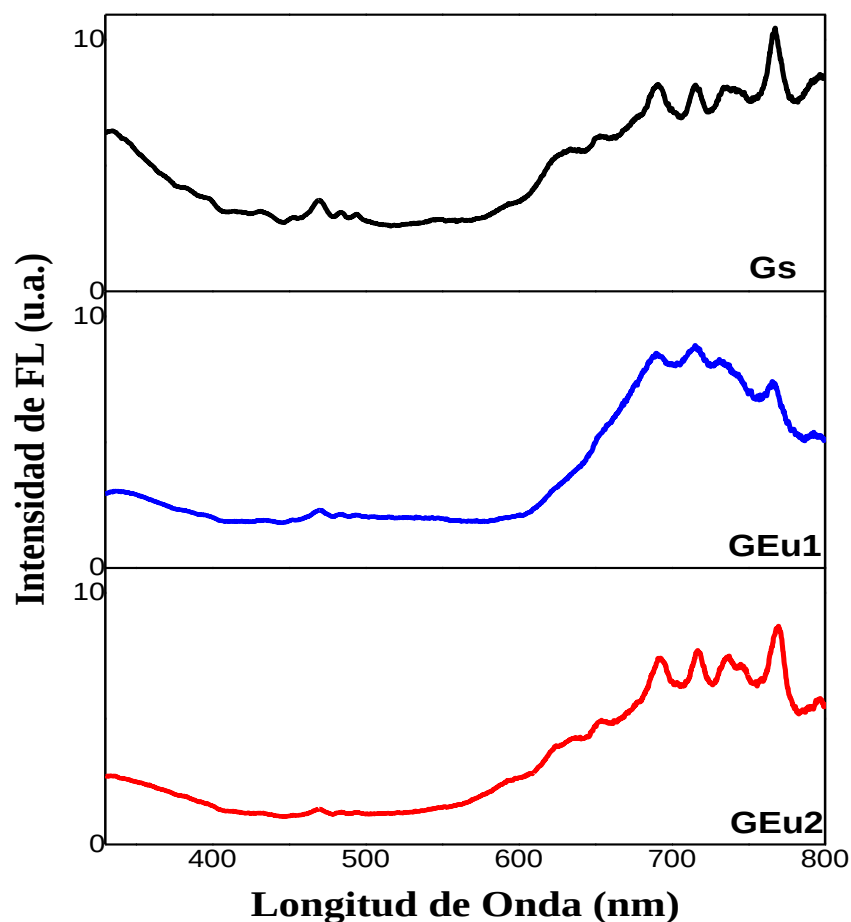
Por otro lado, el desorden provocado en el grafeno podría relacionarse con el contenido atómico de óxido de europio (obtenido en XPS) en cada una de las películas, por ejemplo, sabemos que la diferencia del contenido atómico entre GEu1 y GEu2 es menor a 1%, lo cual nos indica que los 30 minutos adicionales de depósito en la película GEu2 no propiciaron una diferencia determinante en el depósito de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , pero si generaron una mayor afección a la película de grafeno, dando lugar a una mayor transformación de carbono  $\text{sp}^2$  a carbono  $\text{sp}^3$ .

**Tabla 6.** Parámetros de desorden y defectos del grafeno.

| Muestra     | I(D)/I(G) | $L_D$ (nm) | $n_D$ ( $\text{cm}^2$ ) |
|-------------|-----------|------------|-------------------------|
| <b>GEu1</b> | 1.031     | 16.81      | $1.11 \times 10^{11}$   |
| <b>GEu2</b> | 0.86      | 18.40      | $9.26 \times 10^{10}$   |

#### 5.2.4. FOTOLUMINISCENCIA

El espectro de fotoluminiscencia para las películas de grafeno y aquellas en las que se depósito óxido de europio se muestra en la siguiente figura. En la Figura 30 (a) se puede observar el espectro para la película identificada como Gs; la cual exhibe la emisión de fotoluminiscencia en concordancia con reportes previos; mostrando señales en las regiones visible y el infrarrojo cercano (Eda *et al.*, 2010). La Figura 30 (b) y Figura 30 (c), aluden a las películas GEu1 y GEu2, respectivamente, las cuales muestran la supresión de los picos en el intervalo visible del espectro, tal como se puede apreciar en la Figura 31.

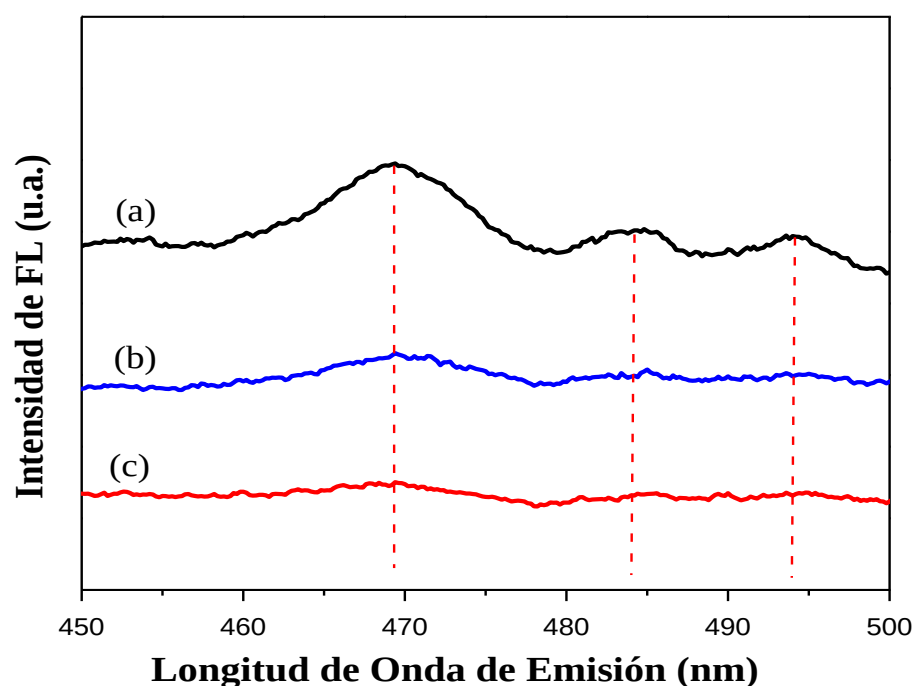


**Figura 30.** Fotoluminiscencia de Películas (a) Gs; (b) GEu1, 30 minutos de depósito; (c) GEu2, 60 minutos de depósito.

La Figura 31 (a) corresponde a la película Gs, espectro en cual se pueden distinguir tres picos a 470, 483 y 493 nm, siendo el de mayor intensidad el primero de ellos, y situándose todos ellos en el intervalo de la región visible que corresponde al azul. La literatura menciona que la longitud de onda de emisión del OG pristino se encuentra en 440 nm (en el azul) y en el 510 nm (longitud de onda larga) (Vallés *et al.*, 2012; Du *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2015).

La Figura 31 (b) y Figura 31 (c) correspondientes a las películas GEu1 y GEu2, manifiestan una considerable disminución de éstos picos, claramente esto es debido al depósito del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Donde a mayor tiempo de depósito se tiene una mayor disminución de los mismos. Esto también está directamente relacionado con lo que

se observó en el espectro Raman, en el cual se detectó un corrimiento de los picos D y G hacia el rojo, razón por la cual la intensidad de estos picos en el espectro azul se ve disminuida. Es necesario mencionar nuevamente que esta emisión en el azul es característica de la recombinación de pares electrón-hueco (Eda *et al.*, 2010), lo cual parece indicar que la recombinación de estos pares electrón-hueco en esta longitud de onda decaen.



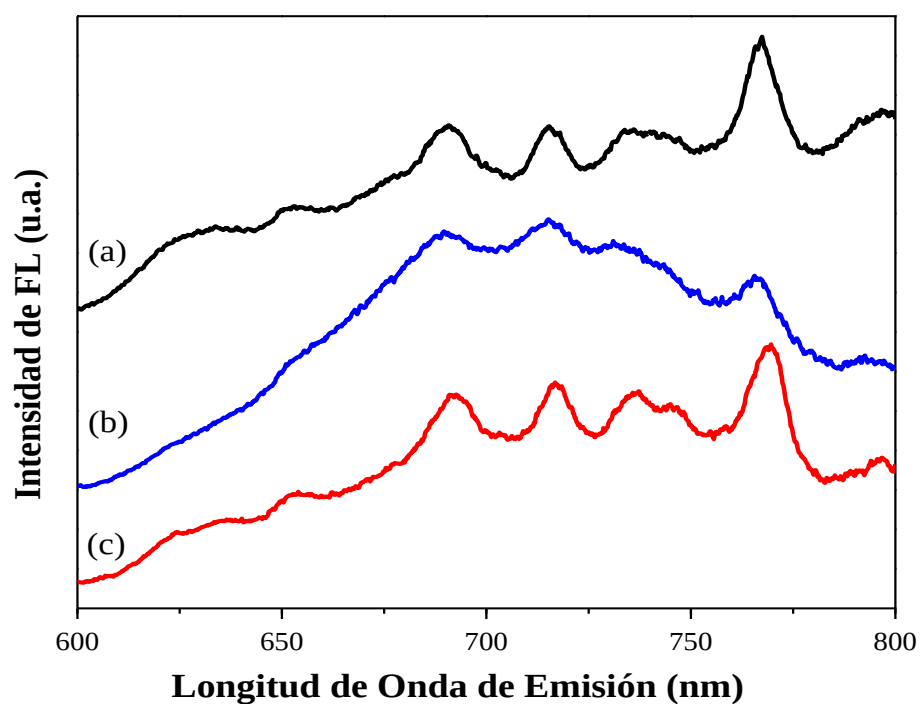
**Figura 31.** Fotoluminiscencia de películas en la región que corresponde al azul (a) Gs; (b) GEu1, 30 minutos; (c) GEu2, 60 minutos.

La Figura 32 (a) dispone un acercamiento al espectro de la película de grafeno Gs, mostrando una señal desde 600 hasta 800 nm, donde se distinguen señales en 690, 715, 737 y 767 nm. En el trabajo de Luo y colaboradores (Luo *et al.*, 2009), presenta la emisión del OG reducido mediante una gaussiana que va desde 600 hasta 800 nm con un máximo en 752 nm. La justificación de esta emisión en el rojo y con la forma mencionada con anterioridad es que la oxidación produce una interrupción en los enlaces  $\pi$ , mediante una brecha de energía electrónica directa, que puede propiciar un confinamiento cuántico con fuerte repulsión a los estados oxidados o que esta brecha energética es debida a los efectos de dispersión de los

carbonos oxidados. Por otro lado, en el trabajo de Du y colaboradores (Du *et al.*, 2015), dan el nombre de excimers formados en las hojas del grafeno a través de la superposición de los orbitales  $\pi$ - $\pi$  y su interacción con los estados oxidados.

Ahora bien al observar la Figura 32 (b) correspondiente con GEu1, la cual exhibe la ausencia de la señal que se visualiza en la Figura 32 (a) Gs entre 630 y 650 nm, pero muestra un aumento en la intensidad en los picos localizados en 690, 715 y 737 nm, en comparación a las intensidades observadas en las películas Gs y GEu2. Así mismo, se observa una disminución en el pico a 767 nm, sin embargo, la forma de la curva se asemeja a una gaussiana, donde los picos tienden a reducirse, indicando que fotoluminiscencia viene dada en su mayoría por excimers, en otras palabras por la interacción del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  y el solapamiento de los enlaces  $\pi$ - $\pi$  del grafeno.

Por otro lado, el aumento de intensidad en la muestra GEu1, no solamente indica la emisión en el rojo, si no que ésta, es debida a la presencia del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; El cual tiene emisión en el espectro visible en el intervalo que corresponde al rojo a 690 nm con el nivel de energía atribuible a la transición  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_4$  (Syamchand and Sony, 2015). En cuanto a la posiciones 715 y 737 nm, estas corresponden a  $\text{Eu}^{3+}$  con niveles de energía  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_5$  y  $^5\text{D}_0$ - $^7\text{F}_6$ , respectivamente (sin embargo, estos niveles de transición no son comúnmente observados, debido a que la mayoría de los equipos de luminiscencia, están limitados a otras regiones de energía) (Binnemans, 2015). Por otro lado, la Figura 32 (c) correspondiente a GEu2, exhibe una gran semejanza con el espectro de la película de grafeno, sin embargo, la intensidad de sus picos es menor tanto a las muestras Gs como GEu1. Lo cual se puede respaldar mediante los datos obtenidos en Raman, correspondientes al desorden y la densidad de defectos. Donde se observó que la película GEu1 cuenta con un menor grado de desorden en su estructura, con respecto a la película GEu2. Sin embargo, resulta necesario resaltar que los picos en estas longitudes de onda están mejor definidos, que en Gs y GEu1, con lo cual se puede decir que disminuyen los excimers en la muestra. Lo cual propicia una mayor recombinación de pares electrón-hueco. Es debido puede ser debido a la generación de defectos en la configuración  $\text{sp}^3$ , lo cual provoca un menor solapamiento de enlaces  $\pi$ - $\pi$ .



**Figura 32.** Fotoluminiscencia de películas, medidas en el intervalo amarillo - infrarrojo cercano (a) Gs; (b) GEu1, 30 minutos; (c) GEu2, 60 minutos.

## 6. DISCUSIÓN

Considerando los diversos atributos del grafeno que involucran sus propiedades electrónicas, un reto actual que pretendió el presente trabajo, fue contribuir a los estudios que permitan incrementar la brecha energética; y con ello, la generación de pares-hueco electrón, que promuevan consecuentemente el fenómeno de fotoluminiscencia.

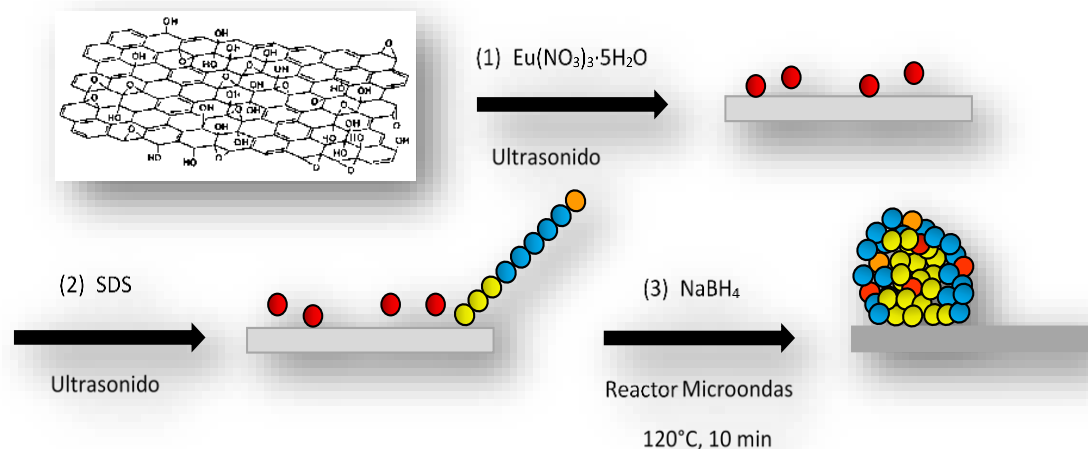
En el caso del polvo de óxido de grafeno, el cual contiene en su estructura diferentes grupos funcionales, tales como, hidroxilo y epoxi en el plano basal; así como grupos carbonilos y carboxílicos en los bordes, dichas características permiten modificar o funcionalizar de forma simple su superficie. Para llevar a cabo este proceso se ha estudiado la aplicación de una diversa cantidad de surfactantes, incluidos aquellos de naturaleza catiónica, aniónica o neutra, entre los que se pueden nombrar a los surfactantes conocidos como AOT, SDS, Brij.

En la parte inicial del presente trabajo se estudió la capacidad de estos surfactantes para “anclar” en su superficie a las moléculas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Resultando más relevantes los resultados obtenidos con el surfactante SDS, lo cual fue determinado mediante la técnica XPS. De esta manera, se eligió continuar con los estudios empleando este surfactante.

Posteriormente el material fue analizado por diversas técnicas, tal como el MEB, donde las imágenes obtenidas permitieron observar las hojuelas de óxido de grafeno con aglomerados sobre su superficie. Mientras que en las imágenes de MET, se observó que sobre éstas hojuelas había estructuras semi-cilíndricas y en formas de cebolla, en las cuales se calculó su distancia interplanar y se logró definir que el óxido de europio estaba presente, con una estructura cúbica bcc.

En la siguiente figura podemos observar un esquema simple acerca del proceso de decoración del óxido de grafeno con óxido de europio. Es necesario recordar que el óxido de grafeno es un material anfifílico, con bordes hidrofílicos y plano basal hidrofóbico (Pei *et al.*, 2012), en la parte superior izquierda de la imagen se observa al óxido de grafeno con los principales grupos funcionales que lo caracterizan. En el número (1) de la Figura 33 la cual corresponde al óxido de grafeno mezclado con

una solución de nitrato de europio III, la cual se agita propiciando una interacción del OG con el  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Figura 33.** Esquema general de la decoración del OG con óxido de europio (III), usando el surfactante SDS.

La etapa (2) y (3) de la Figura 33, consisten en la adición del surfactante SDS a la mezcla de OG y europio. Es sabido que los surfactantes aniónicos como el surfactante SDS se adsorben fuertemente sobre el grafito (Patrick *et al.*, 2006), promoviendo la formación de estructuras semi-cilíndricas debido a la interacción de la parte aniónica del surfactante con la superficie hidrofóbica del óxido de grafeno, mientras que la formación de estructuras de tipo cebolla está relacionada con la interacción de la parte hidrofílica del óxido de grafeno y la parte catiónica del surfactante (Dominguez, 2007). Finalmente, la adición de  $\text{NaBH}_4$ , permite la reducción de grupos funcionales que se encuentran sobre la superficie de óxido de grafeno.

Por otro lado, mediante las imágenes de contraste z, se determinó la distribución del óxido de europio en la muestra. En cuanto a la espectroscopía de infrarrojo, se buscó la vibración correspondiente a un óxido metálico, la cual fue localizada entre  $500$  y  $700\text{ cm}^{-1}$ . En el caso del análisis de XPS mostró el porcentaje atómico del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  contenido en la muestra, así como ambos estados de oxidación con los que cuenta el europio ( $2+$  y  $3+$ ) (Mercier *et al.*, 2006). Por lo cual, se decidió realizar a este material un tratamiento térmico en una atmósfera de hidrogeno, para reducir y



obtener el estado de oxidación 3+, el cual, es más estable y es responsable de la fotoluminiscencia. Obteniéndose en los análisis de MET para este material con tratamiento térmico, una buena dispersión del óxido de europio sobre la superficie del óxido de grafeno, sin embargo, estas imágenes mostraron la desaparición de los semi-cilindros y las estructuras de cebolla. En cuanto a la espectroscopía Raman, para ambos materiales (con y sin tratamiento térmico) se detectó el corrimiento de la longitud de onda de los picos D y G hacia el rojo. Aunado a ello, el índice  $I(D)/I(G)$  que indica el desorden del material, permitió fundamentar que el material sin tratamiento térmico cuenta con un mayor desorden en su estructura y que éste desorden hizo posible la emisión en el infrarrojo cercano.

Contrariamente, para el material tratado térmicamente, se apreció una dispersión homogénea; sin embargo, esta no presenta buena emisión. Esta información obtenida, así como los datos provenientes en la literatura citada con anterioridad, nos llevan a explicar de forma más sencilla lo que ocurre con el proceso de depósito de partículas de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  sobre la superficie del óxido de grafeno.

Comenzando con el surfactante, que permitió la dispersión del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  en el medio acuoso y propició la inserción del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  en la superficie, se concluye en algunos trabajos que el oxígeno es el puente entre el OG y el  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (Gupta *et al.*, 2011)(Park *et al.*, 2015).

Por otro lado, en relación a la segunda parte del trabajo, enfocada al depósito de películas por la técnica de CVD y su posterior decoración con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , se puede comentar que se obtuvieron películas de grafeno con una buena calidad; lo cual fue determinado mediante los resultados obtenidos con la espectroscopía Raman. Así mismo, se pudo establecer que las películas de grafeno obtenidas son de una sola capa. Este resultado se obtuvo, como consecuencia de la realización de varios diseños de experimentos que involucraron diversas variables además de incluir las proporciones de  $\text{Ar}:\text{CH}_4:\text{H}_2$ , tiempo de depósito, presión de depósito, así como también, la misma limpieza del sustrato.

Una aportación del presente trabajo fue propiciar la decoración de películas de grafeno con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  mediante la técnica de R.F. Sputtering, de lo cual no existe algún registro hasta el momento. Es posible decir que esta técnica permitió una

distribución homogénea sobre la superficie del grafeno, tal como se puede observar en las imágenes de microscopía electrónica de barrido, siendo la muestra con un tiempo de depósito de 60 minutos de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , la que presentó un mejor dispersión de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  sobre la superficie de la película de grafeno, de acuerdo con las imágenes de MEB.

Empleando la técnica de análisis de XPS se obtuvieron los espectros de europio, confirmando su estado de oxidación como  $\text{Eu}^{3+}$  (Mercier *et al.*, 2006), así como el contenido atómico para cada una de las muestras. Donde se determinó que la película con un mayor tiempo de depósito posee un mayor contenido de europio.

De acuerdo con los análisis de espectroscopía Raman, los cuales mostraron que la técnica de erosión iónica tiene un impacto sobre la calidad de la película de grafeno decoradas, a causa de la energía cinética que tienen los átomos de europio que arriban al sustrato que contiene la película de grafeno. Por esta razón, el desorden de la película aumenta con el tiempo de depósito de óxido de europio. Lo cual significa que la película de grafeno ya no solo cuenta con la configuración  $\text{sp}^2$ , sino que además de esto presenta la configuración  $\text{sp}^3$  (Ferrari, 2007).

Por otro lado, es necesario comentar que el grado de desorden en la película resulta un factor importante para la fotoluminiscencia, de acuerdo con los resultados obtenidos. Debido a que la película GEu2, a pesar de tener un mayor porcentaje de óxido de europio (de acuerdo con el análisis de XPS), posee un mayor desorden en su estructura, su intensidad de su fotoluminiscencia decrece significativamente, con respecto a la película Gs y GEu1, sin embargo, presenta mayor definición en sus picos, atribuido a la recobinación de pares-electrón hueco. Por otro lado, a pesar de que la muestra GEu2 exhibe una mayor intensidad en su luminiscencia sobre las otras dos muestras, esta presenta un ensanchamiento de sus picos y semejanza con una curva gaussiana que alude a la emisión por medio de los defectos creados en la estructura del óxido de grafeno.

Los resultados anteriores permiten inferir que es posible promover la fotoluminiscencia del óxido de grafeno, mediante el depósito de óxidos con tales características. Para lograr tal efecto, las partículas deben de anclarse a la superficie por medio de surfactantes que establecen uniones entre el óxido de

grafeno y la partícula de interés. Esto no es posible lograrlo mediante el contacto simple de la sal (por ejemplo nitrato de europio) en solución y el óxido de grafeno pues las fuerzas de van der Waals no son lo suficientemente fuertes. El estudio de diversos surfactantes permitió en este trabajo determinar que el surfactante SDS propiciaba la mejor distribución.

Con respecto a la producción de películas de grafeno, mediante la técnica de CVD es posible afirmar que se pueden obtener películas de buena calidad y homogeneidad. Al ensayar el depósito de óxido de europio mediante esta misma técnica se llegó a la conclusión de que no era posible lograrlo. Fue a través de la técnica de erosión iónica por radio frecuencia (RF Sputtering) que se obtuvo una dispersión de partículas de forma homogénea sobre la superficie del grafeno, sin llegar a recubrirse en su totalidad. Sin embargo, una exposición prolongada en el sistema de erosión conlleva un efecto en la modificación de la superficie del grafeno lo cual podría generar un efecto adverso de deterioro de la película. Por lo que se concluye que es necesario llevar a cabo más experimentación modificando variables inherentes a esta técnica, como la distancia al blanco, la potencia del haz de argón o el vacío de la cámara. Esto podría dar lugar a mayores tasas de depósito, sin deteriorar la superficie del grafeno.

## 7. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente, es posible concluir que la hipótesis planteada inicialmente fue cumplida satisfactoriamente, debido a que se mejoró la fotoluminiscencia de los sistemas del polvo óxido de grafeno y de películas de grafeno, al ser decoradas con óxido de europio. Esto se propició mediante la creación de sitios de recombinación de pares – electrón hueco, dando lugar una mezcla de configuración  $sp^2$  y  $sp^3$  en el sistema.

Así mismo, se logró establecer satisfactoriamente una ruta química para la obtención de óxido de grafeno decorado con  $Eu_2O_3$ , mediante el uso del surfactante SDS, así como el empleo microondas, en la obtención de un material decorado con baja densidad de defectos, de acuerdo con los cálculos realizados a partir de los resultados de la técnica Raman, así como también, un material con emisión de luz en rango rojo, lo cual la hace una alternativa rápida y sencilla de decoración. Por otro lado, es necesario destacar que a través de esta técnica de decoración, se promovió la formación de estructuras en forma de cebollas y agregados semicilíndricos sobre la superficie del óxido de grafeno, tal como se pudo observar en las imágenes de MET, esto a causa de uso del surfactante y las microondas. A estas estructuras y a la presencia del  $Eu_2O_3$  se les atribuye la mejora de la fotoluminiscencia en el OG sin tratamiento térmico.

Por otro lado, la muestra OG-Eu-SDS  $H_2$  exhibió buena dispersión de  $Eu_2O_3$  en la superficie del óxido de grafeno, logrando con el tratamiento térmico la manipulación del estado de oxidación del europio hacia 3+, pero propiciando una densidad de defectos mucho mayor que la muestra sin tratamiento térmico, añadido a esto el decaimiento de la fotoluminiscencia.

Con respecto a los resultados obtenidos para las películas de grafeno, se puede concluir que se logró establecer plenamente un procedimiento para el depósito de películas de grafeno de alta calidad, mediante la técnica de depósito químico en fase vapor (CVD), lo cual permitió obtener películas de una sola capa.

Por otro lado, se consiguió implementar una metodología para la decoración de películas de grafeno con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  por medio de la técnica de R.F. Sputtering; dónde las muestras presentaron buena distribución de óxido de europio con un tamaño homogéneo de partículas, de acuerdo con las imágenes de MEB, y baja densidad de defectos con respecto al polvo de óxido de grafeno calculado con Raman.

Por otro lado, se observó que el tiempo de depósito influyó directamente en la calidad de las películas de grafeno, promoviendo una mayor presencia del carbono  $\text{sp}^3$  a un tiempo de depósito prolongado. Sin embargo, cuando se tienen un menor tiempo de decoración, la intensidad de fotoluminiscencia incrementa en los picos 688 y 715 nm, rango de transición del  $\text{Eu}^{3+}$  dónde se observa luminiscencia. Además disminuye un pico en 769 nm, señal dada por la película de grafeno. Sin embargo, sus picos se ensanchan, lo cual indica que la fotoluminiscencia se está dando a través de defectos oxidados generados. En cuanto a la película con un mayor tiempo de decoración, todos los picos se acentúan y dan lugar a uno más en 737 nm, rango de transición del  $\text{Eu}^{3+}$  dónde se observa luminiscencia, significando que el europio está influyendo en la recombinación de pares electrón – hueco.

Finalmente, al observar la fotoluminiscencia de los polvos de óxido de grafeno y compararla con las películas de grafeno, conteniendo ambas al óxido de europio se concluye que su comportamiento es diferente.

En el caso del polvo de óxido de grafeno, la densidad de defectos calculada en espectroscopía Raman, indica que el polvo de óxido de grafeno decorado con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  tiene una mayor densidad de defectos con respecto a las películas decoradas con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Con esto se puede decir que la fotoluminiscencia en el polvo de óxido de grafeno decorado con  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , es debida a las conformaciones semicilíndricas y estructuras de cebolla que engloban al óxido de europio, así como también a los grupos funcionales presentes en el óxido de grafeno. Por otro lado, la densidad de defectos es mucho menor para las películas de grafeno, lo cual indica que éstas poseen una mayor cantidad de configuración  $\text{sp}^2$ , lo cual permite la recombinación de pares – electrón hueco con mayor facilidad. Añadido a esto, la técnica de erosión iónica resulta una metodología adecuada para la decoración de películas de grafeno.

## 8. RECOMENDACIONES

- 1) Ampliar los estudios sobre el depósito de películas de grafeno mediante la técnica de R.F. Sputtering, modificando los intervalos de estudio para las variables temperatura, tiempo de depósito, potencia y flujo de Argón.
- 2) Estudiar el depósito de diversos elementos que promuevan la fotoluminiscencia del grafeno, incluyendo óxidos de zinc, dispruncio, cerio, entre otros.

## 9. LOGROS OBTENIDOS MEDIANTE ESTE PROYECTO DE TESIS.

Con este trabajo de investigación se logró:

### La publicación de 2 artículos.

1. Occurrence of photoluminescence and onion like structures decorating graphene oxide with europium using sodium dodecyl surfactant. IOPscience, Materials Research Express. Doi: 10.1088/2053-1591/aa76f9 (2017).
2. Tailoring surface and photocatalysis properties of ZnO and nitrogen-doped ZnO nanostructures using microwave assisted facile hydrothermal synthesis. Applied Physics A. Doi: 10.1007/500339-017-1137-5 (2017).

### Presentación del trabajo en congresos:

- **23 - 27 Septiembre de 2013.** VI International Conference on surfaces, Material and Vacuum. Structural features of  $Ce_{1-x}M_xO_2$  and  $Bi_2MoO_6$  films, grown by R.F. Sputtering.
- **17 – 21 de Agosto de 2014.** XIII International Materials Research Congress. Comparing microwave irradiation for reduction of graphene oxide with reflux method.

- **16 – 20 de Agosto 2015.** XIV International Materials Research Congress. Diverse precursors for nitrogen doping of graphene oxide.
- **21- 25 de Septiembre 2015.** VIII International Conference on surfaces, Material and Vacuum. Europium Decorated Graphene Films.
- **3 – 6 de Mayo 2016.** XXXVII Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química. Impurificación de óxido de grafeno con diferentes precursores de nitrógeno.
- **23 – 27 de Octubre de 2016.** VIII Congreso Nacional de Cristalografía. Uso del Surfactante SDS en la Decoración del Óxido de Grafeno y su Modificación Estructural.

## Materials Research Express



## PAPER

## Occurrence of photoluminescence and onion like structures decorating graphene oxide with europium using sodium dodecyl sulfate surfactant

V J Cedeño<sup>1</sup>, R Rangel<sup>2</sup> , J L Cervantes<sup>1</sup>, J J Lara<sup>2</sup>, J J Alvarado<sup>3</sup> and D H Galván<sup>4</sup><sup>1</sup> Programa de Doctorado en Ingeniería Química, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Z.C. 58060, Morelia, Michoacán, Mexico<sup>2</sup> División de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Z.C. 58060 Morelia, Michoacán, Mexico<sup>3</sup> CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida, Mérida, Yuc, Mexico<sup>4</sup> CNYN-UNAM, Ensenada, B.C., MexicoE-mail: [rrangel@umich.mx](mailto:rrangel@umich.mx)**Keywords:** graphene oxide, decoration, europium, surfactant**Abstract**

Graphene oxide decoration with europium was carried out using SDS (sodium dodecyl sulfate) as the surfactant. The reaction was performed in a microwave oven and subsequently underwent thermal treatment under hydrogen flow. The results found in the present work demonstrate that through the use of SDS surfactant aggregates of hemi-cylindrical and onion-like structures could be obtained; which propitiate an enhanced synergistic photoluminescence located at the red wavelength. On the other hand, after thermal treatment the aggregates disappear providing a good dispersion of europium, however a decrease in the photoluminescence signal is observed. The graphene oxide decorated with europium was characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), Fourier infrared transform spectroscopy (FTIR), RAMAN spectroscopy, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electron microscopy (TEM) techniques, showing the characteristic features of graphene oxide and europium.

**1. Introduction**

Constituted in a hexagonal lattice one atom thick, graphene is the most promising allotrope of carbon. Graphene is an excellent conductor of heat and electricity. It possesses a high mechanical strength (0.05 TPa), great flexibility and transparency [1–4]. As a consequence, graphene is being studied by many research groups for the preparation of new hybrid nanomaterials. A commonly used procedure for this purpose is the decoration of surfaces. The decoration is a process consisting of homogeneous and non-agglomerated dispersion of a metal on the surface of graphene. The purpose is to improve the transfer rate of electrons between the graphene and the deposited molecule. In this way it is sought to enrich the desired property; such as could be, the photoluminescence [5, 6]. In a general description, this procedure occurs through the oxygen-containing functional groups, which are adsorbed on a vacancy or defect, which subsequently interacts with the europium, promoting its anchoring to the graphene oxide surface. In this way, some properties considering different applications such as super-capacitors, solar cells, field-effect transistors, sensors and biosensors, hydrogen storage batteries, transparent electrodes, among others are modified [7–9]. In particular, rare earth metals such as europium deposited on graphene show luminescent properties, which can be valuable for biosensing or optoelectronics [10, 11]. One of the most useful methodologies in nanometals synthesis is the chemical reduction of metal salts in the presence of some stabilizing agent, such as surfactants; and the incorporation of microwave heating for a rapid assembly of nanostructures [12, 13]. The use of surfactant promotes the dispersion of the solid into the aqueous media, and helps to control the deposit and insertion of functional groups on the surface of graphene and thereby obtain ordered hybrid materials [14]. These surfactants possess amphiphilic properties. They own long, hydrophobic tail with short, hydrophilic head, which tends to be added, resulting in diverse morphologies, ranging from vesicles bi and multilamellares to hemi-cylindrical and onion micelles [15, 16]. Besides the SDS (sodium dodecyl sulfate) surfactant is being used



for exfoliating graphite, through an electrochemical process for obtaining graphene oxide [17]. It has been used in the deposition of palladium nanoparticles [18] and gold [19] on graphene, as well as for self-assembly on surfaces such as graphite and carbon nanotubes [20, 21]. Graphene oxide own different defects, coming from the graphite exfoliation, which modify the interplane distance and  $sp^2$  hybridization with functional groups containing oxygen [22]. This allows sorption and intercalation of ions and molecules [23].

In the present work, the SDS surfactant is used to provide help to decorate graphene oxide sheets with europium. It is intended to promote that the oxygen-containing functional groups could be adsorbed on some vacancy or defect of graphene oxide, which subsequently interact with europium, promoting their anchorage to the graphene oxide surface. The use of surfactant and microwave heating have promoted the formation of aggregates conformed as hemi-cylindrical and onion-like structures and photoluminescence in the OG-Eu-SDS (Graphene oxide decorated with europium). Also discussed is the disappearance of those structures after thermal treatment to the graphene oxide decorated with europium with thermal treatment under hydrogen flow compound (OG-Eu-SDS  $H_2$ ), which shows good dispersion of europium on the graphene oxide surface, however producing at some extent, the decrease of photoluminescence intensity. The procedure herein discussed may contribute to the design of new nanomaterials based on graphene, useful to tune up luminescent properties, as well as the formation of aggregates onto the surface of graphene oxide, for different purposes including catalysis or gas sensors.

## 2. Experimental

### 2.1. Graphite oxide synthesis

The graphite oxide was obtained by carrying out a modified Hummers method [24–26]. The mixture of 1 g of synthetic graphite, 1 g of sodium nitrate and 48 ml of sulfuric acid take place in an ice bath at 0 °C and under constant stirring. The resulting mixture was added with 6 g of potassium permanganate which were slowly added, keeping the temperature under 20 °C. Afterwards the mixture was stirred for 2 h and the solution was heated at 35 °C for 30 min. Then 24 ml of water were added to the solution, ensuring not to exceed 98 °C. When 30 min elapsed, 120 ml of water and 12 ml of hydrogen peroxide were added. Finally the graphite oxide was washed several times with water and dried overnight.

### 2.2. Synthesis of graphene oxide decorated with europium using the SDS surfactant

The exfoliation of graphite oxide was carried out in an ultrasonic bath; where 400 mg of graphite oxide were added to 20 ml of deionized water. After the solution turned dark, the europium nitrate, which was previously dissolved in deionized water, was incorporated to the solution containing the graphene oxide and sonicated for 1 h. At the same time 3 g of SDS surfactant were dissolved in 15 ml of deionized water. Subsequently, the mixture of graphene oxide and europium were mixed with the SDS surfactant and stirring for 1 h. Afterwards 0.8 g of  $NaBH_4$  were added. After about 12 h the mixture was poured in a Teflon vessel and introduced in a microwave oven (Synthos 2000) at 120 °C for 20 min. Finally the solution was washed with deionized water and dried in an oven for 24 h. In a second step, in order to obtain the OG-Eu-SDS  $H_2$ , 0.2 g of this material were placed in a porcelain boat and introduced in an alumina tube for 4 h under 40 sccm of hydrogen at 450 °C.

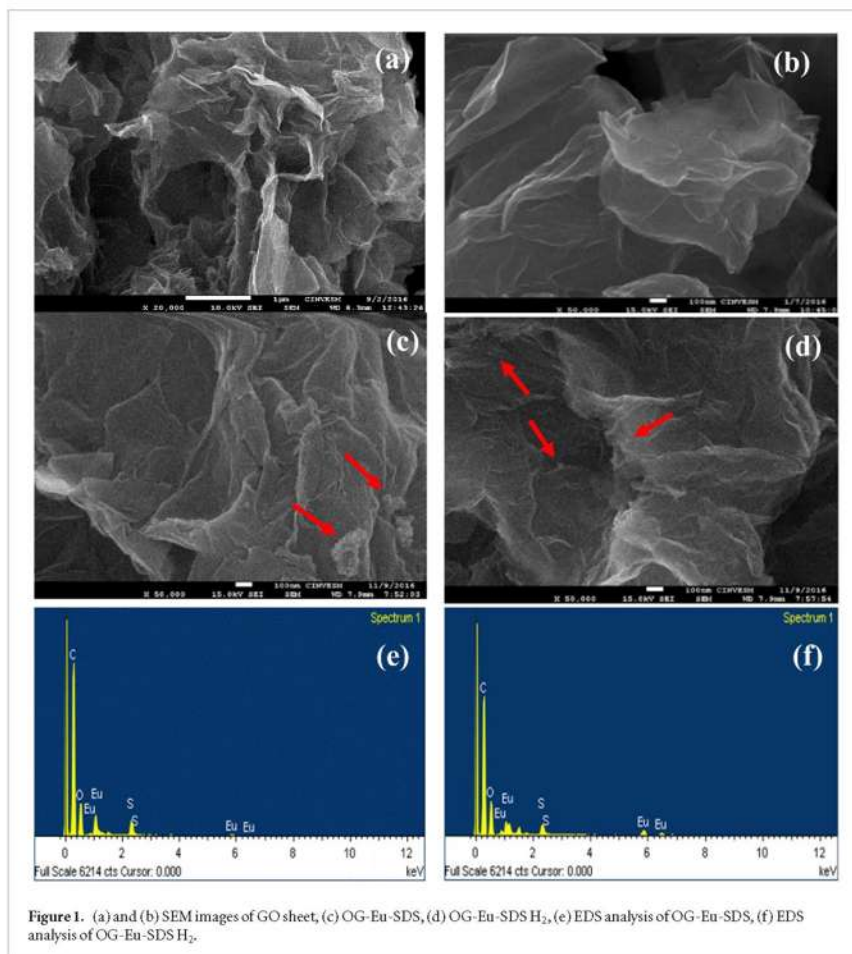
### 2.3. Characterization

The morphology of samples was studied using a scanning electron microscope (SEM) JEOL 7600, at 15 kV voltage and a pressure of  $1 \times 10^{-6}$  Torr. The presence and distribution of europium in graphene oxide, their shape and size were analyzed using a transmission electron microscopy (TEM) Phillips Tecnai TF-20 with an acceleration voltage of 200 kV. The materials were prepared by dispersing it in isopropyl alcohol via ultrasonic bath. Afterwards, the solution was placed in a copper grid. X-ray photoelectron spectroscopy analysis were performed in a Thermo Scientific equipment with a x ray source coming from AlK $\alpha$  monochromator, which was used to determine the surface composition and the oxidation state of elements. The qualitative measurement of functional groups was carried out with an infrared spectrophotometer provided with Fourier transform (Bruker, 4000–400  $cm^{-1}$ , mid infrared). RAMAN spectroscopy was carried out in Alpha 300 WITEC facility, using to observe the vibrational modes in the system. Photoluminescence measurements were carried out in a FluoroMax-4s fluorescence spectrophotometer, equipped with a 150-W Xe lamp as excitation source.

## 3. Results and discussion

### 3.1. SEM microscopy

The morphology analyses were achieved in a SEM microscope and are exhibited in figure 1. In image (a) and (b) it can be observed the graphene oxide sheets (GO), while image (c) presents the OG-Eu-SDS sample, identifying some Europium agglomerates of about 300 nm, dispersed over the graphene oxide sheets. There was no specific dispersion pattern. In the case of OG-Eu-SDS  $H_2$  compound, image (d), it shows the presence of exposed sheets which seems to

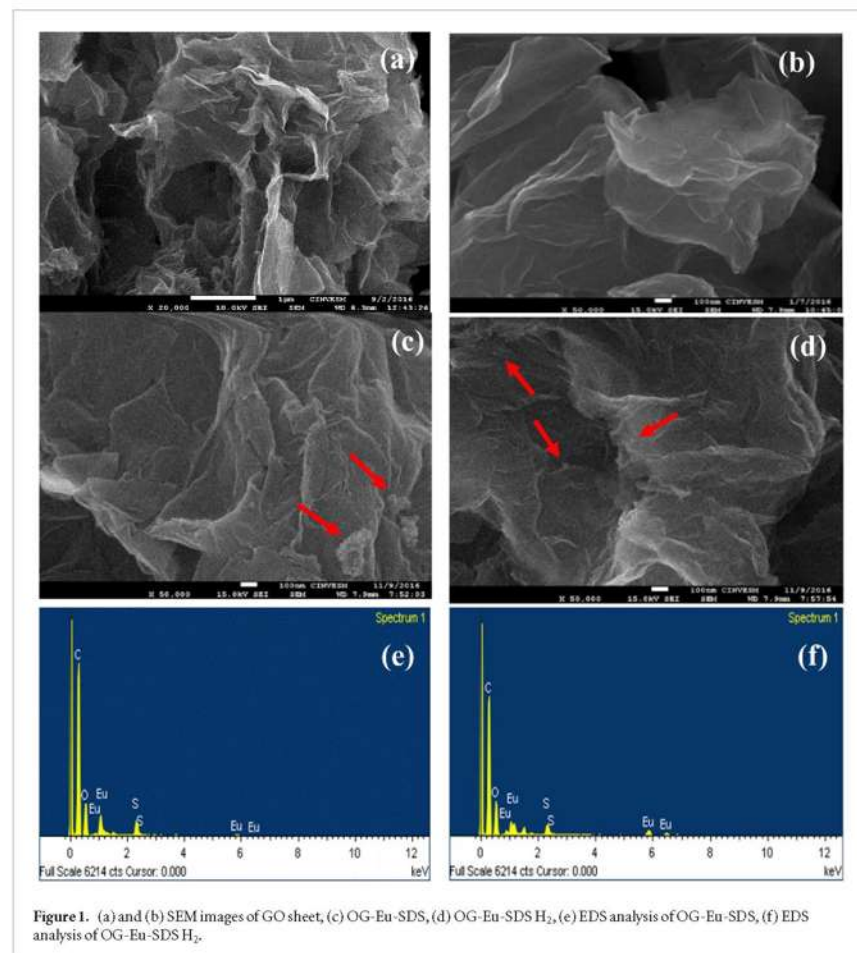


**Figure 1.** (a) and (b) SEM images of GO sheet, (c) OG-Eu-SDS, (d) OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>, (e) EDS analysis of OG-Eu-SDS, (f) EDS analysis of OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>.

be less than those observed in the OG-Eu-SDS sample; describing a more compact appearance consisting of sharply edged sheets. On them small white points are appreciated corresponding to europium nanoparticles, dispersed along the sheets. The EDS analysis (e) and (f) evidence the presence of europium in both samples.

### 3.2. TEM images

The corresponding TEM images for OG-Eu-SDS compound are exposed in figure 2. In image (a) the sample shows dispersed black points. The same points are shown on z-contrast, figure 2(b), providing bright spots, which reveal the presence of europium, dispersed around the center of the material, mainly. Their size is about 5–25 nm. In the HRTEM, figures 2(c) and (d), several onion-like structures consisting of 3–5 layers can be seen. The measurement of planes provides a value of 0.34 nm, which is the characteristic interplanar distance for graphene oxide [27] that matches with the interplanar distance of carbon onion, as reported in diverse works [28–30]. Dark spots can be observed in both images placed along the flat or curved layers. Those spots correspond to europium atoms located on the graphitic surface, which are similar to those previously reported [31]. The formation of hemi-cylindrical and onion-like structures, are considered as a result of the surfactant presence and microwave irradiation. Some researchers have studied the interaction effects of SDS surfactant on hydrophobic surfaces similar to graphite. According to previously reported work by Domínguez [32], the experiments show hemi-cylindrical aggregates, due to hydrophobic surfaces, since the first interaction is with the tail groups through the Vander Waals forces. Regarding hydrophilic substrates the aggregates formed complete cylinders and spheres, because the first contact of the substrates takes place with the head groups from the surfactant. The graphene oxide provides different functional groups in agreement to models discussed by several authors. It resembles



**Figure 1.** (a) and (b) SEM images of GO sheet, (c) OG-Eu-SDS, (d) OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>, (e) EDS analysis of OG-Eu-SDS, (f) EDS analysis of OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>.

be less than those observed in the OG-Eu-SDS sample; describing a more compact appearance consisting of sharply edged sheets. On them small white points are appreciated corresponding to europium nanoparticles, dispersed along the sheets. The EDS analysis (e) and (f) evidence the presence of europium in both samples.

### 3.2. TEM images

The corresponding TEM images for OG-Eu-SDS compound are exposed in figure 2. In image (a) the sample shows dispersed black points. The same points are shown on z-contrast, figure 2(b), providing bright spots, which reveal the presence of europium, dispersed around the center of the material, mainly. Their size is about 5–25 nm. In the HRTEM, figures 2(c) and (d), several onion-like structures consisting of 3–5 layers can be seen. The measurement of planes provides a value of 0.34 nm, which is the characteristic interplanar distance for graphene oxide [27] that matches with the interplanar distance of carbon onion, as reported in diverse works [28–30]. Dark spots can be observed in both images placed along the flat or curved layers. Those spots correspond to europium atoms located on the graphitic surface, which are similar to those previously reported [31]. The formation of hemi-cylindrical and onion-like structures, are considered as a result of the surfactant presence and microwave irradiation. Some researchers have studied the interaction effects of SDS surfactant on hydrophobic surfaces similar to graphite. According to previously reported work by Domínguez [32], the experiments show hemi-cylindrical aggregates, due to hydrophobic surfaces, since the first interaction is with the tail groups through the Vander Waals forces. Regarding hydrophilic substrates the aggregates formed complete cylinders and spheres, because the first contact of the substrates takes place with the head groups from the surfactant. The graphene oxide provides different functional groups in agreement to models discussed by several authors. It resembles



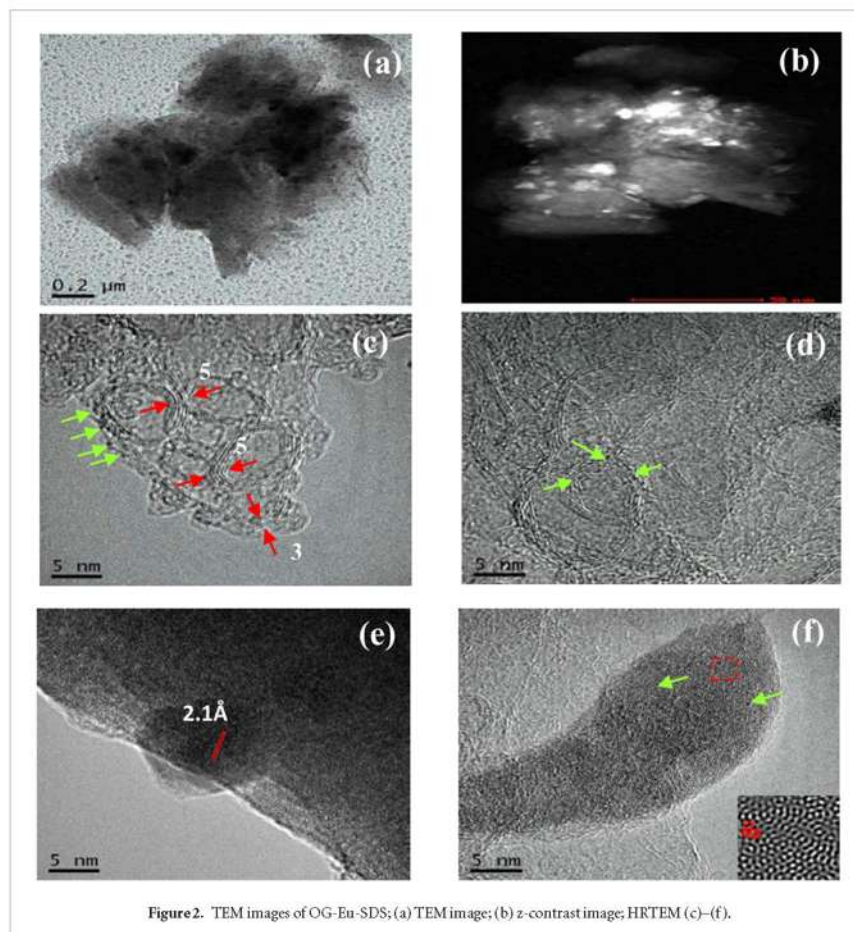


Figure 2. TEM images of OG-Eu-SDS; (a) TEM image; (b) z-contrast image; HRTEM (c)–(f).

the Hoffman and Holt's structure, where the basal planes of graphite have dispersed epoxy groups, while Ruess proposes the hydroxyl groups incorporation into the basal planes [33, 34]. The Lerf and Klinowski model is the most extensively accepted considering the carbon decoration with hydroxyl and epoxy functional groups and the carbonyl groups as carboxylic acids along the graphene edges [35]. Kim *et al* reported that these functional groups transform the graphene oxide as amphiphilic material consisting in hydrophilic edges and providing hydrophobicity on the basal plane [36]. Based on those claims and considering also the simulation studies from Wu and Yang [14], we consider that our results are in agreement, as these demonstrated that graphene presents a surface-lateral edge, which contains the surfactant, and when the concentration is higher, the surfactant promotes an impact on the micelles configuration by forming hemispheres, hemi-cylinders, and U-like shaped structures. Furthermore, the graphene size provides an influence on the structure of aggregates appearing on the surface. The OG-Eu-SDS sample displays clusters of micelles shaped like hemi-cylinders with a size up to 5 nm. Due to this reorganization, particles have turned into onions with sizes of about 5 nm and smaller. The evidence of europium presence is exhibited in figure 2(e), where the europium is associated with oxygen taking place in a  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  BCC-like structure, matching with the corresponding 2.1 Å interplane distance, in accordance to PDFWIN 76-0154 card. The particle size observed is 10 nm. Finally regarding figure 2(f) a hemi-cylinder is formed, located at the graphene oxide surface, exhibiting a hexagonal sequence with black spots, which indicate the interaction of europium with the underlying structure.

In the case of OG-Eu-SDS  $\text{H}_2$  material, the figure 3(a) shows small points spread out along the material. The dimensions of those points are about 5 and 30 nm. The z-contrast image (b) shows shining points, which indicate, the europium presence. Lastly HRTEM image provided in figure 3(c), exhibits an interplane distance of 3.1 Å; a distinctive value of cubic europium oxide (PDFWIN 76-0154 card). That sample does not present the aggregates

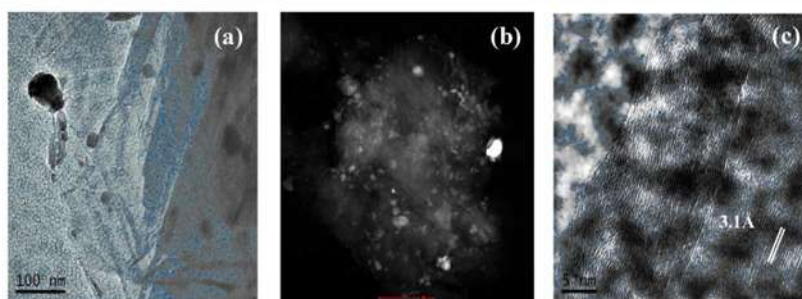


Figure 3. TEM images for OG-Eu-SDS H<sub>2</sub> (a) TEM image, (b) z-contrast and (c) HRTEM image.

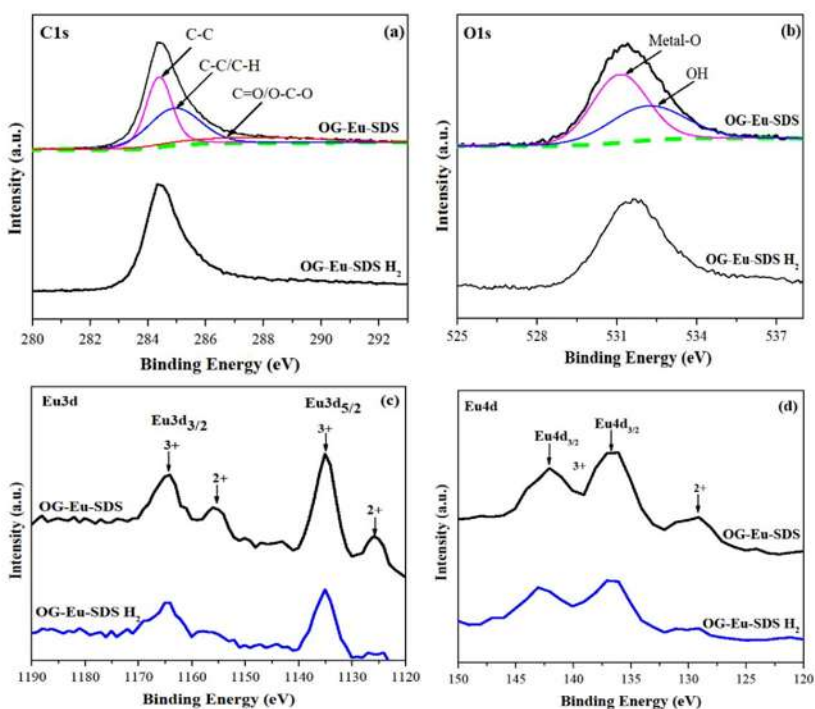


Figure 4. XPS spectra for (a) carbon, (b) oxygen, (c) europium 3d, europium 4d (d).

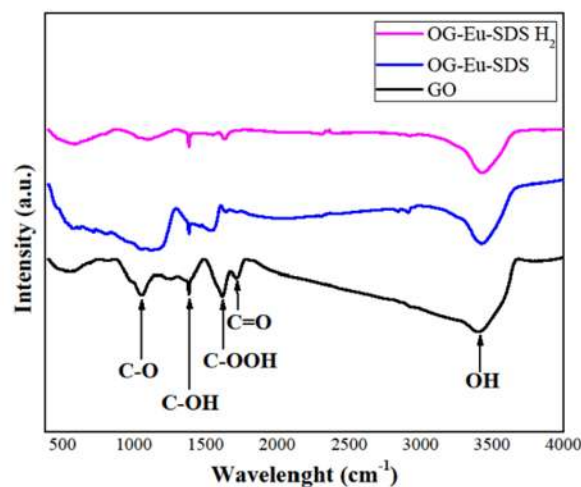
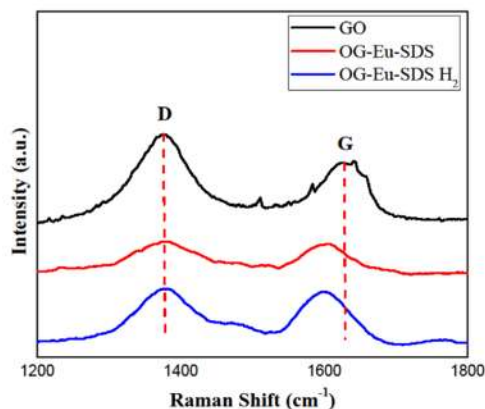
observed in the pristine OG-Eu-SDS compound, it disappears completely from the graphene oxide surface, due to weak linkage among the aggregates and the surface of graphene oxide, which apparently, were removed with the thermal treatment.

### 3.3. XPS spectroscopy

The XPS analyses were carried out to evaluate the chemical composition of samples and the valence state of europium. The XPS spectra were deconvoluted using the Analyser program. The figure 4(a) shows the C1s peak corresponding to OG-Eu-SDS, which is compared with the carbon signal for OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>, describing a minimal difference from one another. The binding energy at 284.5 eV indicates the sp<sup>2</sup> carbon hybridization, while the signal at 285.0 eV corresponds to sp<sup>3</sup> C-C and C-H groups in phenyl rings. Also the presence of oxygen groups C=O and O-C-O at 287.7 eV [37]. The XPS spectra for O1s in (b) exhibits the deconvolution for the compound

**Table 1.** Atomic percent distribution for OG-Eu-SDS and OG-Eu-SDS H<sub>2</sub> samples.

| Sample                   | Atomic, % |       |       |
|--------------------------|-----------|-------|-------|
|                          | C         | O     | Eu 3d |
| OG-Eu-SDS                | 72.95     | 20.84 | 3.13  |
| OG-Eu-SDS H <sub>2</sub> | 71.55     | 21.57 | 2.03  |

**Figure 5.** IR spectra of GO, OG-Eu-SDS and OG-Eu-SDS-H<sub>2</sub>.**Figure 6.** Raman spectra for OG-Eu-SDS, OG-Eu-SDS H<sub>2</sub> and graphene oxide samples.

without thermal treatment, where the peak at 531.1 eV, denotes metallic oxides; in these case the Eu-O binding [38, 39], and which is also present in the compound subjected to thermal treatment.

The europium shown in figure 4(c) is attributed to the europium 3d. The peaks associated with the transitions 3d<sub>5/2</sub> and 3d<sub>3/2</sub> are located at 1134.6 eV and 1164.0 eV respectively, matching the 3+ oxidation state, while the characteristic peaks sited at 1125.6 eV and 1155.4 eV correspond to 2+ oxidation state [40–43]. The deconvolution procedure performed for OG-Eu-SDS sample shows the presence of europium in two oxidation states, 3+ and 2+. The comparison of both curves, allows observing, that the compound underwent to thermal treatment dis-

conclude that the sample without heat treatment has a greater number of defects in its structure. Such defects can be observed in TEM micrographs, as semi-cylinders and onion-like shaped structures.

Considering another perspective, both compounds, when possessing europium, show a shift in the G band towards the red region of the visible spectrum of about 26 and 29  $\text{cm}^{-1}$ , respectively (towards low frequencies); due to the fact that the G band responds to the added Europium, as reported by some authors [51, 52]. A similar contribution is observed in the spectra corresponding to XPS and infrared analyses.

### 3.6. Photoluminescence

In figure 7, the emission photoluminescence spectra for both compounds are compared under an excitation wavelength of 277 nm. The OG-Eu-SDS shows two photoluminescence bands located at 475 and 710 nm. For OG-Eu-SDS H<sub>2</sub> the band at 475 nm decreases, and the second one, describes the same behavior. The peak was displaced at 710 nm whereas intensity decay in fifty percent, approximately. The band located at 475 nm is the result of the interaction between graphene oxide and europium, which provides the blue emission [12]. The signal close to 700 nm is attributed to red emission, assigned to the  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ )  $\text{Eu}^{3+}$  transitions. These lines depend of the position of  $\text{Eu}^{3+}$  ions at the local symmetry of the crystal and the ligands around the metallic center, according to Gupta [38]. As a result of the thermal treatment, loss of functional groups and aggregates in OG-Eu-SDS H<sub>2</sub>, photoluminescence decay over more than 50% with respect to the OG-Eu-SDS sample.

The photoluminescence signal emitted by the graphene oxide sample was almost null, only the signal that characterizes the spectrum of the Xenon lamp was perceived.

## 4. Conclusions

The graphene oxide decoration with europium was achieved by using the SDS surfactant, which promoted the appearance of onions and hemi-cylindrical aggregates on graphene oxide surface. The use of SDS surfactant and microwave heating could be considered as an alternative to decorate graphene oxide, as it allows adhering europium. The OG-Eu-SDS aggregates show photoluminescence in the red wavelength. The europium content in OG-Eu-SDS H<sub>2</sub> showed the best features in terms of europium dispersion in comparison to OG-Eu-SDS. However, as a consequence of the thermal treatment, onions and hemi-cylindrical aggregates disappear. Also diminishing of functional groups and europium content was detected. Consequently a decay of photoluminescence signal was observed for the OG-Eu-SDS H<sub>2</sub> compound.

## Acknowledgments

V Cedeño acknowledges CONACYT for the scholarship provided. R Rangel acknowledges CIC-UMSNH under project 2017. Authors also thank W Cauich (XPS), D Huerta (SEM), J Bante and B Heredia (RAMAN) from CINVESTAV-IPN.

## ORCID

R Rangel  <https://orcid.org/0000-0002-4952-9939>

## References

- [1] Liu J, Cui L and Losic D 2013 Graphene oxide as new carriers for drug delivery applications *Acta Biomater.* **9** 9243–57
- [2] Grande L, Teja C V, Wei D, Bower C, Andrew P and Ryhänen T 2012 Graphene for energy harvesting/storage devices and printed electronics *Particology* **10** 1–8
- [3] Basu S and Bhattacharyya P 2012 Recent developments on graphene oxide based solid state gas sensors *Sensors Actuators B* **173** 1–21
- [4] Stoller M D, Park S, Zhu Y, An J and Ruoff R S 2008 Graphene based ultracapacitors *Nano Lett.* **8** 3498–502
- [5] Alfano B, Polichetti T, Mauriello M, Miglietta M L, Ricciardella F and Massera E 2016 Modulating the sensing properties of graphene through an eco-friendly metal-decoration process *Sensors Actuators B* **222** 1032–42
- [6] Su D, Zhang Y, Wang Z, Wan Q and Yang N 2017 Decoration of graphene nano platelets with gold nanoparticles for voltammetry of 4-nonylphenol *Carbon* **117** 313–21
- [7] Yoo J J *et al* 2011 Ultrathin planar graphene supercapacitors *Nano Lett.* **11** 1423–27
- [8] Zhang Y, Wang S, Li L, Zhang K, Qiu J, Davis M and Hope-Weeks L J 2012 Tuning electrical conductivity and surface area of chemical-exfoliated graphene through nanocrystal functionalization *Mater. Chem. Phys.* **135** 1057–63
- [9] Toda K, Furue R and Hayami S 2015 Recent applications of graphene oxide for gas sensing: a review *Anal. Chim. Acta* **878** 43–53
- [10] Li F, Jiang X, Zhao J and Zhang S 2015 Graphene oxide: a promising nanomaterial and environmental applications *Nano Energy* **16** 488–512
- [11] Syamchand S S and Sony G 2015 Europium enabled luminescent nanoparticles for biomedical applications *J. Lumin.* **165** 190–215
- [12] Park B, Kim S J, Lim L, Some S, Park J-E, Kim S-J, Kim C, Lee T J and Jun S C 2015 Tunable wide blue photoluminescence with europium decorated graphene *J. Mater. Chem. C* **3** 4030–8



- [13] Pal A, Shah S and Devi S 2009 Microwave—assisted synthesis of silver nanoparticles using ethanol as a reducing agent *Mater. Chem. Phys.* **114** 530–2
- [14] Pal A, Shah S and Devi S 2007 Preparation of stable silver and silver-gold bimetallic nanoparticle in W/O microemulsion containing Triton X-100 *Colloids Surf. A* **302** 483–7
- [15] Wu D and Yang X 2012 Coarse-grained molecular simulation of self-assembly of graphene nanostructures *J. Phys. Chem. B* **116** 12048–56
- [16] Rajesh T and Strilo A 2008 Role of Counterion Condensation in the self-assembly of SDS surfactants at the water-graphite interface *J. Phys. Chem. B* **112** 1987–2000
- [17] Srinivas G, Nielsen S O, Moore P B and Klein M L 2006 Molecular dynamics simulation of surfactant self-organization at a solid–liquid interface *J. Phys. Chem. B* **108** 750–60
- [18] Kakaei K 2013 One-pot electrochemical synthesis of graphene by the exfoliation of graphite powder in sodium dodecyl sulfate and its decoration with platinum nanoparticles for methanol oxidation *Carbon* **51** 195–201
- [19] Kakaei K and Gharibi H 2014 Palladium nanoparticle catalysts synthesis on graphene in sodium dodecyl sulfate for oxygen reduction *Energy* **65** 166–71
- [20] Li Y, Fan X, Qi J, Ji J, Wang S, Zhang G and Zhang F 2010 Gold nanoparticles—graphene hybrids as active catalysts for Suzuki reaction *Mater. Res. Bull.* **45** 1413–8
- [21] Wanless E J and Ducker W A 1996 Organization of sodium dodecyl sulfate at the graphite–solution interface *J. Phys. Chem.* **100** 3207–14
- [22] Das S S, Sengupta S and Velarde L 2016 Interfacial surfactant ordering in thin films of SDS-encapsulated single-walled carbon nanotubes *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 320–6
- [23] Mao S, Pu H and Chen J 2012 Graphene oxide and its reduction: modeling and experimental progress *RSC Adv.* **2** 2643–62
- [24] Scheuermann G M, Rumi L, Steurer P, Bannwarth W and Mülhaupt R 2009 Palladium nanoparticles on graphite oxide and its functionalization graphene derivatives as highly active catalysts for Suzuki–Miyaura coupling reaction *J. Am. Chem. Soc.* **131** 8262–70
- [25] Hummers W S and Offeman R E 1958 Preparation of graphitic oxide *J. Am. Chem. Soc.* **80** 1339
- [26] Botas C, Pérez-Mas A M, Álvarez P, Santamaría R, Granda M, Blanco C and Menéndez R 2013 Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step *Carbon* **63** 562–92
- [27] Rattana T, Chaikakun S, Witit-Anun N, Nuntawong N, Chindaudom P, Oaew S, Kedkeaw C and Linsuwan P 2012 Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets *Proc. Eng.* **32** 759–64
- [28] Kim S, Song Y, Wright J and Heller M J 2016 Graphene bi- and trilayers produced by a novel aqueous arc discharge process *Carbon* **102** 339–45
- [29] He C, Zhao N, Shi C, Du X, Li J and Cui L 2006 A practical method for the production of hollow carbon onion particles *J. Alloys Compd.* **425** 329–33
- [30] Jiang L, Wang Z, Geng D, Lin Y, Wang Y, An J, He J, Li Da, Liu W and Zhang Z 2015 Structure and electromagnetic properties of both regular and defective onion-like carbon nanoparticles *Carbon* **95** 910–8
- [31] Liu X, Wu N, Cui C, Zhou P and Sun Y 2015 Enhanced rate capability and cycling stability of core/shell structured  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ /onion like C nanocapsules for lithium-ion battery anodes *J. Alloys Compd.* **644** 59–65
- [32] Gan Y, Sun L and Banhart B 2008 One and two dimensional diffusion of metal atoms in graphene *Small* **4** 587–91
- [33] Domínguez H 2007 Self—aggregation of SDS surfactant at a solid–liquid interface *J. Phys. Chem. B* **111** 4054–9
- [34] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W and Ruoff R S 2009 The chemistry of graphene oxide *Chem. Soc. Rev.* **39** 228–40
- [35] He H, Klinowski J, Forster M and Lerf A 1998 A new structural model for graphite oxide *Chem. Phys. Lett.* **287** 56–6
- [36] Pei S and Cheng H-M 2012 The reduction of graphene oxide *Carbon* **50** 3210–28
- [37] Kim J, Cote L J, Kim F, Yuan W, Shull K R and Huang J 2010 Graphene oxide sheets at interfaces *J. Am. Chem. Soc.* **132** 8180–6
- [38] Gupta B K *et al* 2011 Optical bifunctionality of europium-complexed luminescent graphene nanosheets *Nanoletters* **11** 5227–33
- [39] Molina J, Fernández J, Del Río A I, Bonastre J and Cases F 2013 Chemical and electrochemical study of fabrics coated with reduced graphene oxide *Appl. Surf. Sci.* **279** 46–54
- [40] Mercier F, Alliot C, Bion L, Throma N and Toulhoat P 2006 XPS study of Eu (III) coordination compounds: core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds  $\text{Eu}_m\text{X}_n\text{O}_y$  *J. Spectrosc. Relat. Phenom.* **150** 21–6
- [41] Kumar S, Prakash R, Choudhary R J and Phase D M 2015 Structural, XPS and magnetic studies of pulsed laser deposited Fe doped  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  thin film *Mater. Res. Bull.* **70** 392–6
- [42] Cho E J 1999 Surface balance transition in trivalent Eu insulating compounds observed by photoelectron spectroscopy *Phys. Rev. B* **59** R15613–6
- [43] Chae K W, Park T R, Cheon C II, Cho N I and Kim J S 2011 The enhancement of luminescence in Co-doped cubic  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  using  $\text{Li}^+$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions *J. Lumin.* **131** 2597–605
- [44] Ahn P T, Sik K J, Su K J and Tae J Y 2011 One-step reduction of graphene oxide with L-glutathione *Colloids Surf. A* **384** 543–8
- [45] Mo Z, Zhao Y, Guo R, Liu P and Xie T 2012 Preparation and characterization of graphene/Europium oxide composites *Mater. Manuf. Process.* **27** 494–8
- [46] Yong K J, Bong L J, Jin K H, Shin K, Yu Y S and Oh Y 2010 Preparation and physical properties of red-photoluminescent graphene/europium (III)/picolinate *Bull. Korean Chem. Soc.* **31** 1485–8
- [47] Pol V G, Calderón-Moreno J M, Popa M, Acharya S, Ariga K and Thiagarajan P 2009 Synthesis of new red-emitting single-phase europium oxycarbonate *Inorg. Chem.* **48** 5569–73
- [48] Hussein G A M, Buttrey D J, DeSanto P Jr, Abd-Elgaber A A, Roshdy H and Myhoub A Y Z 2003 Formation and characterization of samarium oxide generated from different precursors *Thermochim. Acta* **402** 27–36
- [49] Dresselhaus M S, Jorio A, Hormann M, Dresselhaus G and Saito R 2010 Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy *Nano Lett.* **10** 751–8
- [50] Tsaryuk V, Turowska-Tyrk I, Legendziewicz J, Zolin V, Szostak R and Puntus L 2002 Spectra and details of the structure of europium aliphatic carboxylates with 1,10-phenanthroline derivatives *J. Alloys Compd.* **341** 323–33
- [51] Ferrari A C 2007 Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron–phonon coupling, doping and nonadiabatic effects *Solid State Commun.* **143** 47–57
- [52] Wang D, Gao H, Roze E, Qu K, Liu W, Shao Y, Xin S and Wang Y 2013 Synthesis and photoluminescence of the three dimensional europium-complex graphene macroassembly *J. Mater. Chem. C* **1** 5772–8



## Tailoring surface and photocatalytic properties of ZnO and nitrogen-doped ZnO nanostructures using microwave-assisted facile hydrothermal synthesis

R. Rangel<sup>1</sup>  · V. Cedeño<sup>1</sup> · A. Ramos-Corona<sup>1</sup> · R. Gutiérrez<sup>2</sup> · J. J. Alvarado-Gil<sup>2</sup> · O. Ares<sup>2</sup> · P. Bartolo-Pérez<sup>2</sup> · P. Quintana<sup>2</sup>

Received: 24 March 2017 / Accepted: 11 July 2017  
© Springer-Verlag GmbH Germany 2017

**Abstract** Microwave hydrothermal synthesis, using an experimental  $2^3$  factorial design, was used to produce tunable ZnO nano- and microstructures, and their potential as photocatalysts was explored. Photocatalytic reactions were conducted in a microreactor batch system under UV and visible light irradiation, while monitoring methylene blue degradation, as a model system. The variables considered in the microwave reactor to produce ZnO nano- or microstructures, were time, NaOH concentration and synthesis temperature. It was found that, specific surface area and volume/surface area ratio were affected as a consequence of the synthesis conditions. In the second stage, the samples were plasma treated in a nitrogen atmosphere, with the purpose of introducing nitrogen into the ZnO crystalline structure. The central idea is to induce changes in the material structure as well as in its optical absorption, to make the plasma-treated material useful as photocatalyst in the visible region of the electromagnetic spectrum. Pristine ZnO and nitrogen-doped ZnO compounds were characterized by means of X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), specific surface area (BET), XPS, and UV–Vis diffuse reflectance spectroscopy. The results show that the methodology presented in this work is effective in tailoring the specific surface area of the ZnO

compounds and incorporation of nitrogen into their structure, factors which in turn, affect its photocatalytic behavior.

### 1 Introduction

Organic compounds are present in countless chemical processes. Among them, it is usual to find that a large amount of byproducts are generated, which often come from an organic source. Some of these processes produce species, which modify, among other characteristics, the color of the water discharge effluents, having frequently a negative impact on the environment. In particular, those effluents usually alter important parameters such as the chemical demand of oxygen (COD). Therefore, it is important to develop materials which can be helpful in developing methodologies which attenuate, at least to some extent, the effects of pollution caused by such compounds. Common means to attain this objective are the advanced oxidation processes (AOP); exhibiting high reactivity and non-selectivity, which made them applicable in a great variety of situations [1–3]. Although  $\text{TiO}_2$  has shown to be, in many cases, the most efficient photocatalyst for advanced oxidation processes, other compounds such as ZnO have also proven to be a viable alternative [4, 5]. In particular, ZnO has been shown to be more efficient, in comparison to  $\text{TiO}_2$ , in specific applications such as the treatment of wastewater arising from pulp bleaching [6–8]. One of the limitations of ZnO is its large energy gap (3.37 eV); therefore, the wavelength that promotes activation of this semiconductor is close to 368 nm, which corresponds to near-UV radiation. However, it has been shown that in some cases, the relevant absorption features of some compounds can be shifted towards the visible by

✉ R. Rangel  
rrangel@umich.mx

<sup>1</sup> División de Estudios de posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Gral. Francisco J. Múgica S/N, Ciudad Universitaria, 58030 Morelia, Michoacán, Mexico

<sup>2</sup> Departamento de Física Aplicada, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional- Unidad Mérida, Antigua Carretera a Progreso Km 6, Cordemex, 97310 Mérida, Yucatán, Mexico

varying at some extent the particle size [9] or by either cationic [10] or anionic doping [11] introducing impurities. However, under the perspective of some researchers, cationic doping has not shown promising results, in the case of  $\text{TiO}_2$ , because in most cases the reported improvements are marginal in comparison to the pristine material. Furthermore, it has been found that cationic doping is detrimental for photocatalysis because in many cases, they act as recombination centers negatively affecting the  $\text{TiO}_2$  behavior [12, 13].

On the other hand, anionic doping, in particular using nitrogen, represents a more promising alternative because it promotes the narrowing of the band gap, improving the oxidation and reduction processes, and shifting the absorption bands into the visible region. This behavior has been demonstrated in several compounds including  $\text{TiO}_2\text{-N}$  [10],  $\text{SrTa}_2\text{O}_7\text{-N}$  [14], and  $\text{TiO}_2\text{-N/ZnO}$  composites [15]. Among the acceptor impurities replacing oxygen in ZnO, it is believed that nitrogen is the most suitable due to size considerations of both atomic and electronic nature. The nitrogen atom is the closest in size to the oxygen atom, and therefore, it is expected that replacing the oxygen atom by nitrogen in the ZnO structure could be done inducing a minimal stress. The energy of the 2p valence state and the electronegativity values of nitrogen are also the closest to the oxygen atom, particularly when compared with other dopants [5]. The doping of ZnO with nitrogen will induce the spread or shift of the absorption band into the visible region of the electromagnetic spectrum and favors the formation of electron-hole pairs ( $e^-h^+$ ) enhancing its photocatalytic activity.

A large variety of experimental procedures have been devised to produce nanostructured materials; however, in many cases, some methodologies lack a fully proper and systematic planning, which allowed reproducibility by different research groups. Many of those experiments involve the study of the effects of two or more factors, which were considered important for a given process.

Factorial design is one of the methodologies allowing to surmount some of such deficiencies, using an approach in which all possible combinations of the levels of the most important factors are investigated.

In this way, one of the purposes of the present investigation is to apply the methodology of the experimental design to systematically produce structures with specific characteristics.

Following this approach, in the present investigation, the experimental design methodology using factorial design was used to systematically produce ZnO micro- and nanostructures with specific characteristics. In the second step, ZnO structures are modified by inclusion of nitrogen in the crystalline structure using a plasma discharge system. Structural and optical characterization of the obtained

materials, as well as measurements of their photocatalytic activity shows that the developed materials as well as the used methodologies used constitute promising research opportunities to develop ad hoc photocatalysts useful in the UV or Vis region.

## 2 Materials and methods

### 2.1 Preparation of ZnO compounds

The preparation of ZnO structures was carried out by applying a two-level factorial design,  $2^3$ , which provides eight experimental combinations, see Table 1. The variables considered to produce ZnO structures were: the directing agent (A), gelling agent (B), and time of synthesis (C). Two levels of experimentation were considered for every variable. A: NaOH or  $\text{NH}_4\text{OH}$ , B: ethylene glycol or citric acid, C: 20 or 30 min. The experimental planning is summarized in Table 1 where the (+) and (−) labels indicate, for every variable, its higher and lower experimental level, respectively. The response variables statistically tested were surface area and crystal size.

Combining the sol-gel method with microwave heating, we carried out the preparation of samples. In a typical procedure, 5.95 g of zinc acetate (Sigma-Aldrich, 99.99% purity) was placed in 250 mL beaker and dissolved in 20 mL of deionized water and then the solution was heated at 60 °C for 40 min under stirring. During that time, 10 mL of the gelling agent (either ethylene glycol or citric acid) and 10 mL of the directing agent (NaOH or  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) were incorporated following the experimental design. The concentration of  $\text{NH}_4\text{OH}$  and NaOH was 0.2 M, while the concentration of ethylene glycol and citric acid was 10% (w/w). After finishing the previous procedures, the mixture was poured into a Teflon container and placed inside the chamber of an autoclave reactor to perform the heating by

**Table 1** Factorial design ( $2^3$ )

| Experiment number | A | B | C |
|-------------------|---|---|---|
| 1                 | − | − | − |
| 2                 | + | − | − |
| 3                 | − | + | − |
| 4                 | + | + | − |
| 5                 | − | − | + |
| 6                 | + | − | + |
| 7                 | − | + | + |
| 8                 | + | + | + |

A: (+) NaOH or (−)  $\text{NH}_4\text{OH}$ . B: (+) ethylenglycol or (−) citric acid. C: (+) 30 min or (−) 20 min

the hydrothermal method. At this stage, eight samples were prepared.

The hydrothermal process was carried out in a microwave furnace (Anton Parr, model Synthos 3000) with a heating ramp of 7 min until reaching 150 °C for 20 or 30 min and cooling ramp of 15 min. The pressure inside the reactor was kept at 18 atm and the power was held at 600 W. Afterwards, the resulting solution was filtered using qualitative Whatman filter paper and the solids were washed several times with isopropyl alcohol to discard possible impurities.

## 2.2 Nitrogen doping

Nitrogen doping was performed in samples using a homemade plasma discharge system, see Fig. 1. The experimental set up consists of 5 cm cylindrical Pyrex glass chamber closed on both sides by stainless steel electrodes. On top of the inferior electrode, 0.3 g of every ZnO catalyst (eight samples) was introduced. Initially, the

system was evacuated up to  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa, using a Pfeiffer turbo pumping station HiCube 80 Pro. Afterwards, nitrogen gas was introduced to reach 13.5 Pa of pressure. In the second stage, the nitrogen plasma was generated, using an Advanced Energy Cesar (1.2 KW and 13.6 MHz) RF Power Generator operated at 100 W. Each sample received the treatment during 30 min.

## 2.3 Characterization

X-ray diffraction analyses (XRD) were performed with a Cu, K $\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  nm) radiation source over the scan range of 20°–80° ( $2\theta$ ), with a step size of 0.02 °/s to analyze the crystalline features for the synthesized compounds. For these analyses, a SIEMENS D-500 diffractometer was used. The average crystallite size was calculated using the Scherrer formula [16]. Specific surface area of the synthesized compounds was determined through the BET method by means of nitrogen adsorption at 77 K. Samples were previously degassed with nitrogen at 250 °C for

**Fig. 1** Experimental set up to produce the nitrogen plasma



2.5 h. The surface composition and the chemical state of the samples were studied in a Perkin-Elmer PHI 560/ESCA-SAM system, equipped with a double-pass cylindrical mirror analyzer, at a base pressure of  $1 \times 10^{-9}$  Torr. For the XPS analyses, samples were excited with Al,  $K_{\alpha}$  X-rays with an energy of 1486.6 eV. The spectrometer was calibrated using the Cu  $2p_{3/2}$  (932.4 eV) and Cu  $3p_{3/2}$  (74.9 eV) lines. Binding energy calibration was based on C 1s at 284.6 eV. A scanning electron microscope (SEM), JEOL JSM-5300 model, was used to observe the powder morphology. The diffuse reflectance spectra (R) were obtained using a UV-Vis spectrophotometer (AvaSpec-2048), using an integrating sphere (Ocean Optics, Mod. ISP-50-8-R-GT) equipped with a deuterium-halogen light source (Mod. AvaLight DH-S-BAL). The diffuse reflectance spectra were obtained and transformed using the Kubelka-Munk approach, which provides the quotient of the absorption ( $\kappa$ ) and scattering ( $s$ ) coefficients  $f(R)$  using the equation [17, 18]:

$$f(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\kappa}{s}, \quad (1)$$

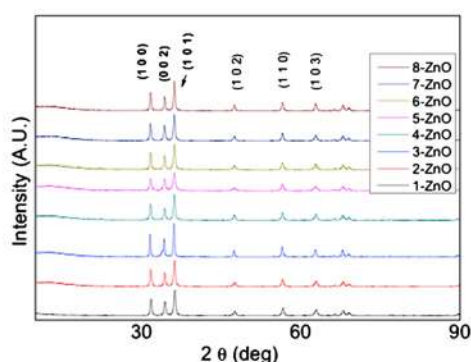
where  $R$  is the absolute reflectance of the sampled layer.

## 2.4 Experimental details

### 2.4.1 Degradation studies

The photocatalytic tests were carried out considering methylene blue (MB) as a model degradation molecule, using the obtained ZnO powders. In another stage the N-doped ZnO compounds were tested. Tests were achieved in a batch reactor consisting of a reaction cell provided with a compressed air supply and using a 200 W UV, Avalight DH-S-BAL, energy source. For the visible light tests, a lamp operating at 12 V and 50 W was used. The reaction was carried out at room temperature in an aqueous solution of 30 ppm of MB. The catalyst added was 0.125 g to 1 L of MB solution. The solution was previously stirred for 20 min to reach a stable MB adsorption on the photocatalyst surface, as usual in experiments on photocatalysis.

Thereafter, the solution was irradiated with the source of light while being magnetically stirred. Air was bubbled into the reaction system to avoid recombination. Aliquots from the suspension (MB and catalyst) were taken every 5 min during 90 min to perform the tests under UV and for visible light irradiation. MB residual concentration was determined at 664 nm by measuring their absorbance using a UV-Vis (AvaSpec-2048) spectrophotometer, which uses a deuterium-halogen lamp as light source. Prior to UV or visible measurements, the suspensions were centrifuged for 10 min to eliminate interferences during the test.



**Fig. 2** X-ray diffraction of 1–8 labeled ZnO samples and also pristine ZnO according to the factorial design

## 3 Characterization

### 3.1 X-ray diffraction studies

The crystalline phase of the synthesized compounds was studied using XRD technique (Fig. 2). For all the samples, it was observed that the wurtzite-like structure according to the 1314-132 file was relative to the PDFWIN database. The diffractograms only showed differences in intensity or width peak, particularly the reflection of (101) plane. By measuring the full width at half maximum ( $\beta$ ) for every sample, it was possible to determine the variation of crystallite size ( $D$ ) using the Debye-Scherrer equation [8]:

$$D = \frac{0.9 \times \lambda}{\beta \cos \theta}. \quad (2)$$

Here,  $\lambda = 0.15406$  nm is the wavelength of the Cu- $K_{\alpha}$  radiation;  $\beta$  is expressed in radians; and  $\theta$  is the diffraction angle of the (101) diffraction peak. The crystallite sizes ( $D$  value) are summarized in Table 2, showing variations from 17 to 35 nm.

In this way, the factorial design has provided the capability of producing wide values of crystallite size, which in turn might provide also differences regarding the photocatalytic behavior of samples. One of the most important consequences of applying this methodology is that it is possible to modify the area/volume ratio of the crystallites. Additionally, it provides differences in reactivity, textural properties and electronic properties of the compounds.

### 3.2 Surface area determination

Surface area is a variable usually linked to the effectiveness of catalysts in any considered reaction. This correlation is based on the observation that materials, possessing high



**Table 2** Crystallite size (*D*) for 1–8 labeled samples according to the factorial design

| Compound | <i>D</i> (nm) |
|----------|---------------|
| 1-ZnO    | 21.4          |
| 2-ZnO    | 22.7          |
| 3-ZnO    | 35.3          |
| 4-ZnO    | 23.8          |
| 5-ZnO    | 17.1          |
| 6-ZnO    | 23.5          |
| 7-ZnO    | 24.9          |
| 8-ZnO    | 27.4          |

**Table 3** Results for the specific surface area (BET method) of ZnO according to the factorial design

| Experiment number | Specific surface area (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------------|-------------------------------------------|
| 1                 | 11.9                                      |
| 2                 | 3.8                                       |
| 3                 | 12.7                                      |
| 4                 | 17.2                                      |
| 5                 | 26.1                                      |
| 6                 | 4.7                                       |
| 7                 | 19.9                                      |
| 8                 | 11.1                                      |

value of specific surface area, can be very reactive when exposing their surface to the reacting gases or liquids. In addition, in some cases, reactivity of samples also depends on the active sites or structural defects. Our results for surface area of the developed ZnO-based materials are summarized in Table 3. The observed values for surface area are in the range of 3–26 m<sup>2</sup>/g.

These results indicate that the variables included in the factorial design and their respective levels directly influence the values of surface area. As a consequence using factorial design, it would be possible to modulate the desired values of a specific surface area.

### 3.3 XPS analyses

An important issue to be addressed in the present work is to understand the behavior of pristine ZnO in comparison with nitrogen-doped ZnO. XPS is able to help us to study nitrogen doping and in consequence determine its effects in the photodegradation studies. Figure 3a, b corresponds to ZnO and N-doped ZnO samples, respectively. In an initial stage, a general scan of each compound was performed. In this way C 1s (284 eV), O 1s (531 eV), and Zn 2p<sub>3</sub> for ZnO were detected, see Fig. 3a. Afterwards, performing an analysis for the N-doped ZnO compound, the C 1s (284 eV), O 1s (531 eV), and Zn 2p<sub>3</sub> elements were

detected and also the nitrogen transition, N 1s (399 eV). It should be noticed that carbon is used as a calibration material and that it is not part of any of the ZnO compounds. Additional support to the analyses was carried out, a high-resolution scan was conducted addressed to study the nitrogen content in N-doped ZnO, see Fig. 3c, d.

As observed in Fig. 4c, the nitrogen content region extends from 397 to 402 eV, without leaving room for doubt about the existence of nitrogen in N-doped ZnO samples. The results obtained through the XPS analysis are summarized in Table 4.

Additionally, it is important to know the way in which nitrogen can be present, either bound to the surface, as substitutional or interstitial element. For that reason, it was decided to carry out a deconvolution procedure to the high-resolution spectra from Fig. 4c and the result is shown in Fig. 4d. Through this method, it was noticed that nitrogen was bound in two different ways. One of them can be observed at 399.4 eV, while the other one at 398.4 eV. According to existing reports [5, 10, 19], the peak located at 399.4 eV is attributed to N–N species on the surface, while the value established at 398.4 eV belongs to O–Zn–N considered as a substitutional impurity. In Table 5, the calculations obtained through the deconvolution procedure are shown. In this table, it is shown that the N–N binding is about 7.69%, while the Zn–O–N binding is 2.8% considering the complete sample. Thus, most of the interacting nitrogen available for the degradation process is located on the material's surface and to a lesser extent the nitrogen has entered into the crystal structure as substitutional impurity.

### 3.4 Diffuse reflectance analyses

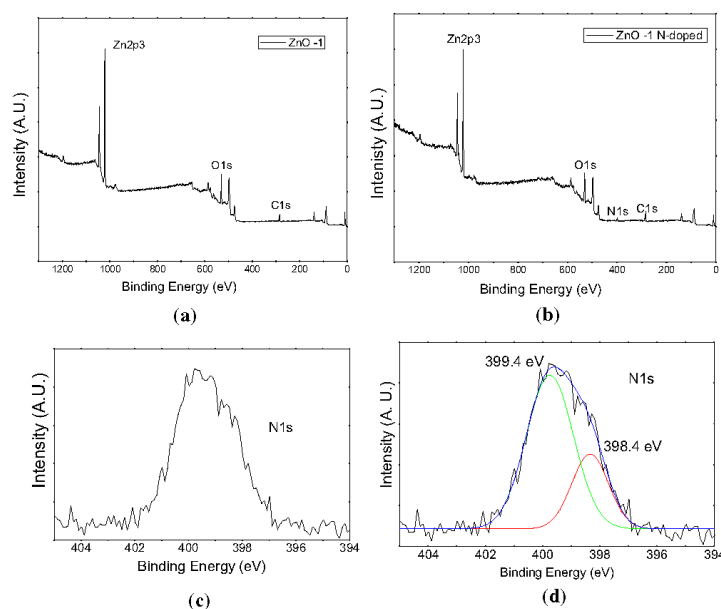
Diffuse reflectance spectra of ZnO-1 to ZnO-8 compounds revealed typical spectra with differences due to preparation and treatment conditions. As a specific example, the sample corresponding to the ZnO-1 compound was selected (Fig. 4a). Experimental scanning was performed from 200 to 1000 nm. Reflectance spectrum vs. wavelength was used to determine the energy gap of the material using the quotient between absorption (*k*) and scattering (*s*) obtained by the Kubelka–Munk procedure. The results for the same ZnO-1 compound are summarized in Fig. 4b. Considering the tangent line at the inflection point of each spectrum at the absorption edge and obtaining its intersection with the wavelength axis,  $\lambda$  and using Eq. (3):

$$E_{\text{ev}} = (1239/\lambda) \text{ eV}, \quad (3)$$

where  $\lambda$  is the wavelength in nanometers, the energy gap was determined. The summary of the results is presented in Table 6.

Comparing these values with the usually reported value of 3.37 eV for ZnO obtained through sol–gel method, it is

**Fig. 3** XPS spectra for **a** ZnO, **b** N-doped ZnO, **c** high-resolution spectra for nitrogen-doped ZnO sample, **d** deconvolution of N peak describing the contribution profiles of superficial or atomic N content



possible to observe variation for the values that were measured, which in turn depend on the crystal size. Those features will influence their photocatalytic behavior. Additionally, the nitrogen-containing compounds exhibit variation in gap values as a function of the nitrogen content producing a shift into the visible region.

### 3.5 Photodegradation studies for ZnO and ZnO–N-doped samples

Photodegradation studies for pristine ZnO compounds were conducted for samples  $i = 1-8$  and labeled as ZnO- $i$ , indicating  $i$ , the run number according to the factorial design (see Table 1). Figure 5a contains the degradation profile of MB obtained for ZnO-1 sample, while in Fig. 5b, the results of MB degradation vs. time are plotted. As previously mentioned, the solution containing the MB and the catalyst was stirred during 20 min in the absence of illumination to reach a stable MB adsorption on the photocatalyst surface. Afterwards, this solution was irradiated with the source of light and magnetically stirred. The degradation profiles for ZnO-1 sample are shown in Fig. 5a from 0 to 90 min and the concentration change is summarized in Fig. 5b, where it is possible to observe that MB degradation reaches about 80% after 90 min. A similar test of MB degradation but using visible light was achieved for N-doped ZnO-1 sample, see Fig. 5c, and their

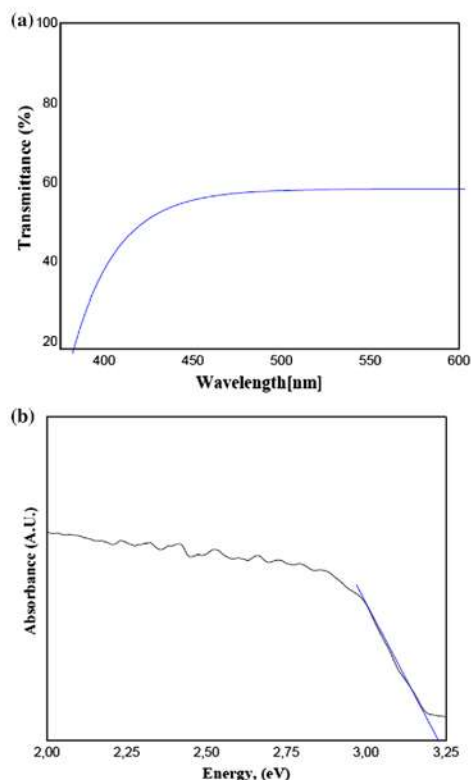
photocatalytic performance is observed in Fig. 5d, where 65% degradation after 90 min of irradiation was found.

In a similar fashion, tests for the rest of samples were carried out and their results are summarized in Table 7. In general, pristine ZnO-1 to ZnO-8 samples exhibited conversion, from 71.23 to 93.83% being the ZnO-4 sample, the one that developed the best behavior. This sample was obtained under the following conditions: A: (+) NaOH, B: (+) ethylene glycol and C: (–) 20 min. In the case of nitrogen-doped samples, the results from the degradation tests obtained using visible light illumination, oscillate between 27.32 and 70.60%, corresponding to ZnO-2 and ZnO-3 samples.

Comparing the results obtained when UV–VIS irradiation is applied, a lower performance is appreciated when the visible light is employed. However, these results are encouraging, considering that in a real situation, using visible light is significantly cheaper and safer than using UV light. The differences in conversion values, observed in the samples, demonstrate that the structural and electronic features carried out through the factorial design provide direct influence in their performance as photocatalysts.

### 3.6 SEM microscopy

An interesting question is to determine if changes performed on design variables (directing agent, the gelling



**Fig. 4** Diffuse reflectance measurement for ZnO-1 according to the  $2^3$  factorial design (a) and their respective transformation to absorbance vs. photon energy (b)

**Table 4** Atomic percent distribution of Zn, O, N in ZnO and N-doped ZnO samples

| Element | Atomic, % N-doped ZnO | Atomic, % ZnO |
|---------|-----------------------|---------------|
| N       | 10.93                 | —             |
| Zn      | 21.15                 | 45.43         |
| O       | 67.90                 | 54.56         |
| Total   | 100                   | 100           |

agent, and time) can provide morphologically significant differences. In this section, it will be shown that SEM microscopy analysis can help us in understanding how those phenomena are related.

Sample ZnO-1, in Fig. 6a displays a structure where long ZnO units with dimensions of several microns are

**Table 5** Nitrogen atomic percent distribution content in N-doped ZnO-1 sample

| Compound | N-atomic, % | Zn-O-N, % | N-N, % |
|----------|-------------|-----------|--------|
| ZnO-N    | 10.49       | 2.80      | 7.69   |

**Table 6** Gap for ZnO-1 to ZnO-8 samples obtained using the reflectance spectra

| Sample | BG ZnO | BG N-doped ZnO |
|--------|--------|----------------|
| ZnO-1  | 3.41   | 3.36           |
| ZnO-2  | 3.51   | 3.37           |
| ZnO-3  | 3.50   | 3.40           |
| ZnO-4  | 3.63   | 3.41           |
| ZnO-5  | 3.45   | 3.36           |
| ZnO-6  | 3.46   | 3.37           |
| ZnO-7  | 3.46   | 3.39           |
| ZnO-8  | 3.53   | 3.40           |

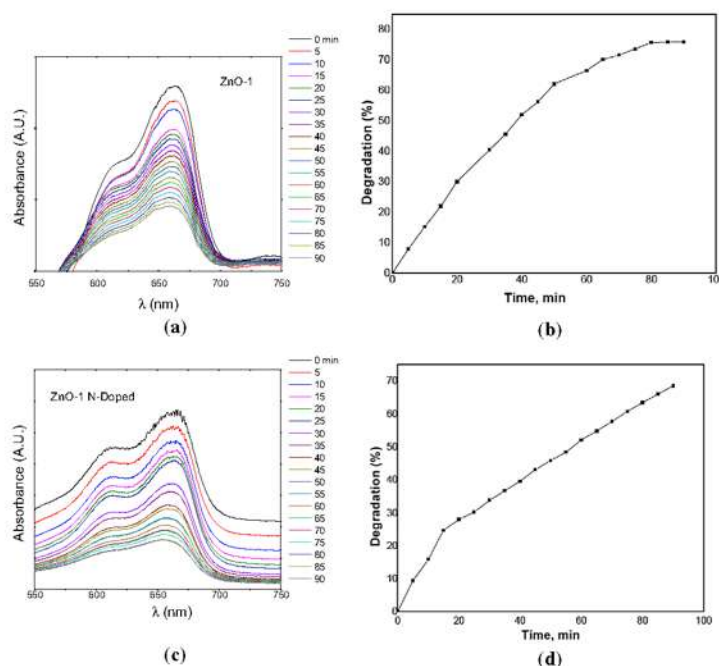
observed. In addition, Fig. 6e, f describes similar structures in the form of large blocks.

Fig. 6b shows the stacking of ZnO units (which have been pointed out in yellow color) mixed with some ZnO compounds in an initial stage of growth, and Fig. 6c and 6d shows ZnO compounds fully assembled as hexagonal units. However, the differences in processing variables have also provided differences in size, as can be observed in Fig. 6c, corresponding to ZnO-3 sample, which shows crystalline structures comparatively larger than those observed in Fig. 6d, which corresponds to ZnO-4 compound. This effect, in terms of the factorial design, would indicate that the use of NaOH as a directing agent has been determinant in obtaining larger structures. In relation to the ZnO-7 sample, corresponding to image 6g, fully shaped ZnO hexagonal structures are observed with dimensions of about 1  $\mu\text{m}$  thick and length from 0.5 to 2  $\mu\text{m}$ . In Fig. 6h, it is possible to observe a homogeneous compound with growing ZnO hexagonal structures. However, there is no pattern of preferential growth. Evidently, the morphological changes are related to the synthesis conditions established in the factorial planning.

#### 4 Discussion

A methodology to produce micro- or nanostructures, as described in the experimental section and later validated by the results already discussed, can be complemented by the statistical analysis to infer, the statistical significance of

**Fig. 5** **a** Absorbance profiles of MB using the ZnO-1 sample, **b** photocatalytic degradation of methylene blue (MB) under UV irradiation, **c** absorbance profiles of MB using the N-doped ZnO-1 sample, **d** photocatalytic degradation of MB under visible irradiation for N-doped ZnO-1 sample



**Table 7** Maximum degradation values for ZnO and ZnO-N-doped samples under UV or visible irradiation

| Sample | Degradation, % UV ZnO | Degradation, % VIS ZnO-N |
|--------|-----------------------|--------------------------|
| ZnO-1  | 75.55                 | 68.52                    |
| ZnO-2  | 71.23                 | 27.32                    |
| ZnO-3  | 81.54                 | 70.60                    |
| ZnO-4  | 97.65                 | 50.66                    |
| ZnO-5  | 93.83                 | 55.81                    |
| ZnO-6  | 87.42                 | 52.31                    |
| ZnO-7  | 86.30                 | 50.59                    |
| ZnO-8  | 81.73                 | 60.68                    |

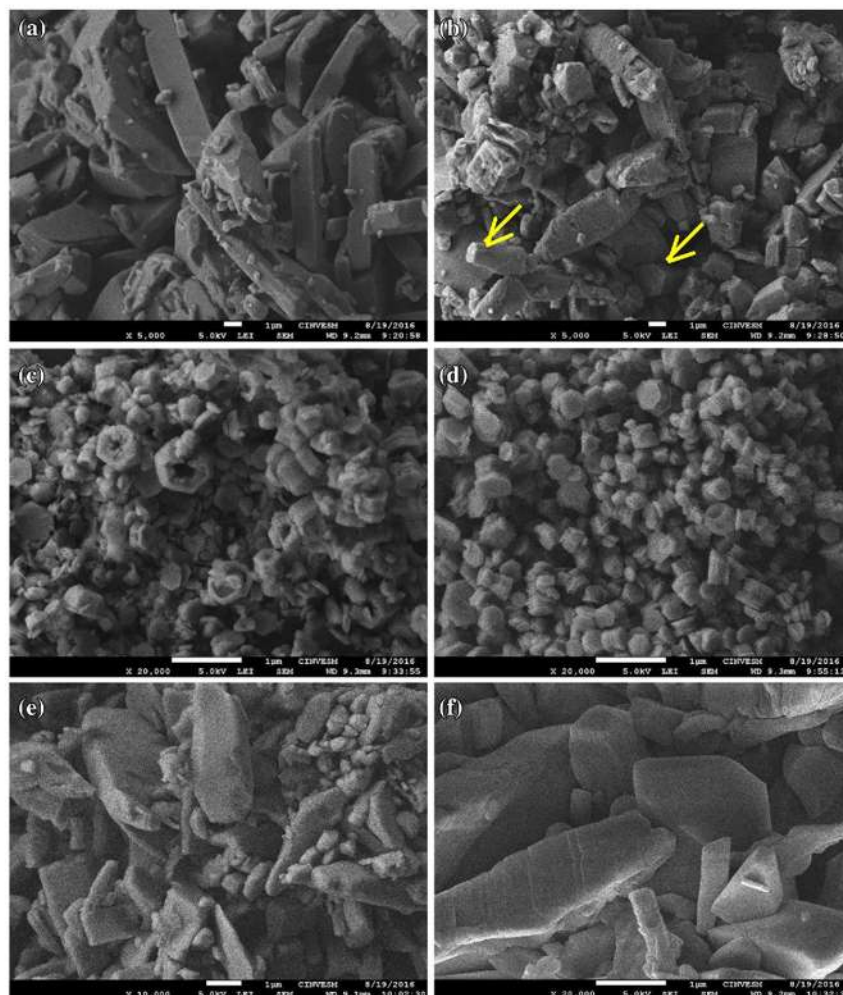
each of the variables considered in the design. Statistical analysis has also been used for other authors to establish a systematic way to optimize the aspect ratio of ZnO nano-wires by controlling the hydrothermal reaction parameters (reaction temperature, time, precursor concentration, and capping agent) with the purpose of increasing the efficiency of photovoltaic devices, such as solar cells [20].

In this sense, Table 8 contains the factorial design expressed in terms of natural variables and their

response for surface area and crystallite size. After performing an analysis of variance, on the results for each of these variables, it can be concluded that in the case of surface area, the statistical significance, followed the order: directing agent > reaction time > gelling agent. This means that to obtain higher surface area values, the optimal experimental conditions are  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 30 min, and ethylene glycol. In the case of the analysis carried out for crystallite size, the statistical order was: reaction time > gelling agent > directing agent. Conversely, in the case of the specific surface analysis, it is desirable to obtain small crystal sizes to optimize the area/volume ratio. For this reason, if it were necessary to produce small crystals, the use of  $\text{NaOH}$ , citric acid, and reaction time 20 min should be the optimal conditions to reach that purpose.

In summary, it can be established that the changes promoted by application of the factorial design have had a significant influence on the structural characteristics of the compounds. In some cases, it would be possible to generate mathematical models to predict specific properties, as in this case was the value of the specific surface area, but other variables such as the pore volume or the energy gap, could also be modulated through this methodology.





**Fig. 6** SEM micrographs of ZnO samples corresponding to: a ZnO-1, b ZnO-2, c ZnO-3, d ZnO-4, e ZnO-5, f ZnO-6, g ZnO-7, h ZnO-8

Now, considering the study of the incorporation of nitrogen in ZnO, many sources have been reported including NO, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, diallylamine, CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, urea, and (CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub> depended on the growth techniques and there are reviews that document it, but without actually establishing which of them is a method truly reproducible [21]. By contrast, the research presented here is a different approach, demonstrating the successful incorporation of nitrogen through an energy source that produces a plasma, which can be tuned, to provide a direct influence on the

photocatalytic behavior of the samples under irradiation using visible light.

## 5 Conclusions

The central idea for developing this work has been to show that it is possible to modulate the structural and reactive characteristics of the ZnO-based compounds using factorial designs. It was shown that the obtained compounds

**Table 8** Fractional design, in terms of natural variables, and response for surface area and crystallite size

| Experiment number | A                  | B               | C (min) | D (nm) | Specific surface area (m <sup>2</sup> /g) |
|-------------------|--------------------|-----------------|---------|--------|-------------------------------------------|
| 1                 | NH <sub>4</sub> OH | Citric acid     | 20      | 21.4   | 11.9                                      |
| 2                 | NaOH               | Citric acid     | 20      | 22.7   | 3.8                                       |
| 3                 | NH <sub>4</sub> OH | Ethylene glycol | 20      | 35.3   | 12.7                                      |
| 4                 | NaOH               | Ethylene glycol | 20      | 23.8   | 17.2                                      |
| 5                 | NH <sub>4</sub> OH | Citric acid     | 30      | 17.1   | 26.1                                      |
| 6                 | NaOH               | Citric acid     | 30      | 23.5   | 4.7                                       |
| 7                 | NH <sub>4</sub> OH | Ethylene glycol | 30      | 24.9   | 19.9                                      |
| 8                 | NaOH               | Ethylene glycol | 30      | 27.4   | 11.1                                      |

efficiently degrade the methylene blue, with values that range from about 70–90% after 90 min of irradiation. The results reveal that the structural features of every ZnO compound directly influence the efficiency of the catalysts. Additionally, it was shown that it is possible to introduce nitrogen in the samples using a discharge plasma system. In these cases it was established, using XPS analyses, that nitrogen in the samples is incorporated in different proportions at the surface or as substituent of oxygen within the ZnO structure. It was found that the introduction of nitrogen modified the photodegradation values for each compound.

**Acknowledgements** R. Rangel acknowledges CIC-UMSNH under project 2017. R. Gutiérrez acknowledges a postdoctoral fellowship from Conacyt. P. Quintana acknowledges financial support provided through projects FOMIX-YUC No. 108160 and LANNBIO 123913 CONACYT. Authors wish to thank the technical help provided by D. Aguilar (DRX), W. Canich (XPS), D. Huerta (SEM), J. Bante, B. Heredia and D. Macías for their support to obtain the reflectance measurements. R. Rangel acknowledges the support of the Red de Energía Solar.

## References

1. F. Abdullah, M. Rauf, S. Ashraf, Photolytic oxidation of Safranin O with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Dyes Pigm.* **72**, 349–352 (2007)
2. W. Baran, E. Adamczak, A. Makowski, The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> aqueous suspension. *Chem. Eng. J.* **145**, 242–248 (2008)
3. C. Fernández, M.S. Lanrechi, M.P. Callao, An analytical overview of processes for removing organic dyes from wastewater effluents. *Trends Anal. Chem.* **29**, 1202–1211 (2010)
4. L. Liu, C. Dong, K.L. Wu, Y. Ye, W. Wei, Synthesis of nitrogen-doped graphene–ZnO nanocomposites with improved photocatalytic activity. *Mater. Lett.* **129**, 170–173 (2014)
5. H. Qin, W. Li, Y. Xia, T. He, Photocatalytic activity of heterostructures based on ZnO and N-doped ZnO. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 3152–3156 (2011)
6. M.C. Yeber, J. Rodríguez, J. Freer, N. Durán, H.D. Mansilla, Photocatalytic degradation of cellulose bleaching effluent by supported TiO<sub>2</sub> and ZnO. *Chemosphere* **41**, 1193–1197 (2000)
7. S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud, Studies on TiO<sub>2</sub>/ZnO photocatalysed degradation of lignin. *J. Hazard. Mater.* **153**, 412–417 (2000)
8. N. Daneshvar, D. Salari, A.K. Kataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **162**, 317–322 (2004)
9. M. Gancheva, M. Markova-Velichkova, G. Atanasova, D. Kovacheva, I. Uzunov, R. Cukeva, Design and photocatalytic activity of nanosized zinc oxides. *Appl. Surf. Sci.* **368**, 258–266 (2016)
10. R. Rangel, J.D. García-Espinoza, I. Espitia-Cabrera, J.J. Alvarado-Gil, P. Quintana, P. Bartolo-Pérez, R. Trejo-Trab, Synthesis of mesoporous of N<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> structures and its visible light induced photocatalytic performance. *NANO* **1**, 1350051–1350061 (2013)
11. H. Sun, H. Wang, M. Ang, Q. Taddé, Halogen element modified titanium dioxide for visible light photocatalysis. *Chem. Eng. J.* **162**, 437–447 (2010)
12. J.M. Herrmann, Fundamentals and misconceptions in photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **216**, 85–93 (2010)
13. J.M. Herrmann, Photocatalysis fundamentals revisited to avoid several misconceptions. *Top. Catal.* **39**, 461–468 (2006)
14. A. Mukherji, B. Seger, G. Qing (Max) Lu, L. Lu, ACS Nano **5**, 3483–3492 (2011)
15. A.M. Ferraz Lima, R.P. de Souza, S.S. Mendes, R.G. Marques, M.L. Güncenes, N.R.C. Fernandes-Machado, Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO<sub>2</sub> and ZnO. *Catal. Today* **241**, 40–46 (2015)
16. A. Weibel, R. Bouchet, F. Boulch, P. Knauth, The big problem of small particles: a comparison of methods for determination of particle size in nanocrystalline anatase powders. *Chem. Mater.* **17**, 2378–2385 (2005)
17. J. Janata, *Principles of chemical sensors*, 2nd edn. (Springer, New York, 2009), pp. 284–285
18. A. Escobedo, E. Sanchez, U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Rev. Mex. Fis.* **53**, 18–22 (2007)
19. X. Zhou, F. Peng, H. Wang, H. Yu, Y. Fang, A simple preparation of nitrogen doped titanium dioxide nanocrystals with exposed (001) facets with high visible light activity. *Chem. Commun.* **48**, 600–602 (2012)
20. S. Xu, N. Adiga, S. Ba, T. Dasgupta, C.F. Jeff Wu, Z.L. Wang, Optimizing and improving the growth quality of ZnO nanowire arrays guided by statistical design of experiments. *ACS Nano* **3**, 1803–1812 (2009)
21. N.R. Yogamalar, ACh. Bose, Synthesis, dopant study and device fabrication of zinc oxide nanostructures: mini review. *Prog. Nanotechnol. Nanomater.* **2**, 25–44 (2013)

## 10. BIBLIOGRAFÍA

Alfano, B. (2016) 'Modulating the sensing properties of graphene through an eco-friendly metal-decoration process', *Sensors & Actuators: B. Chemical*. Elsevier B.V., 222(January), pp. 1032–1042. doi: 10.1016/j.snb.2015.09.008.

Anh, T. *et al.* (2011) 'Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects One-step reduction of graphene oxide with L-glutathione', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. Elsevier B.V., 384(1–3), pp. 543–548. doi: 10.1016/j.colsurfa.2011.05.019.

Basu, S. and Bhattacharyya, P. (2012) 'Recent developments on graphene and graphene oxide based solid state gas sensors', *Sensors and Actuators, B: Chemical*. Elsevier B.V., 173, pp. 1–21. doi: 10.1016/j.snb.2012.07.092.

Becerril, H. A. *et al.* (2008) 'Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors', 2(3), pp. 463–470.

Binnemans, K. (2015) 'Interpretation of europium ( III ) spectra', *Coordination Chemistry Reviews*. Elsevier B.V., 295, pp. 1–45. doi: 10.1016/j.ccr.2015.02.015.

Cao, L. I., Meziani, M. J. and Sahu, S. (2013) 'Photoluminescence Properties of Graphene versus Other Carbon Nanomaterials', 46(1), pp. 171–180.

Cao, Y. *et al.* (2010) 'Letters to the Editor Decoration of graphene oxide sheets with luminescent rare-earth complexes', *Carbon*. Elsevier Ltd, 49(4), pp. 1502–1504. doi: 10.1016/j.carbon.2010.11.014.

Chae, K. *et al.* (2011) 'The enhancement of luminescence in Co-doped cubic Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using Li<sup>+</sup> and Al<sup>3+</sup> ions', *Journal of Luminescence*. Elsevier, 131(12), pp. 2597–2605. doi: 10.1016/j.jlumin.2011.06.017.

Cho, E. (1999) 'Surface valence transition in trivalent Eu insulating compounds observed by photoelectron spectroscopy', 59(24), pp. 3–6.

Craciun, M. F. *et al.* (2011) 'Tuneable electronic properties in graphene', pp. 42–60. doi: 10.1016/j.nantod.2010.12.001.

Das, A. *et al.* (2008) 'Monitoring dopants by Raman scattering in an electrochemically top-gated graphene transistor', 3(April), pp. 1–6. doi: 10.1038/nnano.2008.67.

Dominguez, H. (2007) 'Self-Aggregation of the SDS Surfactant at a Solid - Liquid Interface', pp. 4054–4059.

Dresselhaus, M. S. *et al.* (2010) 'Perspectives on Carbon Nanotubes and Graphene Raman Spectroscopy', pp. 751–758. doi: 10.1021/nl904286r.

Dreyer, D. R. *et al.* (2010) 'The chemistry of graphene oxide'. doi: 10.1039/b917103g.

Du, D. *et al.* (2015) 'Photoluminescence of Graphene Oxide in Visible Range Arising from Excimer Formation'. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b04529.

Eda, B. G. *et al.* (2010) 'Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide', pp. 505–509. doi: 10.1002/adma.200901996.

Ferrari, A. C. (2007) 'Raman spectroscopy of graphene and graphite : Disorder , electron – phonon coupling , doping and nonadiabatic effects', 143, pp. 47–57. doi: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.

Ferrari, A. C. and Basko, D. M. (2013) 'Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene', pp. 1–26.

Ferrari, A. C. and Robertson, J. (2000) 'Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon', 61(20), pp. 95–107.

Geim, A K, N. K. S. (2007) 'The rise of graphene', *Nature Publishing Group*, 6, pp. 183–191. doi: 10.1038/nmat1849.

Grande, L. *et al.* (2012) 'Particuology Graphene for energy harvesting / storage devices and printed electronics', *Particuology*. Chinese Society of Particuology, 10(1), pp. 1–8. doi: 10.1016/j.partic.2011.12.001.

Gupta, B. K. *et al.* (2011) 'Optical Bifunctionality of Europium-Complexed Luminescent Graphene Nanosheets', pp. 5227–5233.

- He, H. *et al.* (2015) 'A new structure model for graphite oxide', 2614(April 1998). doi: 10.1016/S0009-2614(98)00144-4.
- Hummers, W. S. and Offeman, R. E. (1958) 'Preparation of Graphitic Oxide', *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), pp. 1339–1339. doi: 10.1021/ja01539a017.
- Hussein, G. (2003) 'Formation and Characterization of Samarium Oxide Generated from Different Precursors generated from different precursors', (March 2015). doi: 10.1016/S0040-6031(02)00535-X.
- Iijima, S. (1991) 'Iijima -Sumio.pdf', pp. 56–58.
- Kim, I. T. and Whan, M. (2013) 'Synthesis of nitrogen-doped graphene via simple microwave-hydrothermal process', *Materials Letters*. Elsevier, 108, pp. 33–36. doi: 10.1016/j.matlet.2013.06.093.
- Kim, J. *et al.* (2010) 'Graphene Oxide Sheets at Interfaces', (14), pp. 8180–8186.
- Kim, J. Y. *et al.* (2010) 'Preparation and Physical Properties of Red-photoluminescent Graphene / Europium ( III ) / Picolinate', 31(6), pp. 1485–1488. doi: 10.5012/bkcs.2010.31.6.1485.
- Kim, K. S. *et al.* (2008) 'Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes', *Nature*. Nature Publishing Group, 457(7230), pp. 706–710. doi: 10.1038/nature07719.
- Koppens, F. H. L. (2013) 'Universal Distance-Scaling of Nonradiative Energy Transfer to Graphene'.
- Kroto, H. W. (1993) 'This Week's Citation Classic ®'.
- Kumar, S. *et al.* (2015) 'Structural , XPS and magnetic studies of pulsed laser deposited Fe doped Eu 2 O 3 thin fi lm', *Materials Research Bulletin*. Elsevier Ltd, 70, pp. 392–396. doi: 10.1016/j.materresbull.2015.05.007.
- Lombardo, A., Novoselov, K. S. and Geim, A. K. (2009) 'Making Graphene Luminescent by Oxygen Plasma Treatment', 3(12), pp. 3963–3968.

Luo, Z. *et al.* (2009) 'Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide Photoluminescence and band gap modulation in graphene oxide', 111909(May 2013). doi: 10.1063/1.3098358.

Lv, R. and Terrones, M. (2012) 'Towards new graphene materials : Doped graphene sheets and nanoribbons', *Materials Letters*. Elsevier B.V., 78, pp. 209–218. doi: 10.1016/j.matlet.2012.04.033.

Machado, B. F., Serp, P. and Machado, B. F. (2012) 'Catalysis Science & Technology MINIREVIEW Graphene-based materials for catalysis', pp. 54–75. doi: 10.1039/c1cy00361e.

Mao, H. Y. *et al.* (2013) 'Manipulating the electronic and chemical properties of graphene via molecular functionalization Progress in Surface Science', *PROGRESS IN SURFACE SCIENCE*, 88(2), pp. 132–159. doi: 10.1016/j.progsurf.2013.02.001.

Mercier, F. *et al.* (2006) 'XPS study of Eu ( III ) coordination compounds : Core levels binding energies in solid mixed-oxo-compounds Eu m X x O y', 150, pp. 21–26. doi: 10.1016/j.elspec.2005.08.003.

Mo, Z. *et al.* (2016) 'Preparation and Characterization of Graphene / Europium Oxide Composites Preparation and Characterization of Graphene / Europium Oxide Composites', 6914(October). doi: 10.1080/10426914.2011.593241.

Molina, J. *et al.* (2013) 'Applied Surface Science Chemical and electrochemical study of fabrics coated with reduced graphene oxide', *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 279, pp. 46–54. doi: 10.1016/j.apsusc.2013.04.020.

Neto, A. H. C. (2009) 'The electronic properties of graphene', 81(March). doi: 10.1103/RevModPhys.81.109.

Novoselov, K. S. (2012) 'Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films', 666(2004). doi: 10.1126/science.1102896.

Online, V. A. *et al.* (2013) 'Journal of Materials Chemistry C', pp. 5772–5778. doi: 10.1039/c3tc30732h.

Park, B. *et al.* (2015) 'europium decorated graphene †', *Journal of Materials*



*Chemistry C.* Royal Society of Chemistry. doi: 10.1039/C4TC02361G.

Patrick, H. N. *et al.* (2006) 'Self-Assembly Structures of Nonionic Surfactants at Graphite / Solution Interfaces', 7463(21), pp. 4349–4356.

Pei, S. *et al.* (2012) 'The reduction of graphene oxide', (August). doi: 10.1016/j.carbon.2011.11.010.

Pol, V. G. *et al.* (2009) 'Synthesis of New Red-Emitting Single-Phase Europium Oxycarbonate', (12), pp. 5569–5573. doi: 10.1021/ic900290b.

Rattana, T. *et al.* (2012) 'Procedia Engineering Preparation and characterization of graphene oxide nanosheets', pp. 1–6. doi: 10.1016/j.proeng.2012.02.009.

Robinson, J. A. *et al.* (2009) 'Raman Topography and Strain Uniformity of Large-Area Epitaxial Graphene 2009'.

Singh, V. *et al.* (2011) 'Progress in Materials Science Graphene based materials : Past , present and future', *Progress in Materials Science*. Elsevier Ltd, 56(8), pp. 1178–1271. doi: 10.1016/j.pmatsci.2011.03.003.

Su, D. *et al.* (2017) 'Decoration of graphene nano platelets with gold nanoparticles for voltammetry of 4-nonylphenol \*', *Carbon*. Elsevier Ltd, 117, pp. 313–321. doi: 10.1016/j.carbon.2017.02.103.

Sun, X. *et al.* (2008) 'Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery'. doi: 10.1007/s12274-008-8021-8.

Surface, C. (2013) 'Greatly Improved Methane Dehydrogenation via Ni Adsorbed Cu(100) Surface', (100).

Syamchand, S. S. and Sony, G. (2015) 'Europium enabled luminescent nanoparticles for biomedical applications', *Journal of Luminescence*. Elsevier, 165, pp. 190–215. doi: 10.1016/j.jlumin.2015.04.042.

Taylor, P. *et al.* (2010) 'Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences Synthesis of Graphene and Its Applications : A Review Synthesis of Graphene and Its Applications : A Review', (May 2012), pp. 37–41. doi:



10.1080/10408430903505036.

Un, Y. *et al.* (2013) 'Electromechanical properties of graphene transparent conducting films for flexible electronics', pp. 4–7. doi: 10.1016/j.cap.2013.04.017.

Vallés, C. *et al.* (2012) 'Identifying the fluorescence of graphene oxide', (December). doi: 10.1039/C2TC00234E.

Vlassiounk, I. *et al.* (2012) 'Large scale atmospheric pressure chemical vapor deposition of graphene', *Carbon*. Elsevier Ltd, 54, pp. 58–67. doi: 10.1016/j.carbon.2012.11.003.

Wang, H. *et al.* (2013) 'Graphene-based materials: Fabrication, characterization and application for the decontamination of wastewater and wastegas and hydrogen storage / generation', *Advances in Colloid and Interface Science*. Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.cis.2013.03.009.

Whitener, K. E. and Sheehan, P. E. (2014) 'Diamond & Related Materials Graphene synthesis', *Diamond & Related Materials*. Elsevier B.V., 46, pp. 25–34. doi: 10.1016/j.diamond.2014.04.006.

Wu, D. and Yang, X. (2012) 'Coarse-Grained Molecular Simulation of Self-Assembly for Nonionic Surfactants on Graphene Nanostructures'.

Xie, M. *et al.* (2013) 'Blue and green photoluminescence graphene quantum dots synthesized from carbon fibers', *Materials Letters*. Elsevier, 93, pp. 161–164. doi: 10.1016/j.matlet.2012.11.029.

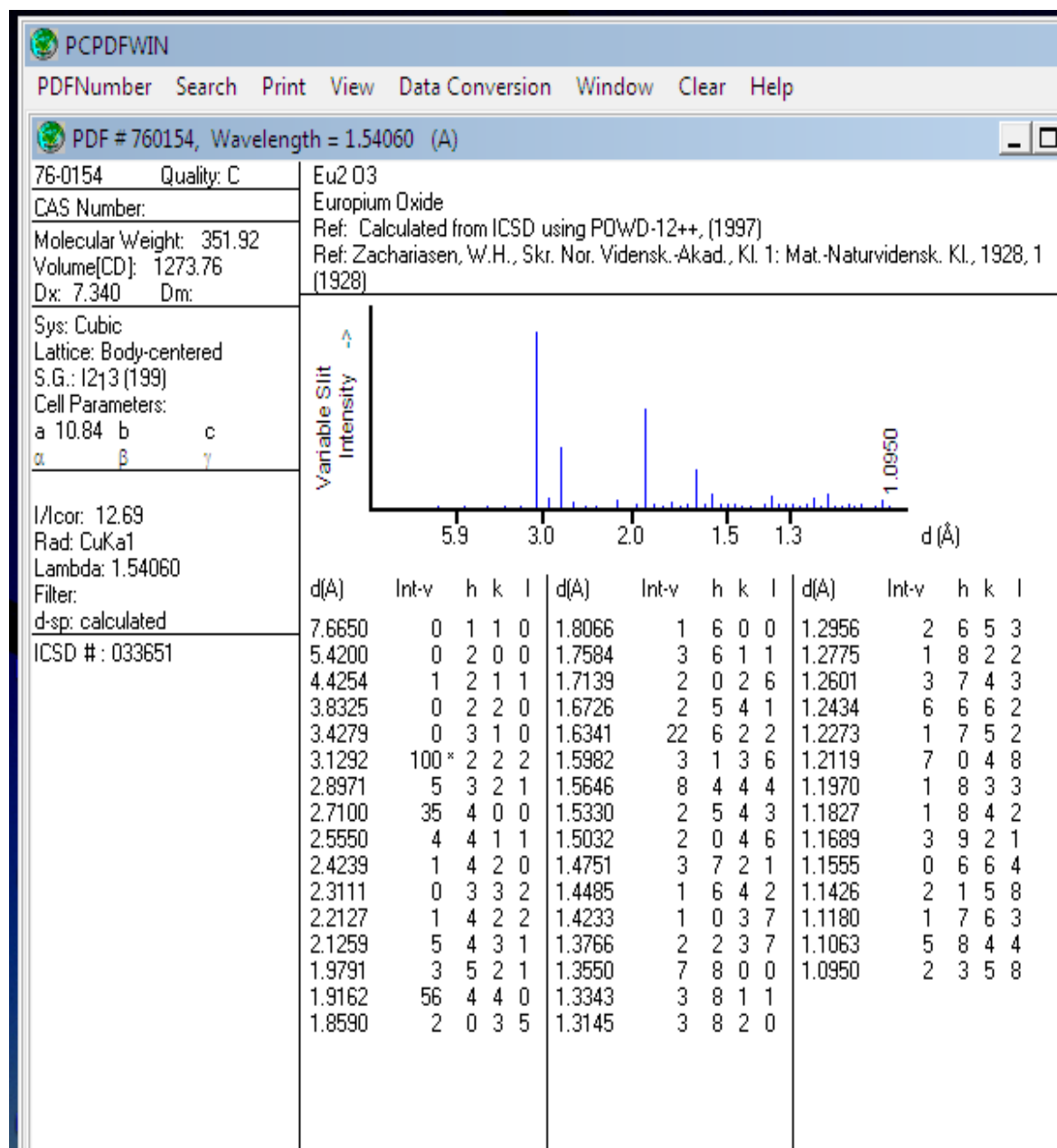
Xin, G. *et al.* (2012) 'Tunable photoluminescence of graphene oxide from near-ultraviolet to blue', *Materials Letters*. Elsevier B.V., 74, pp. 71–73. doi: 10.1016/j.matlet.2012.01.047.

Zhang, Q. *et al.* (2017) 'Advanced review of graphene-based nanomaterials in drug delivery systems: Synthesis, modification, toxicity and application', *Materials Science & Engineering C*. Elsevier B.V., 77(1200), pp. 1363–1375. doi: 10.1016/j.msec.2017.03.196.

## 11. APÉNDICES

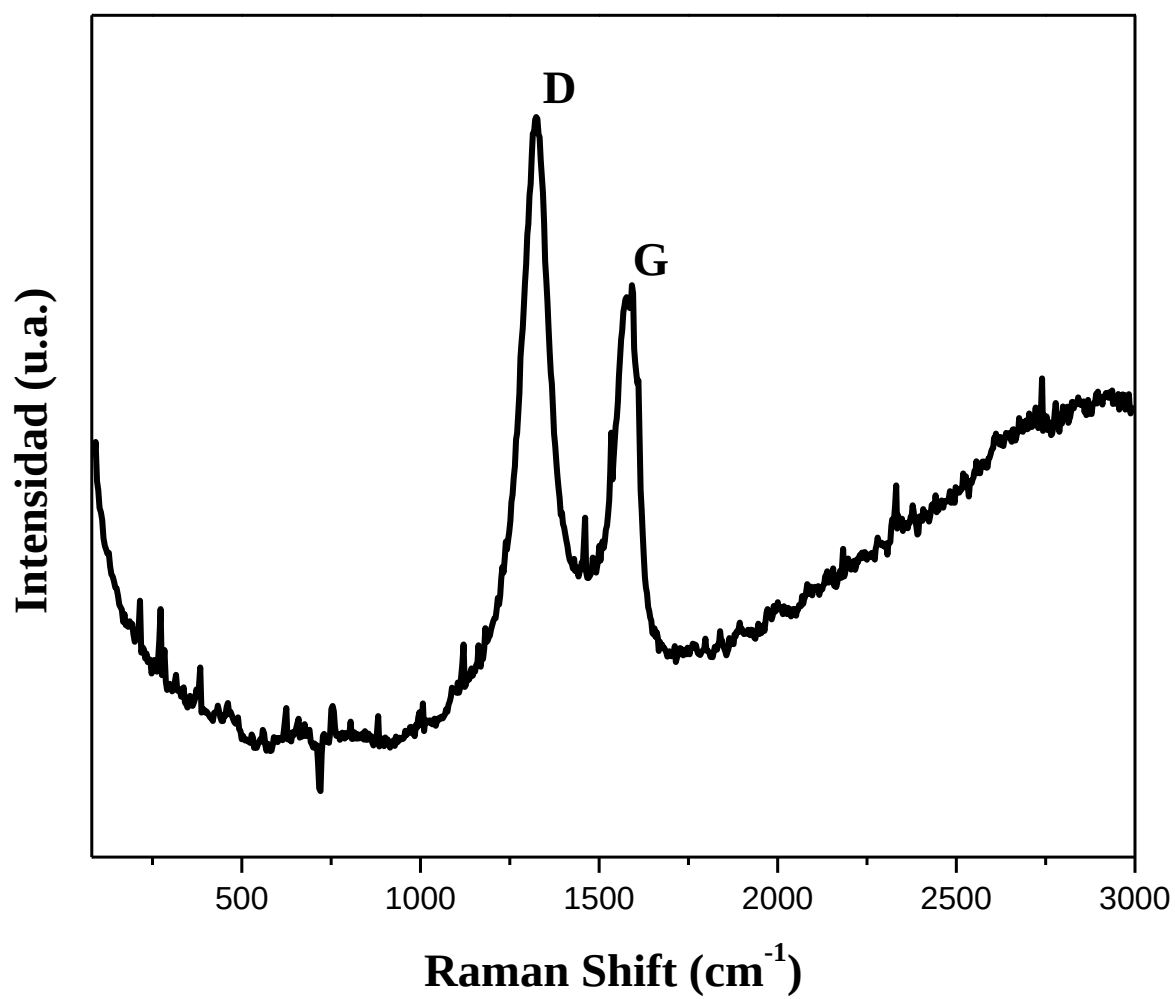
### APÉNDICE A

#### A1. CARTA CRISTALOGRAFICA PDFWIN DEL ÓXIDO DE EUROPIO

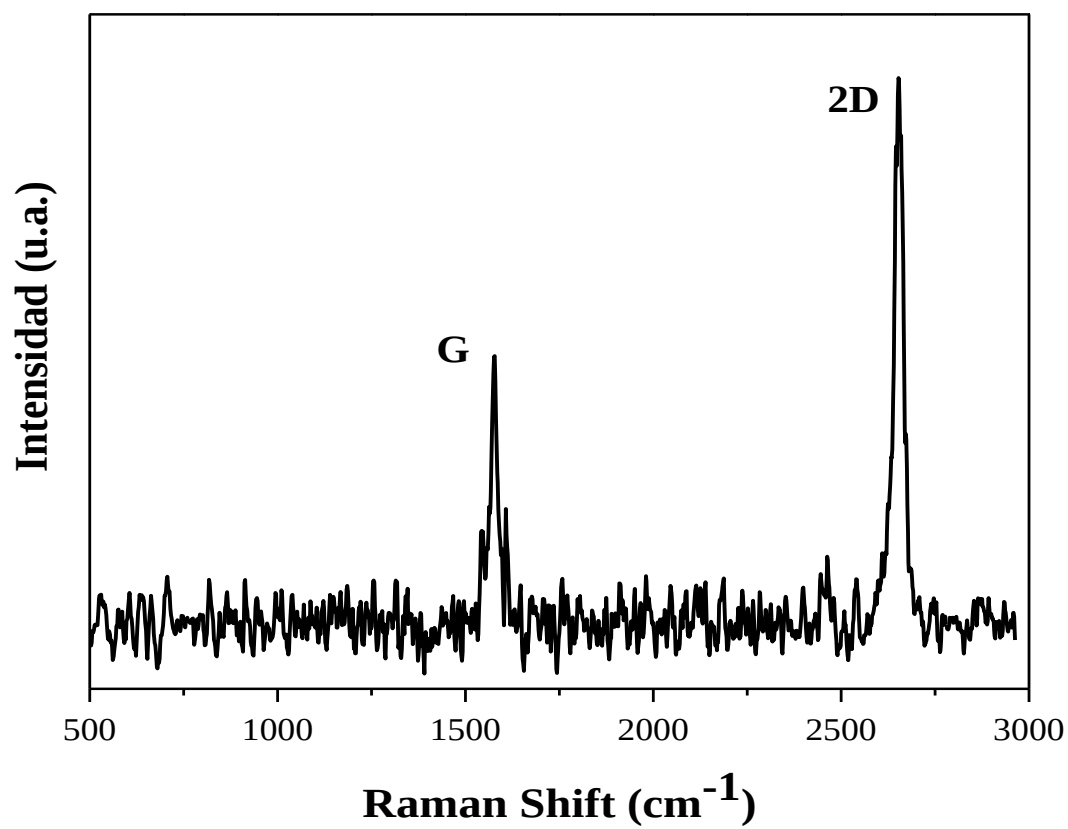


## APÉNDICE B

### B1. ESPECTRO RAMAN DEL ÓXIDO DE GRAFENO.



## B2. ESPECTRO RAMAN DE PELÍCULA DE GRRAFENO.



## APÉNDICE C

### C1. ESPECTRO DE FOTOLUMINISCENCIA DEL ÓXIDO DE GRAFENO.

