



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

**FOTOCATALIZADORES
BASADOS EN ÓXIDO DE
GRAFENO Y TiO_2 PARA LA
DEGRADACIÓN DE
CONTAMINANTES
EMERGENTES MEDIANTE
PROCESOS AVANZADOS DE
OXIDACIÓN BASADOS EN LA
RADIACIÓN UV**

Alumna: Sixta León Castillo

Julio, 2019



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

**FOTOCATALIZADORES
BASADOS EN ÓXIDO DE
GRAFENO Y TiO_2 PARA LA
DEGRADACIÓN DE
CONTAMINANTES
EMERGENTES MEDIANTE
PROCESOS AVANZADOS DE
OXIDACIÓN BASADOS EN LA
RADIACIÓN UV**

Alumna: Sixta León Castillo

Firma:

Julio, 2019

ÍNDICE

1. INTRODUCCIÓN	1
2. OBJETIVOS	6
3. PREPARACIÓN	7
3.1. Grafeno	7
3.1.1. <i>Síntesis del grafeno</i>	<i>7</i>
3.1.2. <i>Síntesis del óxido de grafeno</i>	<i>8</i>
3.1.3. <i>Síntesis del óxido de grafeno reducido</i>	<i>10</i>
3.2. Síntesis de los materiales compuestos GO/TiO₂	13
3.2.1. <i>Método solvotermal/hidrotermal</i>	<i>13</i>
3.2.2. <i>Método de mezcla en disolución</i>	<i>17</i>
3.2.3. <i>Método sol-gel</i>	<i>19</i>
3.2.4. <i>Método de crecimiento in situ</i>	<i>23</i>
4. APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS	26
4.1. Degradación fotocatalítica de colorantes	27
4.2. Degradación fotocatalítica de herbicidas/pesticidas	32
5. CONCLUSIONES	36
6. BIBLIOGRAFÍA	38

RESUMEN

El rápido desarrollo la industria ha provocado un gran incremento de volumen de aguas residuales que contaminan los recursos hídricos del planeta. De todos los posibles contaminantes que pueden encontrarse en el agua procedentes de la actividad humana, nos centraremos en colorantes, herbicidas y pesticidas. Los colorantes son ampliamente usados en la industria textil, papelera, alimentaria, cosmética y farmacéutica. En cambio, los herbicidas y pesticidas son usados en el campo para el control fitosanitario. El TiO_2 es uno de los fotocatalizadores más estudiados y utilizados para la recuperación ambiental. El TiO_2 por sí mismo, tiene una baja eficiencia y un estrecho rango de respuesta a la luz visible, características que aumentan cuando se combinan con el grafeno, lo que se ha convertido en una de las áreas de investigación más activas. Hoy día la investigación se ha centrado en el estudio del grafeno, el óxido de grafeno, el óxido de grafeno reducido y el grafeno dopado con heteroátomos para el diseño de fotocatalizadores de alto rendimiento en la degradación de contaminantes. Este trabajo comenta y analiza el desarrollo actual de los fotocatalizadores de TiO_2 basados en grafeno.

Palabras clave: grafeno; óxido de titanio; fotocatálisis; contaminantes; colorantes; herbicidas; pesticidas

ABSTRACT

The rapid development of the industry has caused a large increase in the volume of wastewater that pollutes the water resources of the planet. Of all possible contaminants that can be found in water from human activity, we will focus on dyes, herbicides and pesticides. Dyes are widely used in textile, food, pharmaceutical, cosmetic and paper industries. Instead, herbicides and pesticides are commonly used in phytosanitary control. TiO_2 is one of the most used and studied photocatalysts for environmental recovery. TiO_2 has low efficiency and a narrow range of response to visible light, characteristics that increase in graphene-based TiO_2 photocatalysts, which has become one of the most active research areas. At present, research has been focused on the study of graphene, graphene oxide, reduced graphene oxide and graphene doped with heteroatoms for the design of high performance photocatalysts in the degradation of pollutants. This work revises and analyzes current development of graphene-based TiO_2 photocatalysts and its uses as contaminants cleaners.

Keywords: graphene; titanium oxide; photocatalysis; pollutants; dyes; herbicides; pesticides

1. INTRODUCCIÓN

El grafito es una de las formas alotrópicas más estables del carbono. Se caracteriza por tener hibridación sp^2 con una estructura hexagonal formada por tres enlaces covalentes en un mismo plano. La disposición de los orbitales da lugar a un material con láminas paralelas entre sí. Entre cada capa los enlaces existentes son del tipo covalente y entre los planos basales los enlaces son tipo Van der Waals.

El grafeno, que consiste en una lámina bidimensional (2D) de átomos de carbono unidos covalentemente, forma la base de grafito (3D) y nanotubos de carbono (1D). El interés por el grafeno se ha visto incrementado desde el descubrimiento aportado por Novoselov y col. (Novoselov et al., 2004) y entre sus propiedades podemos encontrar que es un excelente conductor térmico capaz de soportar radiación ionizante, posee una estructura bidimensional única, alta conductividad, alta movilidad de electrones, es transparente y ligero, tiene efecto antibacteriano, una superficie específica extremadamente alta, y se puede producir a gran escala con bajo coste.

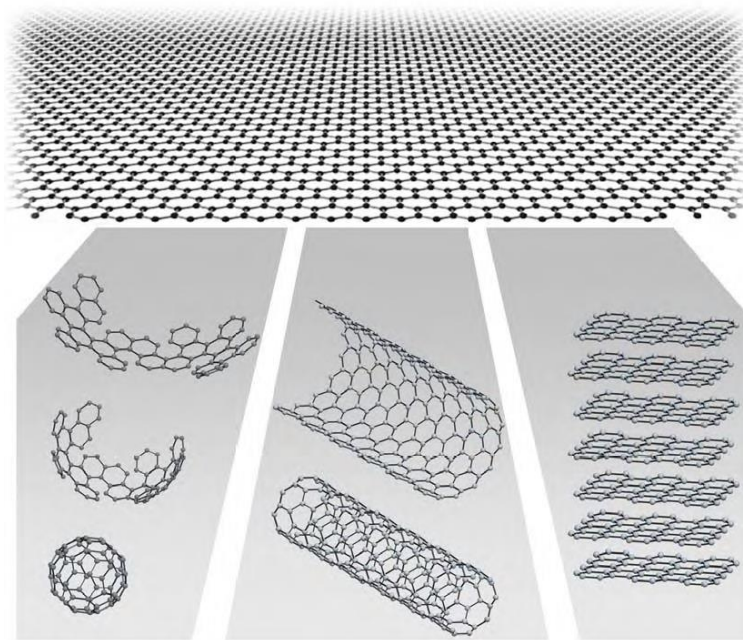


Figura 1. El grafeno es un material 2D que puede usarse para la construcción de materiales de carbono de otras dimensionalidades. Puede envolverse en buckybola (0D), enrollarse en nanotubos (1D) o apilarse en forma de grafito (3D) (Geim and Novoselov, 2007).

Para que un material se considere como grafeno debe presentar un máximo de diez capas. Su estructura electrónica evoluciona rápidamente con el número de capas, acercándose al límite 3D del grafito en 10 capas, por lo que en función del número de capas que presente lo podemos clasificar como monocapa, bicapa, etc. La Figura 1 muestra el grafeno como un componente básico para los materiales gráfiticos de todas las demás dimensiones.

Hasta la fecha se han desarrollado varios métodos para la preparación del grafeno, incluyendo exfoliación mecánica, crecimiento epitaxial, reducción química y térmica del óxido de grafito y la síntesis orgánica de bottom-up (Geim, 2009, Li et al., 2009, Allen et al., 2010, Kim et al., 2009, Rao et al., 2009, Sun et al., 2011, Bai et al., 2011, Poniatowska et al., 2019).

Entre estos métodos, la oxidación química del grafito a óxido de grafeno (GO) y su posterior reducción se considera un método efectivo y de confianza para la producción de nanohojas de grafeno debido al bajo coste de su producción y su gran estabilidad (Park and Ruoff, 2009).

Por otro lado, las hojas del óxido de grafeno reducido (rGO) poseen grupos reactivos tales como epóxido, hidroxilo, carbonilo y grupos carboxilos. Esto unido a que las propiedades superficiales del grafeno se pueden ajustar mediante modificación química, ofrece enormes oportunidades para el desarrollo de materiales basados en grafeno (Sun et al., 2011, Stankovich et al., 2006). Estos materiales de grafeno muestran propiedades electrónicas y ópticas únicas y una buena biocompatibilidad, que hacen que estos materiales sean atractivos para muchas aplicaciones potenciales, incluido el almacenamiento de energía (Wang et al., 2010b), catálisis (Wang et al., 2011b), biosensores (Park et al., 2010), imágenes moleculares (Cai and Chen, 2007) y administración de fármacos (Akhavan et al., 2011).

Los procesos fotocatalíticos eficientes también han atraído un gran interés debido a su potencial uso para abordar problemas ambientales y energéticos, dos de los mayores desafíos en la sociedad actual (Gupta and Tripathi, 2012). Las aplicaciones fotocatalíticas de gran importancia incluyen principalmente la degradación de contaminantes (Liu et al., 2010a), escisión de agua para la generación de hidrógeno

(Fujishima and Honda, 1972) y conversión fotocatalítica de CO_2 en combustibles (Varghese et al., 2009).

Desde el descubrimiento de la escisión fotocatalítica del agua en electrodos de TiO_2 por Fujishima y col. (Fujishima and Honda, 1972) en 1972, se ha producido un notable progreso en el desarrollo de fotocatalizadores altamente activos debido a su aplicabilidad en la conversión de energía solar y protección ambiental. Actualmente, varios tipos de semiconductores, como TiO_2 , ZnO , SnO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 , NiO , ZrO_2 , Cu_2O , CuS , ZnS , ZnFeO_4 , BiWO_6 , CdS , CdSe , Ag_3PO_4 y combinaciones de estos pueden actuar como fotocatalizadores. El fotocatalizador más investigado es el TiO_2 que ha demostrado un papel muy importante en la descontaminación ambiental (Wei et al., 2017b, Jiang et al., 2016), energía solar (Tatsuma et al., 2001) y otros campos (Sajan et al., 2016, Chen and Mao, 2007), debido a que no es tóxico, su bajo coste, su resistencia a la corrosión, su abundancia natural y su eficiencia fotocatalítica (Tong et al., 2012, Anpo and Takeuchi, 2003, Alharbi et al., 2011) (Esquema 1b). Sin embargo, las aplicaciones prácticas del TiO_2 todavía se han retrasado por varias limitaciones del semiconductor.

Durante la última década, se ha usado una gran variedad de estrategias para mejorar el rendimiento fotocatalítico de los semiconductores, que incluyen un diseño textural adecuado para aumentar el área superficial y porosidad (Cheng et al., 2007, Panagiotopoulou et al., 2006, Yang et al., 2008, In et al., 2010, Liu et al., 2010c), dopado metálico y no metálico (Ksibi et al., 2008, Park et al., 2006, Xiang et al., 2011b, Xiang et al., 2011c, Liu et al., 2011, Yu et al., 2009, Kumar Vishwakarma et al., 2019), porcentaje de metal noble (Yu et al., 2005, Yu et al., 2010a, Xiang et al., 2010) y la formación de materiales compuestos semiconductores (Woan et al., 2009, Yu et al., 2010b).

En particular, los nanomateriales de grafeno en combinación con TiO_2 generan nuevas perspectivas en el campo de la fotocatálisis por su gran superficie específica, estructura flexible, extraordinaria movilidad de portadores de carga a temperatura ambiente, alta conductividad térmica y eléctrica y alta estabilidad química (Cheng et al., 2017, Sun et al., 2017, Tran et al., 2017, Wei et al., 2017a). Debido a lo anteriormente descrito, el grafeno se ha considerado un soporte de alto rendimiento para la fotocatálisis. Es bien sabido que los materiales carbonosos tienen muy

buenas propiedades de adsorción; esto se utiliza en diversas aplicaciones ambientales.

Los trabajos pioneros de Kamat y col. (Lightcap et al., 2010, Williams et al., 2008, Prezhdo et al., 2011, Kamat, 2011) en la síntesis de GO/TiO_2 ha estimulado el interés incesante de la investigación en la preparación, modificación y aplicación de compuestos fotocatalíticos basados en GO.

Zhang y col. (Zhang et al., 2010a) han desarrollado materiales compuestos grafeno-P25 (TiO_2 comercial) mediante síntesis hidrotérmica que mostraron una mejor actividad fotocatalítica en la degradación del azul de metileno en disolución acuosa.

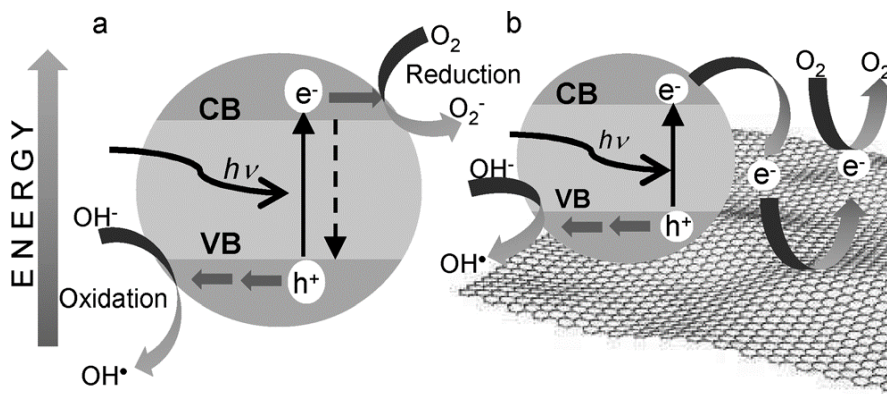
La fotocatálisis heterogénea, perteneciente a los procesos de oxidación avanzada (AOPs), se considera muy eficiente en cuanto al tratamiento de sustancias que suponen una dificultad para su biodegradación (Augugliaro et al., 2019, Loddo et al., 2018). La fotocatálisis heterogénea es un proceso de oxidación que se basa en la excitación de un catalizador en su forma sólida, generalmente un semiconductor de banda ancha, en el que la energía de sus fotones tiene que ser mayor o igual a la energía de la banda prohibida del semiconductor, en este caso un ejemplo es el semiconductor objeto de estudio de este trabajo (TiO_2). Una luz con una determinada energía, una energía mayor que la de la banda prohibida del TiO_2 , excita el electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y crea un par electrón-hueco, responsable de la actividad fotocatalítica. Los electrones y huecos de la superficie del semiconductor participan en una reacción redox que produce especies reactivas como los radicales hidroxilo y radicales de aniones superóxido. Estas especies reactivas de oxígeno participan en la descomposición oxidativa de contaminantes absorbidos en la superficie (Ecuación 1-5). En resumen, la fotocatálisis heterogénea ofrece un buen potencial para la transformación de energía fotónica en energía química. Además, la aplicación de luz solar a la fotocatálisis heterogénea lo convierte en un proceso más sostenible (Ollis, 1991).

Entre los semiconductores de uso frecuente, el TiO_2 muestra el mayor potencial entre las tecnologías eco-friendly en desarrollo. Así mismo, es un fotocatalizador muy estudiado en la comunidad científica para la degradación de contaminantes (orgánicos e inorgánicos) debido a sus características (no tóxico, es química y biológicamente inerte, gran estabilidad, barato, fotosensible al espectro solar, etc).

Existen tres polimorfos distintos del TiO_2 cristalino: anatasa, rutilo y brookita (Friedmann et al., 2010).

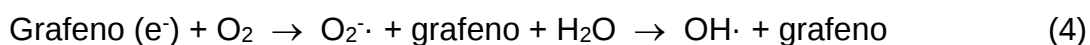
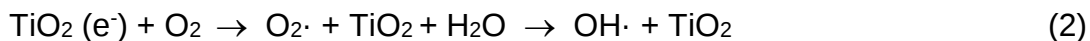
Entre las posibles razones de la baja eficiencia del TiO_2 está la rápida recombinación de pares electrón-hueco (Esquema 1a). Otra razón de la baja eficiencia de fotoconversión solar de TiO_2 es su incapacidad para absorber la luz visible (Carp et al., 2004).

Zhang y col. (Zhang et al., 2014) compararon las actividades fotocatalíticas de los tres polimorfos y descubrieron que la anatasa tiene la mayor actividad fotocatalítica, mayor tiempo de vida del electrón fotoexcitado y la migración más rápida de los electrones fotogenerados. El siguiente esquema muestra tanto una ilustración de la fotocatalisis de TiO_2 (a) como una transferencia de carga y separación en el material compuesto grafeno/ TiO_2 .



Esquema 1. a) Ilustración esquemática de la fotocatalisis de TiO_2 y b) transferencia de carga y separación del material compuesto grafeno/ TiO_2 .

Las principales rutas del mecanismo de fotodegradación se pueden ver en las siguientes ecuaciones (Tan et al., 2012).



2. OBJETIVOS

Este trabajo se ha centrado en la síntesis, modificación y aplicaciones de fotocatalizadores basados en grafeno, con especial hincapié en materiales compuestos de GO/ TiO_2 . Para ello, se proponen los siguientes objetivos específicos:

- Síntesis y caracterización del grafeno y derivados mediante distintos métodos a partir de grafito.
- Síntesis y caracterización de materiales compuestos con el fotocatalizador TiO_2 .
- Estudio de la degradación fotocatalítica de colorantes.
- Estudio de la degradación fotocatalítica de herbicidas y pesticidas.

3. PREPARACIÓN

3.1. Grafeno

3.1.1. Síntesis del grafeno

El grafeno, de acuerdo con la definición de la IUPAC, corresponde a una sola capa de átomos de carbono, es decir, es un material bidimensional, donde cada átomo de carbono se encuentra unido a otros tres átomos de carbono mediante enlaces sp^2 y se disponen de forma hexagonal, similar a un panal de abeja (Geim and Novoselov, 2007)

En 2004, Novoselov y col. (Novoselov et al., 2004) mediante una técnica de exfoliación mecánica (método Scotch Tape) consiguieron aislar láminas de grafeno individuales. Desde el descubrimiento del grafeno, han surgido numerosos métodos para su síntesis (Allen et al., 2010, Xiang et al., 2012a, Kaplas and Kuzhir, 2016, Allagui et al., 2016). Los métodos se dividen en dos grandes grupos denominados “bottom-up” y “top-down” como se muestra en la Figura 2. Los métodos de “bottom-up” permiten sintetizar grafeno a partir de la descomposición de precursores de carbono. Dentro de estos métodos están: la descomposición térmica de carburo de silicio (SiC) (Deng et al., 2019) y la deposición química en fase vapor (Kim et al., 2009, Emtsev et al., 2009, Juang et al., 2010).

Por otro lado, los métodos “top-down” consisten en la de-laminación de materiales carbonosos que presentan grafeno como unidad estructural mediante tratamientos de oxidación, intercalación y exfoliación en solución, para reducir su espesor hasta capas individuales de grafeno. Dentro de este grupo están la exfoliación mecánica (Cheng et al., 2019, Jayasena and N. Melkote, 2015) exfoliación química del grafito (Li et al., 2008, Park et al., 2009), la exfoliación térmica (McAllister et al., 2007b, McAllister et al., 2007a) y la deposición electrostática (Tung et al., 2009, Mir and Shukla, 2018) para dar lugar a una estructura molecular bien definida.

Sin embargo, estos métodos no son muy utilizados debido a su complejidad, limitada versatilidad y alto coste de los sustratos de metales preciosos, que hace que no puedan ser usados a gran escala. Hasta ahora, la obtención de grafeno de alta calidad con una estructura molecular bien definida se ha dado mediante el método

top-down por exfoliación química de grafito, exfoliación térmica y deposición electrostática.

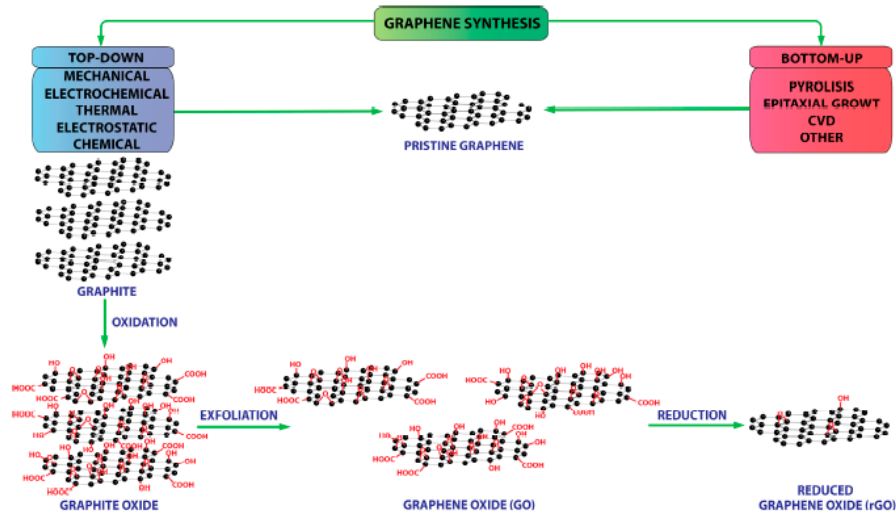


Figura 2. Síntesis de grafeno esquemática: métodos top-down y bottom-up (Giovannetti et al., 2017).

En concreto, la técnica más usada es la reducción química de GO, la cual se lleva a cabo normalmente mediante el método de Hummers (Hummers and Offeman, 1958).

3.1.2. Síntesis del óxido de grafeno

El óxido de grafeno (GO) se conoce desde hace varias décadas. Como ya se comentó anteriormente, el grafeno no puede producirse a gran escala, pero los medios químicos son un enfoque práctico para la síntesis a gran escala de materiales de este material (Ruoff, 2008). El óxido de grafeno se obtiene a través del grafito tras realizar el correspondiente tratamiento con oxidantes fuertes y su posterior exfoliación.

La síntesis se realizó por primera vez por Brodie y col. (Brodie, 1860) mediante tratamiento con los reactivos KClO₄ y HNO₃ fumante, lavado de grafito por decantación y secado a 100°C. De este modo, se consiguió la oxidación química de la superficie y el producto resultante se denominó ácido gráfítico.

Más tarde, en 1898 Staudenmaier y col. (Staudenmaier, 1898) mejoraron el método de síntesis tras la adición de H₂SO₄ y KClO₃ en pequeñas porciones, en lugar de realizar una reacción en un sólo paso. Con el H₂SO₄ consiguieron aumentar la

acidez de la reacción, por lo que cambió la estequiometría de GO a 2:1 en la relación C:O, diferente a la estequiometría obtenida por Brodie.

En 1937, Hofmann y col. (Hofmann and König, 1937) cambiaron el reactivo HNO_3 fumante por no fumante, consiguiendo un método más seguro y menos contaminante.

Este último método fue rápidamente modificado por Hummer y col. (Hummers and Offeman, 1958), siendo actualmente el método más usado para la obtención de GO, totalmente distinto a los anteriores y consiguiendo una mayor oxidación del GO. De acuerdo con este método, el GO sin reducir es preparado por oxidación del grafito natural con oxidantes químicos fuertes tales como HNO_3 , KMnO_4 y H_2SO_4 . El GO resultante es purificado por centrifugación, lavado y sometido a diálisis para la eliminación de impurezas, iones residuales y ácidos.

Más tarde se introdujo el método de Hummers modificado por Kovtyukhova y col. (Kovtyukhova et al., 1999), en la que introdujeron una etapa de preoxidación usando H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y P_2O_5 , consiguiendo así mejorar el grado de oxidación del grafito.

La Figura 3 muestra un ejemplo de modificación del método de Hummers en el que se pueden observar la preparación del GO (método de Hummer modificado propuesto por Marcano y col. (Marcano et al., 2010)).

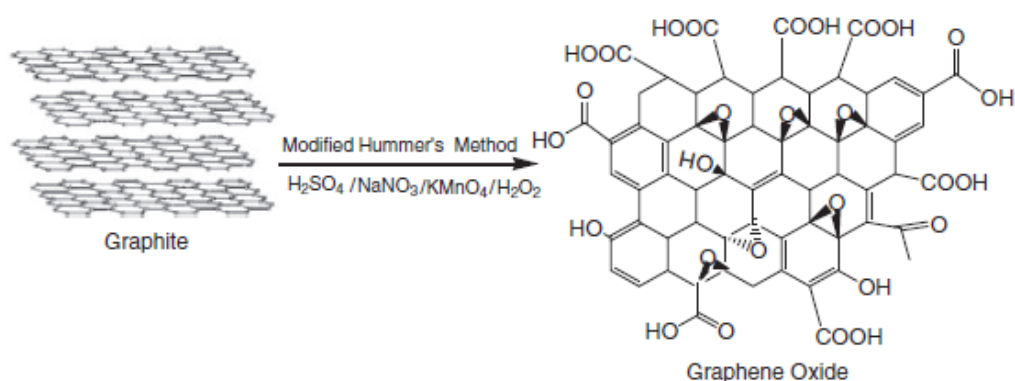


Figura 3. Preparación del óxido de grafeno mediante el método de Hummers modificado (Ahmad et al., 2015).

En 2010, Marcano y col. (Marcano et al., 2010) propusieron el conocido como método de Hummers mejorado, que excluye el uso de NaNO_3 y el agente oxidante KMnO_4 . Se realiza con una relación 9:1 (H_2SO_4 / H_3PO_4), mejorando la eficacia del

proceso de oxidación y consiguiendo un método mejor en el que no se incluyen reacciones que produzcan gases tóxicos.

3.1.3. Síntesis de óxido de grafeno reducido

Las diferencias existentes entre óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido (rGO) son que rGO presenta menor número de grupos oxigenados y notables defectos estructurales.

Los métodos de reducción del GO pueden clasificarse en dos grupos: métodos químicos y métodos térmicos. La Figura 4 muestra la disposición de los grupos funcionales presentes tanto en la reducción química como en la reducción térmica.

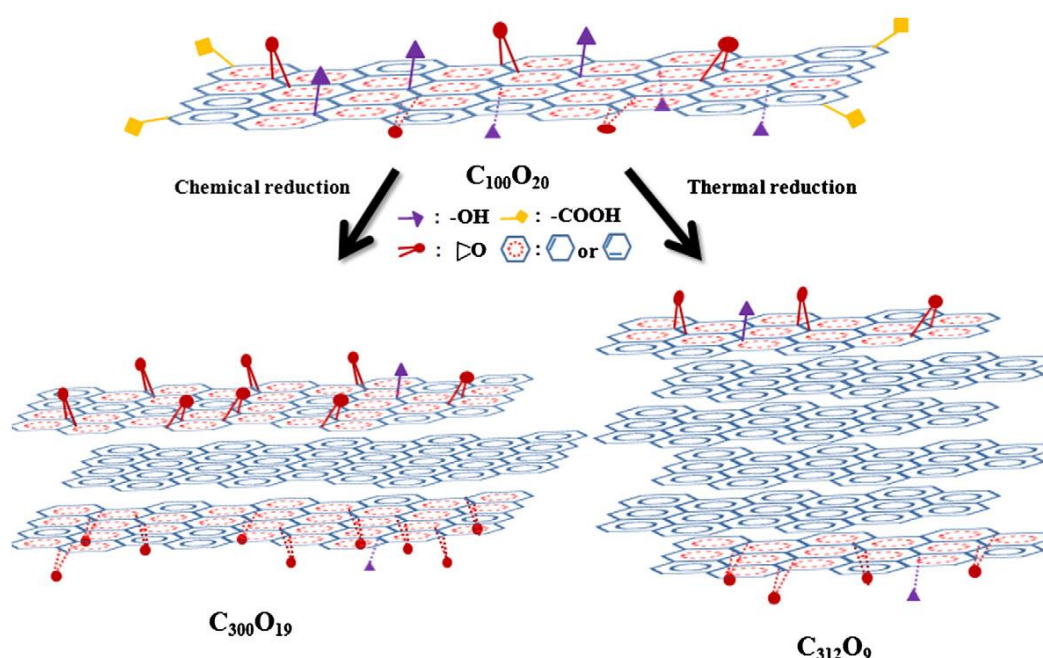


Figura 4. Modelo estructural propuesto para la reducción química y reducción térmica del GO (Ju et al., 2010).

Los métodos de reducción química son aquellos en los que se usan agentes químicos. El más empleado es el monohidrato de hidracina (Becerril et al., 2008, Park et al., 2011a, Liang et al., 2014) puesto que es el que consigue eliminar mayor número de grupos oxigenados, pero tiene el inconveniente de ser dañino para el medio ambiente. El borohidruro de sodio (Yang et al., 2015, Salmi and Russo, 2019) es más eficaz que la hidracina en la eliminación de los grupos carbonilo y poco eficaz con los grupos epoxi y carboxilo. Además, no es eficaz en la eliminación de

los grupos alcohol. Por otro lado, el ácido ascórbico (Fernandez-Merino et al., 2010, Ding et al., 2015) es respetuoso con el medio ambiente, pero menos eficaz que la hidracina. Otros reductores químicos utilizados son el ácido yodhídrico, hidroxilamina o urea, entre otros (Szabó et al., 2006).

La reducción térmica consiste en la exfoliación y reducción de grupos funcionales oxigenados en distintas atmósferas (a vacío, Ar, He, etc.) con diferentes fuentes de calor (microondas, láser, etc.). Se obtiene óxido de grafeno reducido con características diferentes (tamaño de poro, distancia entre láminas, etc.) en función del método que se utilice (Huh, 2011, Gao et al., 2010).

Las diferencias entre GO y rGO se han determinado mediante diferentes técnicas de caracterización tales como espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). En la Figura 5 se muestran las microfotografías de SEM Y TEM del óxido de grafeno (GO) y GO reducido por dos métodos distintos. Así el GP_{TR} se obtiene por reducción térmica a 1073 K en N₂, y el GP_{CR} mediante reducción química con hidracina (Jeong et al., 2009).

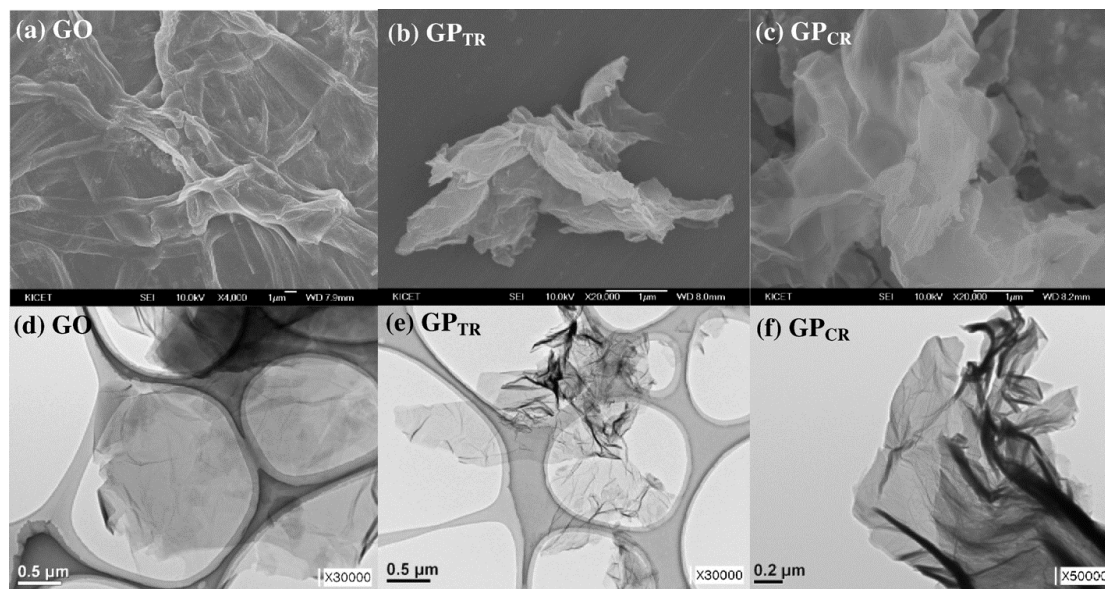


Figura 5. Imágenes TEM y SEM de GO (a, d); GP_{TR} (b, e) GP_{CR} (c, f) (Ju et al., 2010).

Como se puede observar, la superficie de las láminas de GO tiene una morfología similar a una plancha lisa debido a la presencia de moléculas de H₂O residuales que se encuentran fuertemente unidas a grupos carboxilo o hidroxilo del GO (Figura 5a), mientras que, tanto la reducción química como la reducción térmica tienen el

aspecto de láminas arrugadas (Figura 5b,c). Las imágenes de TEM de GO, GP_{CR} y GP_{CR} muestran láminas muy delgadas y planas con un grosor menor a ± 2 nm Figura 5d,e,f.

En la Figura 6 se muestra, a título de ejemplo, el espectro Raman del óxido de grafeno reducido (azul), óxido de grafeno (rojo) y grafito (negro) para ver las diferencias existentes entre los picos D y G de cada uno.

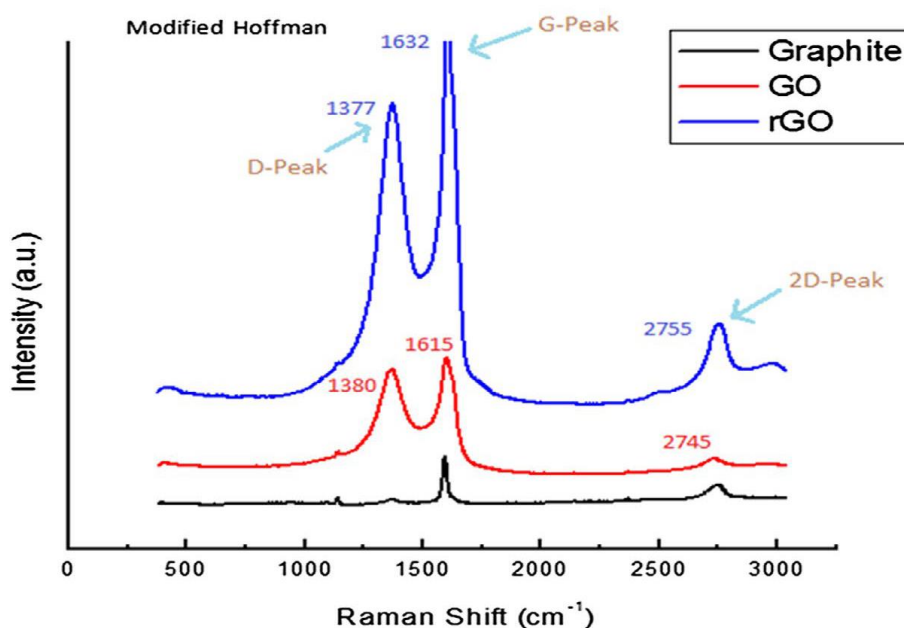


Figura 6. Espectro Raman del óxido de grafeno reducido (rGO), óxido de grafeno (GO) y grafito (Khan et al., 2017).

Al oxidar el grafito se producen una serie de defectos estructurales siendo menores éstos al pasar de GO a rGO. El análisis para los materiales gráfiticos se centra en bandas D, G y 2D. En el grafito se observa una banda que aparece a ~ 1592 cm⁻¹, representa la estructura gráfitica perfecta de enlaces de átomos de carbono con hibridación sp² (Banda G). Después de la oxidación, aparecen bandas a 1380, 1615 y 2745 cm⁻¹. La banda a 1380 cm⁻¹ es característica de defectos por la hibridación sp³ en la red sp² (banda D) y se relaciona con los defectos o desorden en la muestra o en sus bordes o al carbón desordenado. Otro pico a 2745 cm⁻¹ corresponde a la banda 2D debida al desarrollo de la estructura de grafeno. La reducción por exfoliación térmica da lugar a que las bandas Raman aparezcan en 1377, 1632 y 2755 cm⁻¹.

3.2. Síntesis de los materiales compuestos GO/TiO₂

Se ha usado una gran variedad de semiconductores fotocatalíticos para la síntesis de materiales compuestos basados en grafeno. Principalmente incluye óxidos metálicos: TiO₂ (Leary and Westwood, 2011, Nakata and Fujishima, 2012, Xiang et al., 2011a, Jiang et al., 2011a), ZnO (Liu et al., 2019, Li and Cao, 2011, Wang et al., 2014), SnO₂ (Zhang et al., 2011d, Yoo et al., 2008, Meng et al., 2010), Cu₂O (Xu et al., 2008), Fe₂O₃ (Morishige and Hamada, 2005), NiO (Wang et al., 2010a), MnO₂ (Yan et al., 2010) y ZrO₂ (Du et al., 2011a) y sales como ZnS (Nethravathi et al., 2009), CdS (Nethravathi et al., 2009, Cao et al., 2010), CdSe (Geng et al., 2010), BiWO₆ (Gao et al., 2011), BiVO₄ (Ng et al., 2010) y ZnFe₂O₄ (Fu and Wang, 2011), polímeros libres de metales (nitruro de carbono grafitico (Sun et al., 2010, Xiang et al., 2011d)) y plata/haluros de plata (Ag/AgCl (Zhang et al., 2011a, Zhu et al., 2011b) y Ag/AgBr (Zhu et al., 2011a). La distribución homogénea de nanopartículas de TiO₂ en el grafeno se ha estudiado ampliamente para mejorar la actividad catalítica. Los métodos de preparación utilizados son el crecimiento in situ, mezcla en disolución, método hidrotermal y solvotermal y el método sol-gel.

En general, estas técnicas implican dos pasos: 1) montaje de TiO₂ en GO por la hidrólisis de los precursores de titanio; y 2) reducción de GO utilizando métodos químicos. Los métodos de preparación más utilizados son:

3.2.1. Método Solvotermal/hidrotermal

En este método, disolvente (agua si se trata de síntesis hidrotermal) y precursor se calientan en un sistema cerrado (bomba de digestión ácida) a una determinada temperatura y tiempo, obteniéndose materiales compuestos con características diferentes.

Zhang y col. (Zhang et al., 2010b) sintetizaron nanocompuestos de grafeno/TiO₂ mediante un tratamiento hidrotermal donde empleaba GO y P25 en un disolvente de etanol-agua. El fotocatalizador de grafeno/P25 preparado, presenta simultáneamente una gran capacidad de adsorción de colorantes, un rango amplio de absorción de luz y propiedades de separación de carga eficiente, propiedades que en muchas ocasiones no están presentes en otros fotocatalizadores de TiO₂.

Para una mejor mezcla del grafeno y el fotocatalizador, Wang y col. (Wang et al., 2011a) usaron el método solvothermal de una sola etapa para producir nanomateriales de grafeno/ TiO_2 (rGO y GO) con partículas de TiO_2 bien dispersas en GO y rGO. Para ello, modificaron la velocidad de hidrólisis de isopropóxido de titanio. Shen y col. (Shen et al., 2011) consiguió una ruta respetable con el medio ambiente para la preparación de grafeno/ TiO_2 con el método hidrotermal de una sola etapa usando glucosa como agente reductor. Además de ser respetuoso con el medio ambiente, este proceso tiene varias ventajas como la simplicidad, la alta productividad, el bajo coste y los cortos tiempos de procesamiento en comparación con las técnicas químicas anteriores. Estos resultados abren la posibilidad de reemplazar la hidracina en la reducción de GO por un reductor inocuo y seguro de eficacia similar, lo que facilita el uso de materiales basados en rGO para aplicaciones a gran escala. Sin embargo, el mecanismo de reducción de la glucosa y la razón por la que el mecanismo de reducción no es completo en condiciones hidrotermales, no está claro (Figura 7).

La Figura 7 muestra el procedimiento experimental llevado a cabo por Shen y col. (Shen et al., 2011) para la síntesis de rGO/ TiO_2 .

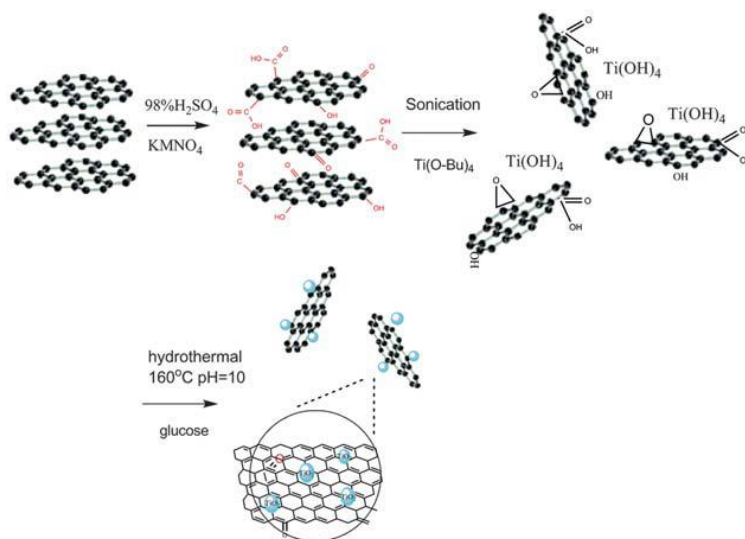


Figura 7. Procedimiento experimental rGO/ TiO_2 (Shen et al., 2011).

En dicho procedimiento se realiza una mezcla de GO obtenido por el método Hummer y titanato de tetrabutilo que se lleva a autoclave (160°C , 4h). Tras esto, una vez obtenido el producto rGO/ TiO_2 se centrifuga, lava y seca (90°C , 12h).

Por otro lado, Zhou y col. (Zhou et al., 2011) prepararon materiales compuestos de grafeno/TiO₂ por medio de la reacción solvothermal de un paso usando titanato de tetrabutilo y GO. Durante la reacción, GO se redujo a grafeno y las partículas de TiO₂ se formaron en la superficie simultáneamente. Los autores vieron que por medio del método solvothermal la reducción de GO era más efectiva en cuanto a la reducción del oxígeno y el nivel de defectos en el grafeno comparado con el uso de reductores fuertes como son la hidracina, hidroquinona y el borohidruro de sodio (Wang et al., 2009c). La estructura de los compuestos de G/TiO₂ depende del tiempo de reacción solvothermal. En resumen, estos autores vieron que prolongando el tiempo de la reacción da lugar a productos más homogéneos y provocan una mayor extinción de fotoluminiscencia.

Chang y col. (Chang et al., 2012) obtuvieron rGO/TiO₂ mediante el procedimiento hidrotermal usando isopropóxido de titanio como precursor. Añadiendo trietanolamina y una mezcla de etanol y agua, la disolución se homogeniza y se lleva a una bomba de digestión ácida (120°C, 24h). También se realizó otras dos muestras iguales cambiando la temperatura de reacción (150°C y 180°C). El cambio observado fue en las partículas, más cristalizadas, redondas y homogéneas a 180°C en comparación con las menos cristalizadas amorfas y heterogénea a 120°C.

Zhang y col. (Zhang et al., 2012) sintetizaron materiales compuestos de hojas de grafeno (GS)/TiO₂ usando TiCl₄ como precursor y cierta cantidad de GO mediante un método hidrotermal. La solución acuosa de GO se transfirió a un autoclave y se calentó (180°C, 6h). Finalmente, el material compuesto obtenido se sometió a centrifugación, lavado y secado (50°C. 2 días). Este método es eco-friendly y cuenta con la reducción de GO y formación de TiO₂ al mismo tiempo. Queda confirmada una alta actividad fotocatalítica con respecto a P25 en la formación de GS/TiO₂. Esta mejora es debida a la excelente conductividad de GS y el enlace químico entre GS y TiO₂.

Fan y col. (Fan et al., 2011) sintetizaron nanocompuestos de dióxido de titanio (P25) y óxido de grafeno reducido (rGO), que se prepararon mediante distintas técnicas las cuales incluían la reducción fotocatalítica asistida por UV, la reducción de hidracina y el método hidrotermal. Los materiales se emplearon como fotocatalizadores para la evolución de hidrógeno a partir de una disolución de alcohol bajo irradiación UV-vis.

Demostraron que la incorporación de rGO en P25 mejoró significativamente la actividad fotocatalítica para la evolución de H₂ y que el compuesto preparado mediante el método hidrotérmal mostró el mejor rendimiento. La utilización de energía solar para la conversión de agua en hidrógeno y oxígeno se ha considerado como una solución definitiva para los problemas energéticos y medioambientales. Se han descrito muchos catalizadores que catalizan la evolución de H₂ y entre ellos, el TiO₂ es uno de los más prometedores. Los autores también observaron que el compuesto P25/rGO era estable y podía utilizarse de forma reciclable.

La Figura 8 muestra el espectro Raman de GO, rGO y rGO/TiO₂. Shah y col. (Sher Shah et al., 2012) observaron que las bandas D y G del GO aparecen a 1344 y 1587 cm⁻¹, respectivamente. Después del tratamiento hidrotérmal, las posiciones de estas bandas no cambiaron (rojo).

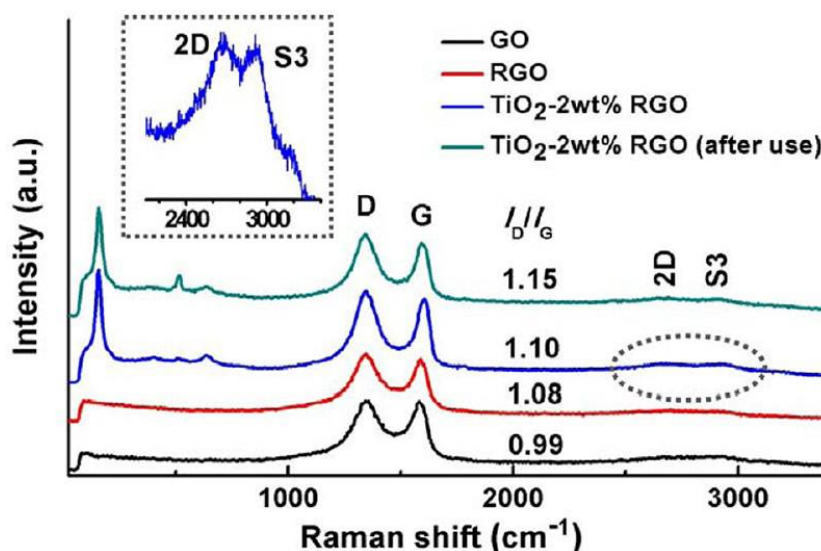


Figura 8. Espectro Raman de GO, rGO y rGO/ TiO₂ (Sher Shah et al., 2012).

Sin embargo, para el caso del compuesto TiO₂-2 wt % rGO (línea azul), la banda G cambia a 1599 cm⁻¹ mientras que la banda D permanece inalterada. La relación de intensidad D/G de GO es 0,99, aumenta en el caso de rGO a 1,08 y 1,10 a TiO₂/rGO. El aumento en la intensidad viene dado por una disminución del tamaño promedio de los dominios sp² formados durante la reacción hidrotérmal. Esto se puede permitir solo cuando los dominios gráfiticos recién formados son pequeños en tamaño, mientras que son más numerosos en comparación con los presentes en GO antes del tratamiento hidrotérmal, según Ruoff y col. (Stankovich et al., 2007)

3.2.2. Método de mezcla en disolución

La mezcla en disolución ha sido ampliamente usada para la fabricación de fotocatalizadores compuestos de grafeno/semiconductor (Xiang et al., 2012b). Una simple ruta para la preparación de materiales compuestos de GO/TiO₂ necesita de los pasos de mezclado y sonicado, porque es necesario que el GO sea exfoliado cuando se añade a una disolución acuosa u orgánica (Morales-Torres et al., 2012a). Por ejemplo, las partículas de TiO₂ y los coloides GO se mezclan por ultrasonidos, seguido de una reducción fotocatalítica asistida por ultravioleta de GO para producir compuestos basados en grafeno (Bell et al., 2011).

Akhavan et al. (Akhavan and Ghaderi, 2009b) usaron una estrategia parecida a la anterior pero para la preparación del compuesto con láminas delgadas de grafeno/TiO₂. Las láminas delgadas que contienen óxido de grafeno se obtuvieron extendiendo una suspensión acuosa de nanohojas de óxido de grafeno preparadas sobre una película delgada de TiO₂. Luego, el producto se secó (60°C, 24h) y para una mejor adhesión de GO a TiO₂ se realizó un post-calentamiento (400°C, 30 min).

Williams y col. (Williams et al., 2008) sintetizaron compuestos nanocristalinos GO/TiO₂ mediante sonicación de las partículas TiO₂ dispersas y realizaron la reducción fotocatalítica de GO en TiO₂ bajo irradiación con luz UV mediante burbujeo de la disolución con nitrógeno gaseoso. La agitación de la muestra proporciona una irradiación uniforme de la suspensión durante el proceso de reducción.

En la Figura 9, Williams y col. (Williams et al., 2008) muestran el diseño de una estrategia de reducción para la obtención de nanoestructuras compuestas semiconductoras basados en GO. Lograron llevar a cabo la reducción fotocatalítica inducida por UV del óxido de grafeno y mantener las láminas de grafeno bien separadas.

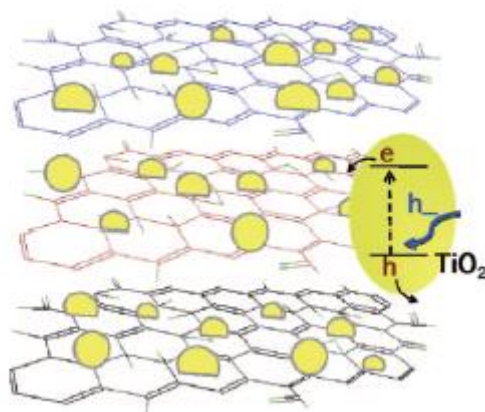


Figura 9. Material nanocompuesto TiO_2 /grafeno y su respuesta a excitación UV (Williams et al., 2008).

Liu y col. (Liu et al., 2010b) ensamblaron nano-varillas de TiO_2 en láminas de GO en una interfaz de agua/tolueno para producir compuestos de nano-varillas GO/ TiO_2 con una alta eficiencia fotocatalítica. El aumento significativo de la actividad fotocatalítica viene dado por la degradación de azul de metileno bajo irradiación ultravioleta.

Nguyen-Phan y col. (Nguyen-Phan et al., 2011) obtuvieron materiales compuestos mediante la mezcla coloidal de un solo paso utilizando P25, óxido de grafeno y agua desionizada para la aplicación de la fotodegradación de azul de metileno. El aumento gradual del contenido de óxido de grafeno hasta el 10% en peso promovió la eficiencia de eliminación y, en consecuencia, facilitó la tasa de fotodegradación del azul de metileno. El buen rendimiento fotocatalítico en los sistemas compuestos de óxido de grafeno TiO_2 , independientemente de las fuentes de luz, podría atribuirse a los efectos de sinergia que incluyen el aumento en el área de superficie específica con la cantidad de óxido de grafeno, así como la formación de ambas conjugaciones $\pi - \pi$ entre las moléculas de colorante y aromáticas. Los anillos y las interacciones iónicas entre el azul de metileno y los grupos funcionales que contienen oxígeno en los bordes o en las superficies de nanohojas. El óxido de grafeno funcionó como adsorbente, aceptador de electrones y fotosensibilizador para mejorar de manera eficiente la fotodecomposición del tinte.

Zhang y col. (Zhang and Pan, 2011) también aplicaron un tratamiento térmico bajo atmósfera inerte después de la mezcla y sonicación, que dopó los átomos de carbono con la estructura de TiO_2 y, en consecuencia, mejoró la actividad

fotocatalítica de la luz visible. Para la preparación de compuestos de rGO/TiO₂ usó P25. La formación de un enlace Ti-O-C o TiO₂ dopado con C hace que el pico de absorbancia del TiO₂ se desplace a la región de mayor longitud de onda, y por lo tanto aumente la capacidad fotocatalítica de la luz visible (el denominado dopaje es un proceso en el que se le agrega impurezas al semiconductor para cambiar sus propiedades eléctricas, en este caso el TiO₂ es un semiconductor del tipo n).

Kamat y col. (Kamat, 2010, Williams et al., 2008) sintetizaron materiales compuestos rGO/TiO₂ mediante la reducción fotocatalítica asistida por UV de GO en presencia de nanopartículas de TiO₂. Las nanoestructuras de carbono bidimensionales basadas en grafeno sirven como soporte para dispersar las nanopartículas catalíticas. El óxido de grafeno reducido se usa como soporte para anclar semiconductores y nanopartículas metálicas.

Como se muestra en la Figura 10 los difractogramas de rayos X de P25 y grafeno/P25 son similares, y no se observaron picos de difracción de grafeno debido a una está presente en una pequeña cantidad en el material compuesto (Zhang et al., 2010a).

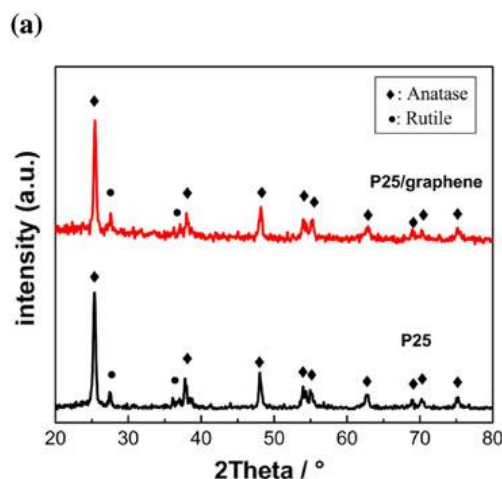


Figura 10. Difractogramas de DRX de P25 y grafeno/P25 (Zhang and Pan, 2011).

3.2.3. Método sol-gel

El método más utilizado para obtener una mezcla uniforme y una interacción química entre GO y TiO₂ es el método sol-gel. La superficie de las láminas de GO esta generalmente disponible para mezclarse con los precursores de alcóxido de titanio,

debido a la solubilidad en agua y la capacidad de enlace de hidrógeno de GO y porque los grupos hidroxilo superficiales del GO pueden establecer puentes oxo o hidroxilo con centros metálicos (Morales-Torres et al., 2012b).

Manga y col. (Manga et al., 2010) observaron que la formación de TiO_2 en los procesos sol-gel involucra puentes oxo o hidroxilo durante la hidrólisis de los alcóxidos y, finalmente estos pueden intercalarse con una hoja de GO conectada a un grupo hidroxilo para la formación de un sol, que se convierte en una estructura difásica similar a un gel con una cantidad creciente de GO. Algunos de los alcóxidos usados en la preparación de materiales compuestos GO/TiO_2 fueron TiCl_4 (Akhavan and Ghaderi, 2009a), TiCl_3 (Wang et al., 2009b), TiF_4 (Lambert et al., 2009a), $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ (Zhang et al., 2011c), $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ (Zhang et al., 2011e), $\text{Ti}(\text{OPri})_4$ (Peng et al., 2008), $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ (Wojtoniszak et al., 2012) y complejos de peroxo de titanio (Štengl et al., 2011).

Por otro lado, Li y col. (Li et al., 2011a) observaron que las soluciones acuosas que tienen GO son inadecuadas para algunas de estas especies de titanio, las cuales solo se disuelven en etanol. Así, la adición de la disolución acuosa de GO induce una hidrólisis más rápida, provoca la precipitación rápida de TiO_2 y la gelificación no puede ocurrir. Los intentos de usar precursores alternativos, como el butóxido de titanio, que tiene cadenas laterales más largas para reducir la velocidad de hidrólisis tampoco tuvo éxito, solo se pudieron incorporar porcentajes bajos de GO en las láminas.

Se han llevado a cabo modificaciones al método sol-gel, como el uso de surfactantes para ayudar a la estabilización del grafeno en soluciones acuosas, con el objetivo de mejorar el ensamblaje del grafeno hidrofóbico con TiO_2 y para controlar la nucleación y crecimiento de la nanoestructura resultante.

Giampiccolo y col. (Giampiccolo et al., 2019) desarrollaron dos tipos distintos de síntesis de nanopartículas de grafeno/ TiO_2 . La adición de grafeno al recipiente de reacción antes de iniciar la reacción sol-gel, seguido de tratamiento térmico (450 °C, 200°C/h, 2.5 h), dando lugar a un compuesto íntimamente mezclado que denominó GTiO2S. Otro método de fabricación alternativo implicó la adición de grafeno a las nanopartículas de TiO_2 previamente calentadas, que dio lugar a un material con

menor rendimiento al que denominó como GTiO₂M. En ambos casos se usó del precursor TTIP (isopropóxido de titanio (IV)).

Atout y col. (Atout et al., 2017) utilizaron dos métodos distintos de obtención de nanopartículas rGO/TiO₂, uno usando el método sol-gel seguido de un tratamiento hidrotermal y, el segundo, siguiendo únicamente una ruta hidrotermal. Se utilizaron distintas cantidades de grafeno con TiO₂ para ambas series de muestras con el fin de mejorar la actividad fotocatalítica. Para el caso del método sol-gel, que es el que nos interesa en este apartado, se obtuvo rGO/TiO₂ usando como precursor tetrabutilo de titanio y manteniendo en autoclave (120°C, 5h) y con un posterior tratamiento térmico (500°C, 5h) en rampa de 2°C/min. Por otro lado, para el caso del tratamiento hidrotermal, se obtuvo en las mismas condiciones de autoclave y tratamiento térmico. La mayor actividad catalítica se obtuvo mediante la ruta sol-gel, que puede atribuirse a un contacto más estrecho entre las nanopartículas de TiO₂ y rGO, su mejor dispersión y distribución homogénea.

Otros autores como Jiang y col. (Jiang et al., 2011b) y Zhang y col. (Zhang et al., 2011b) han utilizado procesos basados en el método sol-gel, pero denominados como deposición en fase líquida, para la preparación de nanopartículas de TiO₂ ensambladas en GO. Para el caso del estudio de Jiang, obtuvieron un método novedoso para sintetizar compuestos de GO/TiO₂ como fotocatalizador altamente eficiente mediante un depósito en fase líquida seguido de un tratamiento de calcinación a 200°C. Para la preparación del material compuesto GO/TiO₂ se partió de hexafluoro titanato de amonio, ácido bórico y óxido de grafeno obtenido por el método de Hummers. El excelente efecto en el uso de las nanohojas de GO sobre las propiedades de TiO₂ se atribuyó a una delgada lámina 2D, una gran área superficial, alta capacidad de adsorción y fuerte capacidad de transferencia de electrones del rGO en el compuesto. Por otro lado, Zhang demostró que tras la obtención de grafeno/TiO₂ a partir de TiF₄, habiendo sido calcinado (500°C, 2h) y secado (60°C), y pretratando el grafeno con haz de electrones (EB), mostraron una mayor actividad fotocatalítica que las que utilizan grafeno sin tratamiento previo de irradiación EB.

Grace y col. (Anancia Grace et al., 2019) examinaron las propiedades de detección de humedad de los compuestos de G/TiO₂ que se prepararon mediante el proceso

sol-gel usando distintas proporciones de grafeno y butóxido de titanio como precursor. Los resultados muestran que la proporción de mezcla óptima es de 10% en peso de grafeno/ TiO_2 . El compuesto mostró tiempos de respuesta y recuperación de aproximadamente 128 y 68 segundos, lo que indica que los materiales compuestos de grafeno/ TiO_2 son adecuados para su uso como soportes de sensores.

En la Figura 11 correspondiente al estudio de Jiang y col. (Jiang et al., 2011b) se muestra los espectros Raman de GO/ TiO_2 antes y después de la calcinación. Aparecen las bandas G y D a 1597 y 1350 cm^{-1} , respectivamente.

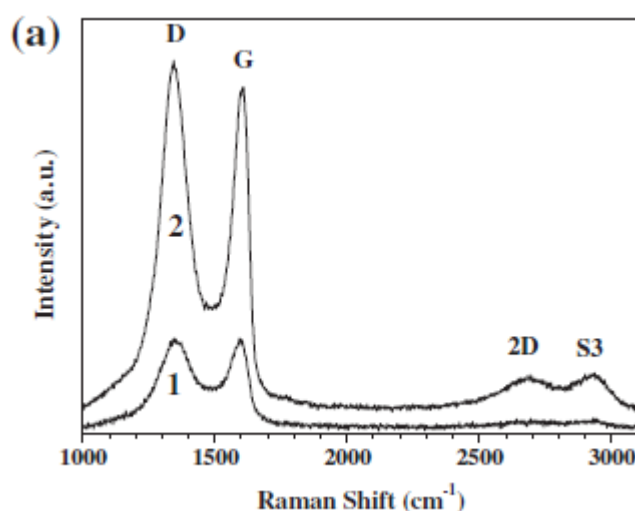


Figura 11. Espectros Raman de óxido de grafeno/ TiO_2 (1) antes y (2) después de un tratamiento térmico (Jiang et al., 2011b).

Después del tratamiento térmico, la banda G se encuentran a 1607 y la D a 1345 cm^{-1} . También se encontró un incremento en la relación I_D/I_G de 1 a 1.08, indicando una disminución en el tamaño promedio de los dominios sp^2 después de la calcinación, lo que podría deberse a la pérdida de los grupos que contienen oxígeno durante el tratamiento térmico, como se puede observar en la Figura 11.

En la Figura 12 se puede observar como las partículas de TiO_2 nucleadas se autoensamblan en la superficie de la lámina de GO. Ambos lados de las láminas de GO se cubrieron con nanopartículas de TiO_2 dando como resultado la formación de láminas con un grosor aproximado a 100 nm.

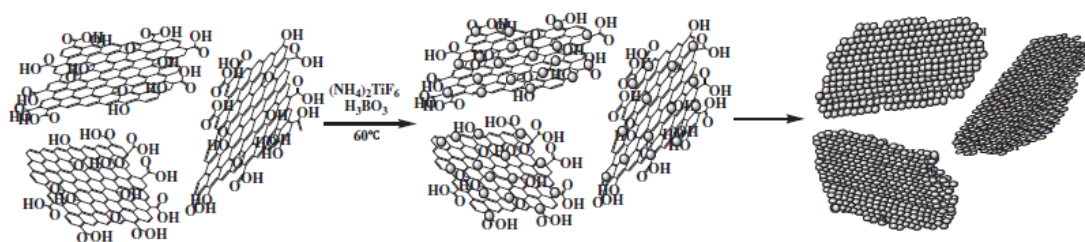


Figura 12. Ilustración del crecimiento de ensamblaje de nanopartículas de TiO₂ en láminas de GO (Jiang et al., 2011b).

Más tarde, Zhang y col. (Zhang et al., 2010c) emplearon el método sol-gel usando tetrabutil titanato y GO como materiales para la síntesis de materiales compuestos de grafeno/TiO₂. El proceso de reducción se hizo usando borohidruro de sodio para la reducción de las hojas de grafeno, secado (80°C, 10h) y tratando térmicamente el precursor en atmósfera de aire o nitrógeno (450°C, 2h). Llegaron a la conclusión de que tanto el contenido en grafeno como la atmósfera de calcinación pueden afectar a la actividad fotocatalítica de los compuestos obtenidos.

3.2.4. Método de crecimiento *in situ*

La estrategia de crecimiento directo se usa ampliamente para preparar compuestos metálicos basados en GO. Los precursores más comunes del grafeno y el compuesto metálico son GO y sales metálicas respectivamente. Por lo general, la sal se mezcla con GO y luego se convierte en el óxido correspondiente, formando el compuesto de GO/ metal.

Lambert y col. (Lambert et al., 2009b) llevaron a cabo la síntesis *in situ* de materiales compuestos TiO₂/GO mediante la hidrólisis de TiF₄ a 60°C durante 24h en presencia de dispersiones acuosas de GO. Esto produjo nanocristales de anatasa con morfología de pétalos incrustadas entre las hojas de grafeno. Para este caso, cuando la concentración de GO era suficientemente alta y sin agitación, se obtuvieron ensamblajes ordenados de largo alcance para láminas de TiO₂/GO.

Li y col. (Li et al., 2011b) desarrollaron un crecimiento directo de nanoesferas de anatasa TiO₂ mesoporosas uniformes en láminas de grafeno mediante un proceso de autoensamblaje sin plantilla. Usaron sulfato de titanio y láminas de grafeno funcional (como material de partida. Los grupos funcionales epoxi e hidroxilo en las

láminas de grafeno actuaron como sitios de nucleación heterogéneos al anclar las nanopartículas de anatasa, lo que dio como resultado la formación de nanoesferas de anatasa de TiO_2 bien dispersadas en láminas de grafeno. En comparación con las partículas de anatasa mesoporosas convencionales que consisten en TiO_2 policristalino, la microestructura de las nanoesferas de anatasa mesoporosas obtenidas en láminas de grafeno es de tipo monocristalino. El material resultante puede usarse para ánodos de baterías de ión de litio de alta velocidad muy competitivos, fotocatalizadores para la descomposición de contaminantes orgánicos y la evolución del H_2 a partir de la división del agua, debido a su microestructura única que contiene mesoporos abundantes y grafeno conductor.

Se han desarrollado estrategias nuevas de crecimiento directo para preparar una variedad de compuestos basados en grafeno. Por ejemplo, Wang y col. (Wang et al., 2009a) utilizaron sulfato aniónico tensioactivo (dodecilsulfato de sodio) para ayudar a la estabilización del grafeno en soluciones acuosas y facilitar así el autoensamblaje de del crecimiento in situ de TiO_2 nanocristalino, rutilo y anatasa con grafeno. Esto demuestra que las hojas de grafeno funcionalizadas son un conductor prometedor para los materiales de electrodos de baterías de iones de litio. Estos materiales híbridos de grafeno/ TiO_2 se utilizaron para la investigación de las propiedades de inserción del ión Li. Esto demuestra que las hojas de grafeno funcionalizadas son un aditivo conductor prometedor para los materiales de electrodos de baterías de iones de litio (es decir, convierte al grafeno en un muy buen conductor para las baterías de litio).

Chen y col. (Chen et al., 2010) utilizó la misma metodología que Wang y col. (Wang et al., 2009a) para preparar materiales compuestos de rGO/ TiO_2 con diferentes porcentajes de GO. Las pruebas de la actividad fotocatalítica mostraron que los semiconductores formados por GO en la superficie de los compuestos GO/ TiO_2 podrían actuar como sensibilizadores y mejorar el rendimiento fotocatalítico de luz visible de los compuestos GO/ TiO_2 . La fabricación de los materiales compuesto GO/ TiO_2 con diferentes tipos de sensibilizadores podría realizarse cambiando la concentración de partida de GO. Aunque solo se ha hecho el ensayo con TiO_2 , se cree que se puede fabricar semiconductores híbridos con GO y semiconductores.

Park y col. (Park et al., 2011b) prepararon GO/TiO₂ mediante la exfoliación espontánea de GO voluminoso y la reorganización de los óxidos de grafito con nanopartículas de TiO₂ en suspensión acuosa sin utilizar ningún reactivo químico en condiciones ambientales. Se observó una mejora de la actividad fotocatalítica que se atribuyó a capacidad de las capas gráficas para aceptar y transportar electrones de TiO₂ excitado, promoviendo la separación de carga.

Du y col. (Du et al., 2011b) también prepararon materiales compuestos de grafeno/TiO₂ macro-mesoporosos ordenados jerárquicamente. Utilizaron un método de autoensamblaje para producir las láminas porosas de titanio ordenadas jerárquicamente con mesoestructuras hexagonales bidimensionales. El grafeno se incorporó mediante la reducción in situ del óxido de grafeno unido al autoensamblado.

La estrategia de crecimiento in situ puede evitar la aglomeración de las nanopartículas semiconductoras en las hojas de grafeno. Zhu y col. (Zhu et al., 2010) informaron sobre un método para la síntesis en fase acuosa de nanohojas compuestas de grafeno/TiO₂ de alta calidad que utilizaban TiCl₃ como agente reductor y precursor de TiO₂. El material compuesto obtenido presenta un gran potencial para aplicaciones en degradación fotocatalítica, almacenamiento de energía electroquímica, soporte de catalizador y evolución de hidrógeno.

Chen y col. (Chen et al., 2011) realizaron la síntesis de partículas huecas de TiO₂ envueltas en grafeno utilizando un método simple. Las partículas huecas de TiO₂ electroactivas se sintetizaron primero, y luego estas partículas se funcionalizaron con aminopropiltriethoxisilano para obtener una superficie cargada positivamente. A continuación, las hojas GO cargadas negativamente se unieron a las funcionalizadas. Finalmente, las hojas GO fueron reducidas a láminas de grafeno mediante un tratamiento térmico en atmósfera inerte, lo que llevó a la formación de compuestos de grafeno/TiO₂. La medida electroquímica posterior demostró que las partículas huecas de TiO₂ envueltas en grafeno exhiben capacidades de almacenamiento significativamente mejoradas en comparación con el TiO₂.

A continuación, se muestra las imágenes representativas de SEM de GO, TiO₂, y GO/TiO₂ en la Figura 13 a, b y c, respectivamente.

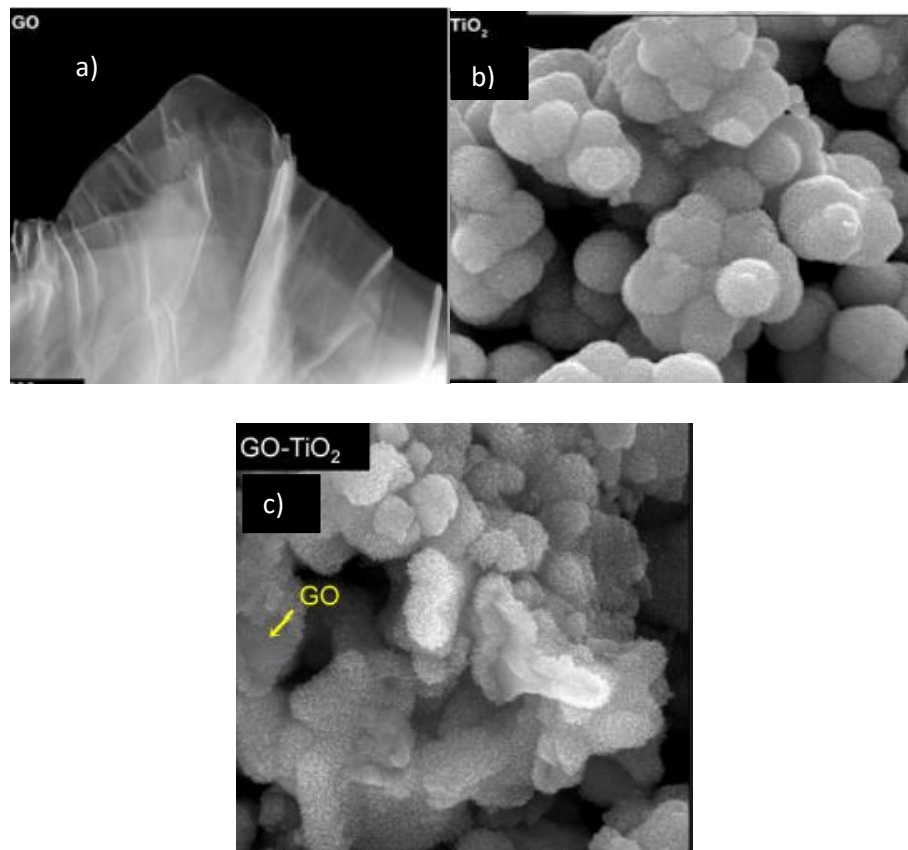


Figura 13. Micrográficas SEM para GO, TiO_2 y GO-TiO_2 (Cruz et al., 2017a, Pastrana-Martinez et al., 2013)

Como se observa en la Figura 13a la microfotografía del GO muestra claramente las hojas de GO. La morfología del TiO_2 consiste en partículas esféricas agregadas que originan clusters de partículas de TiO_2 (Figura 13b). Sin embargo, el compuesto de GO/TiO_2 consiste en partículas de TiO_2 agregadas en las capas de GO, formando capas de GO/TiO_2 (Figura 13c).

4. APLICACIONES FOTOCATALÍTICAS

La fotocatálisis, de acuerdo con la IUPAC, se define como “la aceleración de una reacción química por actuación de un catalizador sólido, activado mediante excitación electrónica al incidir sobre él radiación luminosa de un determinado contenido energético”. El semiconductor es un material utilizado como fotocatalizador y está caracterizado por tener una estructura electrónica que al ser irradiado a una longitud de onda determinada permite generar pares electrón-hueco. A partir de éstos, se pueden dar otras especies con alta reactividad como el radical

hidroxilo que pueden dar lugar a una serie de reacciones químicas y como consecuencia la degradación de contaminantes.

El TiO_2 se ha convertido en uno de los fotocatalizadores más estudiados debido a las características que posee (estabilidad química, no tóxico, bajo costo, alta fotoestabilidad, etc). Entre sus aplicaciones podemos encontrar la degradación fotocatalítica de contaminantes, purificación de aguas o la distribución de fármacos entre otras (Chen and Selloni, 2014).

El trabajo pionero de Lightcap y col. (Lightcap et al., 2010) demostró la capacidad del grafeno para almacenar y transportar electrones mediante un proceso de transferencia de electrones por pasos, lo que dificultaba la recombinación de la carga.

Los materiales compuestos formados por grafeno/ TiO_2 muestran un amplio potencial en una gran gama de aplicaciones, sobre todo en degradación de contaminantes, descomposición de agua para la formación de H_2 , la reducción de CO_2 para la producción de combustibles etc.

Este apartado se va a centrar en degradación fotocatalítica de colorantes y herbicidas.

4.1. Degradación fotocatalítica de colorantes

Las moléculas de colorante, que se solubilizan durante varios procesos de aplicación, presentan diferentes colores derivados de la absorción selectiva de la luz. Las propiedades de coloración de los colorantes dependen de su estructura química que consta de dos componentes fundamentales: el cromóforo y auxocromo. El cromóforo es un grupo insaturado covalentemente, que es responsable de la producción de color para la absorción en la región UV o visible. Por otro lado, el auxocromo es complementario del cromóforo, e influye en la solubilidad en el agua y la afinidad hacia el soporte en concreto (Fujishima et al., 2000).

En cuanto a sus usos, los colorantes pueden ser aniónicos, catiónicos y no iónicos. Los tratamientos con agua mediante el uso de materiales compuestos grafeno/ TiO_2 en la degradación fotocatalítica de colorantes se ha vuelto muy importante debido al

daño que producen los colorantes como contaminante medioambiental (Upadhyay et al., 2014).

El azul de metileno se preparó por primera vez por Caro en 1876 como un colorante derivado de la anilina para textiles, y se utilizaba principalmente como colorante catiónico soluble en agua en el teñido de papel, madera, plástico, seda y algodón, así como en investigación científica y en industrias farmacéuticas (Bhullar et al., 2012).

Zhang y col. (Zhang et al., 2017) sintetizaron nanohojas de titanio mesoporosa ancladas en grafeno usando grafeno exfoliado en fase líquida como plantilla. El nanocompuesto de GO/TiO_2 mostró una estructura mesoporosa formada por nanopartículas de TiO_2 cristalinas ancladas en nanohojas de grafeno que mostraba altas áreas superficiales. Estas características mejoraron significativamente la actividad fotocatalítica de TiO_2 en la degradación de MB.

Najafi y col. (Najafi et al., 2017) sintetizaron nanocompuestos de GO/TiO_2 con diferentes morfologías de nanofibras y nanopartículas de TiO_2 mediante el uso de un método hidrotérmico de una sola etapa. Las diferentes morfologías de TiO_2 se desarrollaron en la superficie de las hojas de GO, previamente sintetizadas por el método de Hummer. Los nanocompuestos de GO/TiO_2 obtenidos mostraron una estructura tetragonal y enlaces covalentes entre las nanoestructuras de TiO_2 y las hojas de GO. La mejor efectividad en la fotodegradación de MB se obtuvo mediante los nanocompuestos de GO/TiO_2 con la morfología de nanofibra.

Divya y col. (Divya et al., 2017) sintetizaron materiales compuestos GO/TiO_2 con diferentes porcentajes de GO usando tetrabutil titanato, como precursor, en alcohol isopropílico y radiación microondas. En este método, la irradiación con microondas incrementa la temperatura en corto tiempo, favoreciendo la reducción de GO a grafeno y el crecimiento de nanopartículas de TiO_2 en la superficie de grafeno. Los nanocompuestos de GO/TiO_2 obtenidos presentaban una conductividad de electrones eficiente en grafeno, por lo que mostraron una baja recombinación electrón-hueco.

La siguiente Figura muestra un ejemplo del estudio de Divya y col. (Divya et al., 2017). Los electrones y huecos fotodegenerados son los responsables de la degradación fotocatalítica de MB. Los principales pasos de la degradación

fotocatalítica de MB pueden resumirse en las siguientes ecuaciones (Abou-Gamra and Ahmed, 2016).

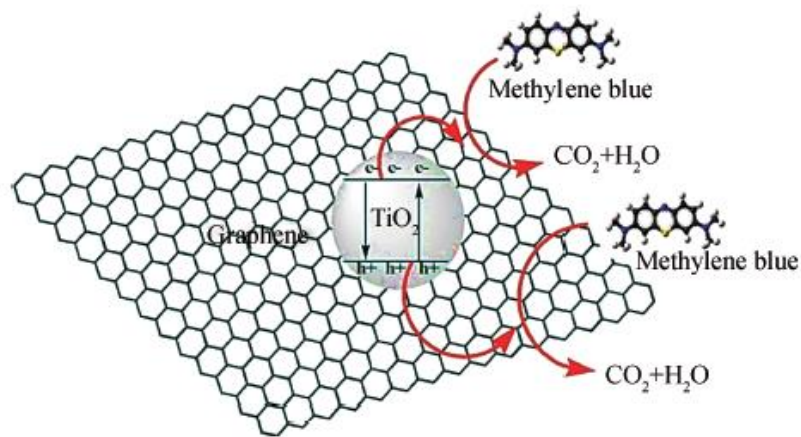
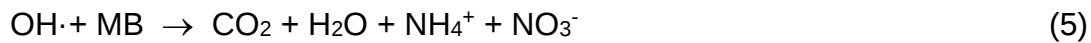
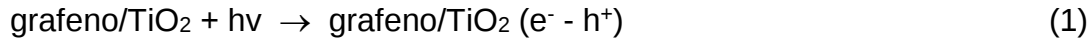


Figura 14. Ilustración esquemática que muestra el mecanismo de reacción para la degradación fotocatalítica de MB sobre el nanocompuesto G/TiO₂ (Divya et al., 2017).

Otro ejemplo es el de Sohail y col. (Sohail et al., 2017) que prepararon nanohojas de GO utilizando el método modificado de Hummer. Las nanopartículas de TiO₂ se anclaron en la superficie de las partículas de GO para obtener nanocompuestos de rGO/TiO₂ que mostraron mejores actividades fotocatalíticas tras la degradación de MB en comparación con el TiO₂ puro. También indicaron que el rGO juega un papel importante en la recombinación de carga para la mejora de la separación del par electron-hueco.

La Figura 15 es un ejemplo de cómo las moléculas de MB se pueden transferir desde la disolución a la superficie de TiO₂ y se pueden adsorber con una orientación cara a cara compensada a través de la unión π - π entre MB y las regiones aromáticas

de grafeno, aumentando la adsorción de los colorantes en comparación con el P25 solo. Además, el rango de fotorrespuesta junto con las propiedades mejoradas de separación de carga y transporte dieron como resultado una mejor actividad fotocatalítica. Además, el compuesto de grafeno/TiO₂ mostró una actividad más alta que los nanotubos de carbono-P25 con el mismo contenido en carbono debido a la estructura planar bidimensional del grafeno. Dicha estructura puede facilitar el transporte de carga y la adsorción de colorantes, que rara vez se indican para otros fotocatalizadores de carbono-TiO₂.

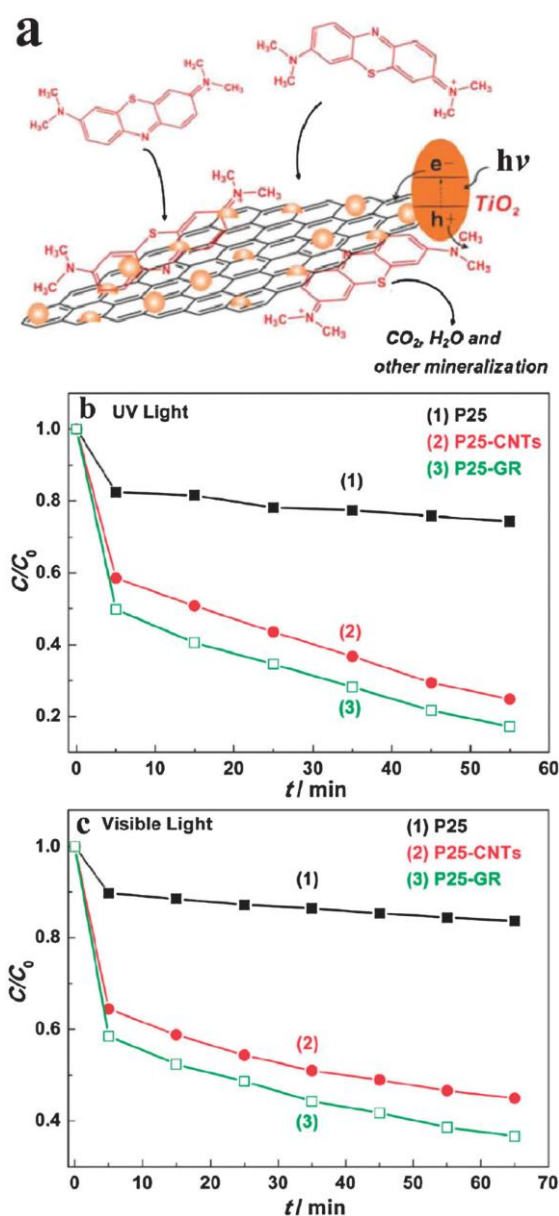


Figura 15. a) Estructura esquemática del material compuesto grafeno/P25 mostrando la adsorción de azul de metileno en hojas de grafeno, y el papel del grafeno durante la degradación fotocatalítica del azul de metileno. b) Comparación

de la actividad fotocatalítica en la degradación del azul de metileno bajo b) luz UV y c) luz visible (Zhang et al., 2010a).

El naranja de metilo (MO) es un colorante azo aniónico muy conocido que se utiliza en gran medida en la industria textil, impresión del papel, industria de alimentación y farmacéutica e investigación.

Lavanya y col. (Lavanya et al., 2014) combinaron rGO con nanofibras de TiO_2 de la fase mixta anatasa/rutilo, mediante el uso de electrospinning y otros métodos químicos, para mejorar el rendimiento fotocatalítico. La actividad fotocatalítica en la degradación de MO mostró un aumento en la velocidad de reacción para el efecto sinérgico de la fase mixta de anatasa/rutilo en las nanoestructuras unidimensionales.

Xu y col. (Xu et al., 2016) utilizaron un método de dos etapas para la preparación de esferas de TiO_2 fijadas a grafeno. En el primer paso, se obtuvo la cobertura total de la superficie de las esferas de TiO_2 con pequeñas hojas de GO, mientras que, en el segundo paso, el GO se redujo fotocatalíticamente in situ. Dado que la superficie está recubierta casi totalmente de esferas de TiO_2 , estas láminas de grafeno se utilizan más, ya que poseen más interfaces entre el grafeno y el TiO_2 y pueden hacer un mejor uso de la luz irradiada en comparación con los materiales compuestos G/ TiO_2 tradicionales. En resumen, estos materiales demostraron una mayor actividad fotocatalítica en la degradación de MO. Por tanto, todavía hay espacio para mejorar el rendimiento de la fotocatálisis de estos compuestos con grafeno a través del diseño de la estructura de estas hojas de carbono.

La Figura 16 muestra el estudio de Xu y col. (Xu et al., 2016) en el que destacan la importancia del aprovechamiento de las láminas de grafeno. Indican que mediante un uso más eficiente de esta lámina se puede conseguir una mejora fotocatalítica (Figura 16b) que en el caso de los materiales compuestos GO/ TiO_2 convencionales (Figura 16a) en la que existen partes de la lámina sin uso señalado con flechas en la imagen.

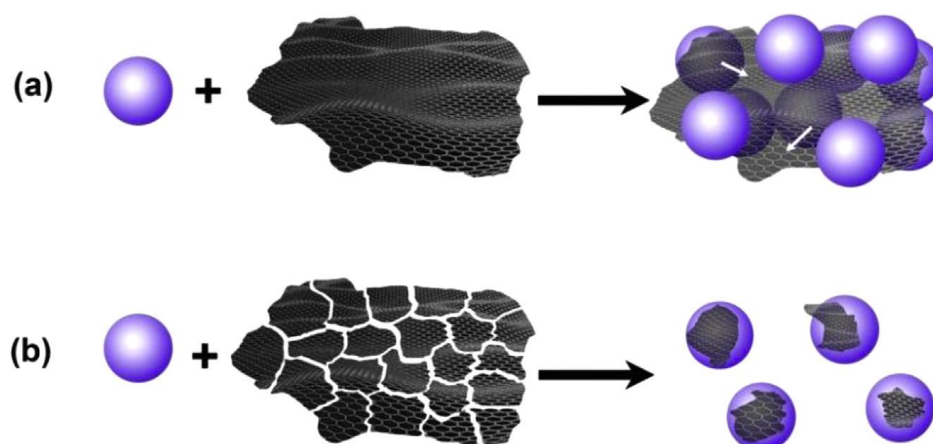


Figura 16. Ilustración de a) material compuesto tradicional de grafeno, y b) muestras de partículas fijadas con grafeno (Xu et al., 2016).

4.2. Degradación fotocatalítica de herbicidas/pesticidas

El desarrollo de la industria agroquímica ha tenido un gran auge en las últimas décadas debido a las actividades agrícolas intensivas generalizadas. El aumento de la aplicación de pesticidas y los métodos inadecuados de eliminación de aguas residuales son de particular preocupación para los entornos de agua dulce (agua superficial y subterránea), costeros y marinos. Entre estos pesticidas, actualmente se produce una gran cantidad de compuestos clorados que llegan al medio ambiente. La contaminación por compuestos clorados es uno de los problemas ambientales más graves y constituye la familia más importante de compuestos tóxicos no biodegradables.

La eliminación de herbicidas en el medio acuático está influenciada por diversos factores bióticos o abióticos. Por lo tanto, se demandan métodos eficientes, más aplicables y flexibles. Liu y col. (Liu et al., 2015) estudiaron la fotodegradación de tres tipos de herbicidas, fenilurea, triazina y cloroacetanilida, mediante el uso de una serie de materiales compuestos de óxido de grafeno reducido con TiO_2 . Los resultados experimentales mostraron que los tres tipos de herbicidas podrían eliminarse en su mayoría con una irradiación con luz solar simulada durante 5 h con el fotocatalizador. En comparación con el TiO_2 puro o P25, la eficiencia de la fotodegradación se ha incrementado notablemente. Por lo tanto, podría ser una estrategia para eliminar la contaminación de los herbicidas en los ecosistemas acuáticos.

Cruz y col. (Cruz et al., 2017b) investigaron bajo UV-vis la fotodegradación de una mezcla de 4 pesticidas clasificados por la Unión Europea como contaminantes prioritarios: diurón, alaclor, isoproturón y atrazina. También se estudió la influencia de dos matrices de agua (ultrapura y natural). El agua natural condujo a una disminución en la degradación de los contaminantes estudiados cuando se empleó el fotocatalizador de TiO_2 solo, ya que esta agua contiene especies orgánicas e inorgánicas que se disuelven y comúnmente restringen el proceso fotocatalítico. Por el contrario, la eficiencia fotocatalítica del compuesto GO/TiO_2 parece estar menos afectada por la variación de la matriz de agua, con muy buenos porcentajes de fotodegradación de pesticidas tanto en matrices acuosas naturales como en ultrapuras. También se realizó un estudio comparativo entre GO/TiO_2 y P25 para analizar la degradación fotocatalítica de estos pesticidas en condiciones de iluminación con luz visible. Una vez más, se encontró una mayor actividad fotocatalítica para GO/TiO_2 .

A continuación, se muestra a título de ejemplo la Figura 17, en la que se comparó la eficiencia fotocatalítica del compuesto GO/TiO_2 con la del material comercial P25 para la degradación fotocatalítica de la mezcla de pesticidas estudiada bajo irradiación visible donde se obtuvieron valores finales de pH ácido en ambos casos.

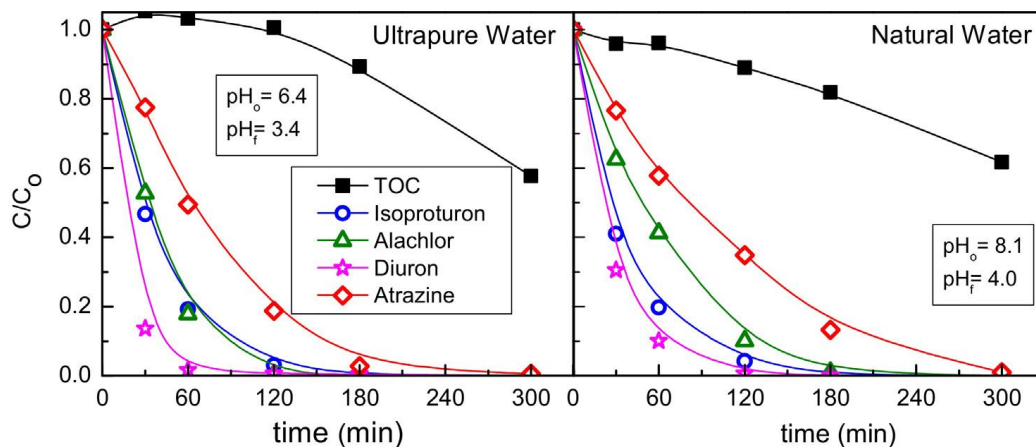
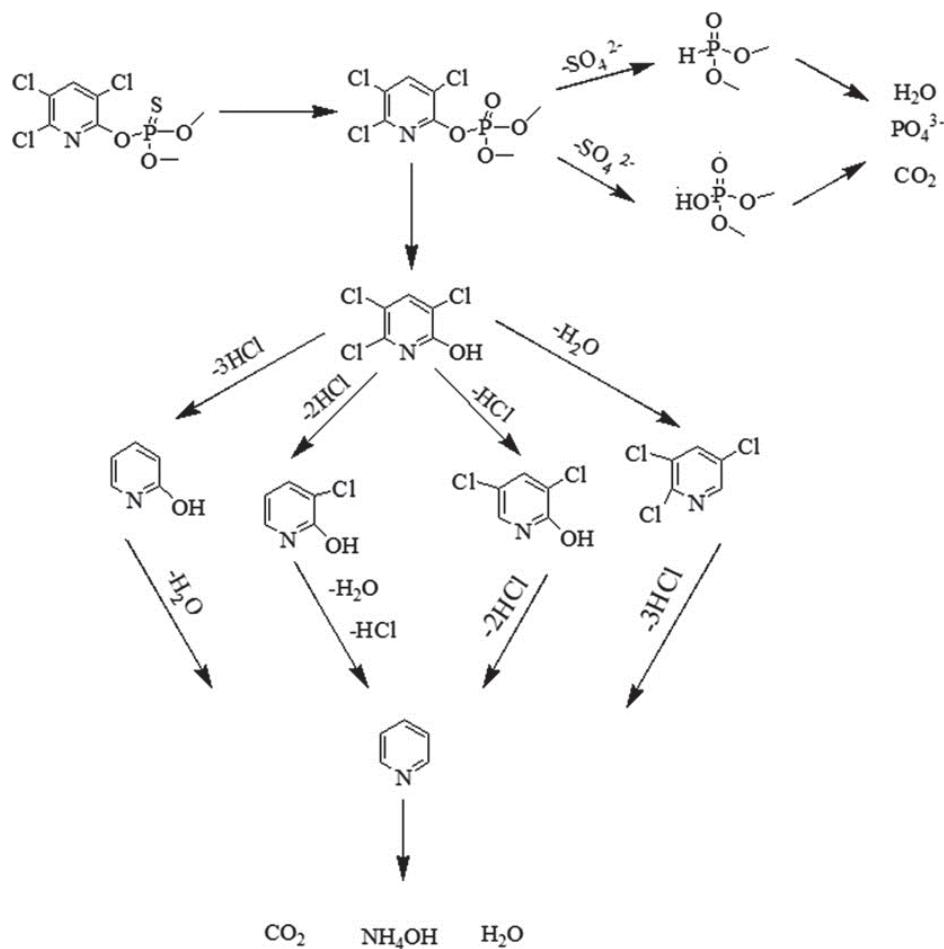


Figura 17. Comparación de estudios de plaguicidas y fotodegradación para GO/TiO_2 (izquierda) y P25 (derecha), mostrando los valores medios del pH inicial (pH_0) y pH final (pH_f) (Cruz et al., 2017b).

Khavar y col. (Khavar et al., 2018) estudiaron el nanocompuesto $\text{rGO/TiO}_2\text{-S,In}$ (azufre o indio co-dopado con TiO_2) activado por luz visible, se preparó utilizando un innovador método solvothermal asistido por ultrasonido. Se observó que el co-dopaje de TiO_2 con elementos S, In y la composición con rGO mejoró significativamente su actividad fotocatalítica de luz visible. La reacción con OH en la superficie del catalizador fue el principal mecanismo que contribuyó a la degradación de ATZ (atrazina, herbicida utilizado generalmente para combatir malezas en granjas) en el proceso fotocatalítico desarrollado. Según se fabricó, el nanocompuesto de rGO/TiO_2 co-dopado podría preservar su actividad catalítica durante cuatro reciclajes consecutivos para el proceso de eliminación de ATZ.

Zangiabadi y col. (Zangiabadi et al., 2019) evaluó la actividad fotocatalítica de los fotocatalizadores mesoporosos de $\text{GO-Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ utilizando clorpirifos (pesticida) como contaminante. Usando luz visible, se investigó la eficiencia del fotocatalizador mesoporoso sobre la degradación del pesticida. Dicho fotocatalizador mostró una buena actividad fotocatalítica, logrando un 97% de la degradación del contaminante clorpirifos después de 60 min. Finalmente, se realizaron experimentos para la evaluación de la estabilidad de fotocatalizador, en numerosos ciclos, llegando a la conclusión de que era estable debido a que la actividad fotocatalítica se mantenía. A través de este análisis pudieron concluir que el material nanocompuesto y su aplicación para la degradación de plaguicidas era respetuoso con el medio ambiente, rentable y reutilizable.

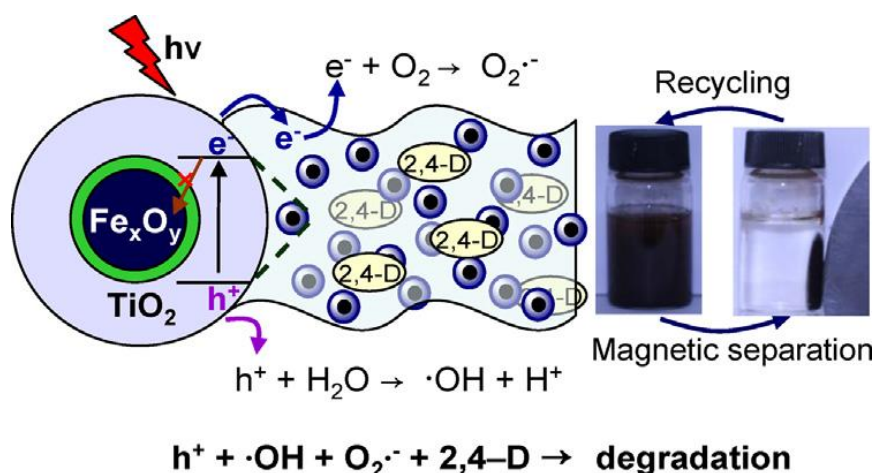
El Esquema 2 muestra un ejemplo de posible mecanismo de degradación de clorpirifos donde se puede observar que los productos finales formados son compuestos no dañinos.



Esquema 2. Posible mecanismo de degradación de clorpirifos (Zangiabadi et al., 2019).

Tang y col. (Tang et al., 2013) descubrieron que al combinar los beneficios de TiO_2 , grafeno, magnetita y SiO_2 , el fotocatalizador exhibía una alta eficiencia para la eliminación de herbicidas bajo una luz solar artificial, reciclado rápido y buena estabilidad. El fotocatalizador tuvo una alta eficiencia en la eliminación del herbicida ácido 2,4- diclorofenoxiacético (2,4-D). Una vez probado en aguas reales, se produjo la degradación fotocatalítica correctamente, eliminándose por completo. Además, se vio que el fotocatalizador podía ser recuperado rápidamente con un rendimiento fotocatalítico altamente estable. Se concluye, por tanto, que este fotocatalizador es prometedor en el campo de la eliminación de herbicidas en agua.

El esquema 3 muestra un nuevo fotocatalizador híbrido de grafeno/ TiO_2 magnético que actúa con alto rendimiento y es reciclable para la eliminación de herbicidas en agua.



Esquema 3. Esquema de la degradación del herbicida 2,4-D (Tang et al., 2013).

Guo y col. (Guo et al., 2019) combinaron PDP (plasma de descarga pulsada) con rGO/TiO₂ para la degradación de la flumequina (FLU) en agua. El nanocompuesto rGO/TiO₂ mostró un rendimiento fotocatalítico mayor que en el caso de TiO₂ solo. La eficiencia de la degradación, constante de cinética, el factor de degradación de TOC (carbono orgánico total) y la eficiencia de energía en el sistema PDP- rGO/TiO₂ fueron mayores que para el PDP solo. El O₃ y el porcentaje de OH jugaron un papel crucial en la degradación de FLU tanto en el sistema PDP como en PDP-rGO/TiO₂. La adición de rGO/TiO₂ dio lugar a una disminución de O₃ y el aumento del porcentaje de OH, lo que aceleró la eliminación de FLU (Durante la fotocatálisis de TiO₂, el TiO₂ puede ser excitado por el plasma y dar lugar a h⁺ y e⁻. El O₃ generado por el PDP puede reaccionar con e⁻ en la superficie de rGO y producir OH). La formación de sustancias ácidas durante la degradación de FLU podría suponer que la estructura de FLU fuera destruida y mineralizada.

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En resumen, el GO se puede introducir en varios fotocatalizadores semiconductores para formar materiales compuestos semiconductores mejorados con propiedades únicas del GO y posiblemente, otras nuevas como la alta capacidad de adsorción de colorante, rango de absorción de luz extendido, y mejores propiedades de separación de carga y transporte, que mejoran el rendimiento fotocatalítico en general.

En la mayoría de los casos, los investigadores han utilizado TiO_2 para la degradación fotocatalítica de contaminantes; en comparación hay muy pocos estudios disponibles sobre el uso de GO/TiO_2 para la eliminación de contaminantes.

Una gran variedad de métodos como crecimiento in situ, mezcla en disolución, hidrotermal/solvotermal y sol-gel se han desarrollado para la síntesis de fotocatalizadores semiconductores basados en GO. Estos compuestos fotocatalizadores se han utilizado ampliamente para la degradación de contaminantes, generación de hidrógeno fotocatalítico y la desinfección fotocatalítica. Los fotocatalizadores semiconductores basados en GO han atraído una gran atención debido a su potencial en medio ambiente y aplicaciones relacionadas con energía.

Se han desarrollado muchos métodos para preparar materiales compuestos GO/TiO_2 . Sin embargo, muchos de ellos requieren una gran cantidad de reactivos químicos y son costosos, complicados y requieren mucho tiempo. Por lo tanto, el desarrollo de un método relativamente barato, fácil, escalable y respetuoso con el medio ambiente es una prioridad muy alta.

La mejora fotocatalítica se puede lograr al 1) aumentar la cantidad de especies reactivas adsorbidas en la superficie, 2) disminuir el porcentaje de recombinación de los pares electrón-hueco fotodegenerados, y 3) ampliar el rango de absorción de luz. Estos tres aspectos pueden ser abordados por la combinación de GO con fotocatalizadores de TiO_2 . Aquí, hemos revisado investigaciones sobre la síntesis y aplicaciones de compuestos de grafeno/ TiO_2 .

Las características de los materiales compuestos GO/TiO_2 pueden influir en la actividad fotocatalítica. A pesar de todos los resultados prometedores obtenidos en este campo hasta ahora, se encuentran en etapas preliminares y se necesitan ser desarrollados. Para encontrar una gama más amplia de aplicaciones, se deben conocer completamente los mecanismos del proceso fotocatalítico con los materiales compuestos de grafeno/ TiO_2 . Para conseguir esto, se debe realizar una investigación exhaustiva de los detalles del mecanismo de las reacciones fotocatalíticas y las interacciones de interfaz entre el grafeno y la superficie de TiO_2 .

Las aplicaciones prácticas de los materiales compuestos GO/TiO_2 todavía son limitadas porque los estudios disponibles se han realizado a escala de laboratorio.

Estos son inadecuados para evaluar la actividad fotocatalítica de GO/TiO₂ en sistemas de tratamiento reales. Por lo tanto, se deben realizar experimentos a escala de campo para evaluar la efectividad de estos fotocatalizadores.

6. BIBLIOGRAFÍA.

- ABOU-GAMRA, Z. M. & AHMED, M. A. 2016. Synthesis of mesoporous TiO₂-curcumin nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue dye. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 160, 134-141.
- AHMAD, N., KAUSAR, A. & MUHAMMAD, B. 2015. *An Investigation on 4-Aminobenzoic acid Modified Polyvinyl chloride/Graphene Oxide and PVC/Graphene Oxide based Nanocomposite Membranes*.
- AKHAVAN, O. & GHADERI, E. 2009a. Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide Nanosheets on TiO₂ Thin Film for Photoinactivation of Bacteria in Solar Light Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 20214-20220.
- AKHAVAN, O. & GHADERI, E. 2009b. Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide Nanosheets on TiO₂ Thin Film for Photoinactivation of Bacteria in Solar Light Irradiation. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 20214-20220.
- AKHAVAN, O., GHADERI, E. & ESFANDIAR, A. 2011. Wrapping Bacteria by Graphene Nanosheets for Isolation from Environment, Reactivation by Sonication, and Inactivation by Near-Infrared Irradiation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115, 6279-6288.
- ALHARBI, L., EL-MOSSALAMY, E., MOKHTAR, H., AL-OWAIS, A. & SHAH, M. 2011. *TiO₂ Nanoparticles with Tetra-pad Shape Prepared by an Economical and Safe Route at very Low Temperature*.
- ALLAGUI, A., ABDELKAREEM, M. A., ALAWADHI, H. & ELWAKIL, A. S. 2016. Reduced Graphene Oxide Thin Film on Conductive Substrates by Bipolar Electrochemistry. *Scientific reports*, 6, 21282.
- ALLEN, M. J., TUNG, V. C. & KANER, R. B. 2010. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. *Chemical Reviews*, 110, 132-145.
- ANANCIA GRACE, A., DIVYA, K. P., DHARUMAN, V. & HAHN, J. H. 2019. Single step sol-gel synthesized Mn₂O₃-TiO₂ decorated graphene for the rapid and selective ultra sensitive electrochemical sensing of dopamine. *Electrochimica Acta*, 302, 291-300.
- ANPO, M. & TAKEUCHI, M. 2003. The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation. *Journal of Catalysis*, 216, 505-516.
- ATOUT, H., ÁLVAREZ, M. G., CHEBLI, D., BOUGUETTOUCHA, A., TICHIT, D., LLORCA, J. & MEDINA, F. 2017. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue: Preparation of TiO₂/reduced graphene oxide nanocomposites by direct sol-gel and hydrothermal methods. *Materials Research Bulletin*, 95, 578-587.
- AUGUGLIARO, V., PALMISANO, G., PALMISANO, L. & SORIA, J. 2019. Chapter 1 - Heterogeneous Photocatalysis and Catalysis: An Overview of Their Distinctive Features. In: MARCÌ, G. & PALMISANO, L. (eds.) *Heterogeneous Photocatalysis*. Elsevier.

- BAI, H., LI, C. & SHI, G. 2011. Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene. *Advanced Materials*, 23, 1089-1115.
- BECERRIL, H. A., MAO, J., LIU, Z., STOLTENBERG, R. M., BAO, Z. & CHEN, Y. 2008. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *Acs Nano*, 2, 463-470.
- BELL, N. J., NG, Y. H., DU, A., COSTER, H., SMITH, S. C. & AMAL, R. 2011. Understanding the Enhancement in Photoelectrochemical Properties of Photocatalytically Prepared TiO₂-Reduced Graphene Oxide Composite. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 6004-6009.
- BHULLAR, N., SHARMA, S. & SUD, D. 2012. *Studies of adsorption for dye effluent and decolonization of methylene blue and methyl blue based on the surface of biomass adsorbent.*
- BRODIE, B. C. 1860. XXIII.—Researches on the atomic weight of graphite. *Quarterly Journal of the Chemical Society of London*, 12, 261-268.
- CAI, W. & CHEN, X. 2007. *Cai, W. B. & Chen, X. Y. Nanoplatfoms for targeted molecular imaging in living subjects. Small* 3, 1840-1854.
- CAO, A. N., LIU, Z., CHU, S. S., WU, M. H., YE, Z. M., CAI, Z. W., CHANG, Y. L., WANG, S. F., GONG, Q. H. & LIU, Y. F. 2010. A Facile One-step Method to Produce Graphene-CdS Quantum Dot Nanocomposites as Promising Optoelectronic Materials. *Advanced Materials*, 22, 103-+.
- CARP, O., HUISMAN, C. L. & RELLER, A. 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*, 32, 33-177.
- CRUZ, M., GOMEZ, C., DURAN-VALLE, C. J., PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M., FARIA, J. L., SILVA, A. M. T., FARALDOS, M. & BAHAMONDE, A. 2017a. Bare TiO₂ and graphene oxide TiO₂ photocatalysts on the degradation of selected pesticides and influence of the water matrix. 416, 1013-1021.
- CRUZ, M., GOMEZ, C., DURAN-VALLE, C. J., PASTRANA-MARTÍNEZ, L. M., FARIA, J. L., SILVA, A. M. T., FARALDOS, M. & BAHAMONDE, A. 2017b. Bare TiO₂ and graphene oxide TiO₂ photocatalysts on the degradation of selected pesticides and influence of the water matrix. *Applied Surface Science*, 416, 1013-1021.
- CHANG, B. Y. S., HUANG, N. M., AN'AMT, M. N., MARLINDA, A. R., NORAZRIENA, Y., MUHAMAD, M. R., HARRISON, I., LIM, H. N. & CHIA, C. H. 2012. Facile hydrothermal preparation of titanium dioxide decorated reduced graphene oxide nanocomposite. *Int J Nanomedicine*, 7, 3379-3387.
- CHEN, C., CAI, W., LONG, M., ZHOU, B., WU, Y., WU, D. & FENG, Y. 2010. Synthesis of Visible-Light Responsive Graphene Oxide/TiO₂ Composites with p/n Heterojunction. *Acs Nano*, 4, 6425-6432.
- CHEN, J. S., WANG, Z., DONG, X. C., CHEN, P. & LOU, X. W. 2011. Graphene-wrapped TiO₂ hollow structures with enhanced lithium storage capabilities. *Nanoscale*, 3, 2158-2161.
- CHEN, X. & MAO, S. S. 2007. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, 107, 2891-2959.
- CHEN, X. & SELLONI, A. 2014. Introduction: Titanium Dioxide (TiO₂) Nanomaterials. *Chemical Reviews*, 114, 9281-9282.
- CHENG, C., JIA, P., XIAO, L. & GENG, J. 2019. *Tandem chemical modification/mechanical exfoliation of graphite: Scalable synthesis of high-quality, surface-functionalized graphene.*

- CHENG, Y., ZHOU, S., HU, P., ZHAO, G., LI, Y., ZHANG, X. & HAN, W. 2017. Enhanced mechanical, thermal, and electric properties of graphene aerogels via supercritical ethanol drying and high-temperature thermal reduction. *Scientific reports*, 7, 1439.
- CHENG, Y. W., CHAN, R. C. Y. & WONG, P. K. 2007. Disinfection of *Legionella pneumophila* by photocatalytic oxidation. *Water Research*, 41, 842-852.
- DENG, B., XIN, Z., XUE, R., ZHANG, S., XU, X., GAO, J., TANG, J., QI, Y., WANG, Y., ZHAO, Y., SUN, L., WANG, H., LIU, K., H. RUMMELI, M., WENG, L.-T., LUO, Z., TONG, L., ZHANG, X., XIE, C. & PENG, H. 2019. *Scalable and ultrafast epitaxial growth of single-crystal graphene wafers for electrically tunable liquid-crystal microlens arrays*.
- DING, H., ZHANG, S., CHEN, J. T., HU, X. P., DU, Z. F., QIU, Y. X. & ZHAO, D. L. 2015. Reduction of graphene oxide at room temperature with vitamin C for RGO-TiO₂ photoanodes in dye-sensitized solar cell. *Thin Solid Films*, 584, 29-36.
- DIVYA, K. S., MADHU, A. K., UMADEVI, T. U., SUPRABHA, T., NAIR, P. R. & SURESH, M. 2017. Improving the photocatalytic performance of TiO₂ via hybridizing with graphene. *Journal of Semiconductors*, 38, 063002.
- DU, D., LIU, J., ZHANG, X., CUI, X. & LIN, Y. 2011a. One-step electrochemical deposition of a graphene-ZrO₂ nanocomposite: Preparation, characterization and application for detection of organophosphorus agents. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 8032-8037.
- DU, J., LAI, X., YANG, N., ZHAI, J., KISAILUS, D., SU, F., WANG, D. & JIANG, L. 2011b. *Hierarchically Ordered Macro-Mesoporous TiO₂-Graphene Composite Films: Improved Mass Transfer, Reduced Charge Recombination, and Their Enhanced Photocatalytic Activities*.
- EMTSEV, K. V., BOSTWICK, A., HORN, K., JOBST, J., KELLOGG, G. L., LEY, L., MCCHESENEY, J. L., OHTA, T., RESHANOV, S. A., RÖHRL, J., ROTENBERG, E., SCHMID, A. K., WALDMANN, D., WEBER, H. B. & SEYLLER, T. 2009. Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature materials*, 8, 203.
- FAN, W., LAI, Q., ZHANG, Q. & WANG, Y. 2011. Nanocomposites of TiO₂ and Reduced Graphene Oxide as Efficient Photocatalysts for Hydrogen Evolution. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 10694-10701.
- FERNANDEZ-MERINO, M. J., GUARDIA, L., PAREDES, J. I., VILLAR-RODIL, S., SOLIS-FERNANDEZ, P., MARTINEZ-ALONSO, A. & TASCÓN, J. M. D. 2010. Vitamin C Is an Ideal Substitute for Hydrazine in the Reduction of Graphene Oxide Suspensions. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 6426-6432.
- FRIEDMANN, D., MENDIVE, C. & BAHNEMANN, D. 2010. *TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis*.
- FU, Y. S. & WANG, X. 2011. Magnetically Separable ZnFe₂O₄-Graphene Catalyst and its High Photocatalytic Performance under Visible Light Irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 50, 7210-7218.
- FUJISHIMA, A. & HONDA, K. 1972. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 238, 37-38.
- FUJISHIMA, A., RAO, T. N. & TRYK, D. A. 2000. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 1, 1-21.

- GAO, E. P., WANG, W. Z., SHANG, M. & XU, J. H. 2011. Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene-Bi₂WO₆ composite. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 2887-2893.
- GAO, X. F., JANG, J. & NAGASE, S. 2010. Hydrazine and Thermal Reduction of Graphene Oxide: Reaction Mechanisms, Product Structures, and Reaction Design. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 832-842.
- GEIM, A. K. 2009. Graphene: Status and Prospects. *Science*, 324, 1530-1534.
- GEIM, A. K. & NOVOSELOV, K. S. 2007. The rise of graphene. *Nature materials*, 6, 183.
- GENG, X. M., NIU, L., XING, Z. Y., SONG, R. S., LIU, G. T., SUN, M. T., CHENG, G. S., ZHONG, H. J., LIU, Z. H., ZHANG, Z. J., SUN, L. F., XU, H. X., LU, L. & LIU, L. W. 2010. Aqueous-Processable Noncovalent Chemically Converted Graphene-Quantum Dot Composites for Flexible and Transparent Optoelectronic Films. *Advanced Materials*, 22, 638-+.
- GIAMPICCOLO, A., TOBALDI, D. M., LEONARDI, S. G., MURDOCH, B. J., SEABRA, M. P., ANSELL, M. P., NERI, G. & BALL, R. J. 2019. Sol gel graphene/TiO₂ nanoparticles for the photocatalytic-assisted sensing and abatement of NO₂. *Applied Catalysis B: Environmental*, 243, 183-194.
- GIOVANNETTI, R., ROMMOZZI, E., ZANNOTTI, M. & D'AMATO, C. A. 2017. Recent Advances in Graphene Based TiO₂ Nanocomposites (GTiO₂(2)Ns) for Photocatalytic Degradation of Synthetic Dyes. *Catalysts*, 7.
- GUO, H., JIANG, N., WANG, H., SHANG, K., LU, N., LI, J. & WU, Y. 2019. Degradation of flumequine in water by pulsed discharge plasma coupled with reduced graphene oxide/TiO₂ nanocomposites. *Separation and Purification Technology*, 218, 206-216.
- GUPTA, S. M. & TRIPATHI, M. 2012. An overview of commonly used semiconductor nanoparticles in photocatalysis. *High Energy Chemistry*, 46, 1-9.
- HOFMANN, U. & KÖNIG, E. 1937. Untersuchungen über Graphitoxyd. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 234, 311-336.
- HUH, S. H. 2011. Thermal Reduction of Graphene Oxide. *Physics and Applications of Graphene - Experiments*, 73-90.
- HUMMERS, W. S. & OFFEMAN, R. E. 1958. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80, 1339-1339.
- IN, S. I., HOU, Y. D., ABRAMS, B. L., VESBORG, P. C. K. & CHORKENDORFF, I. 2010. Controlled Directional Growth of TiO₂ Nanotubes. *Journal of the Electrochemical Society*, 157, E69-E74.
- JAYASENA, B. & N. MELKOTE, S. 2015. *An Investigation of PDMS Stamp Assisted Mechanical Exfoliation of Large Area Graphene*.
- JEONG, H. K., LEE, Y. P., JIN, M. H., KIM, E. S., BAE, J. J. & LEE, Y. H. 2009. Thermal stability of graphite oxide. *Chemical Physics Letters*, 470, 255-258.
- JIANG, B. J., TIAN, C. G., ZHOU, W., WANG, J. Q., XIE, Y., PAN, Q. J., REN, Z. Y., DONG, Y. Z., FU, D., HAN, J. L. & FU, H. G. 2011a. In Situ Growth of TiO₂ in Interlayers of Expanded Graphite for the Fabrication of TiO₂-Graphene with Enhanced Photocatalytic Activity. *Chemistry-a European Journal*, 17, 8379-8387.
- JIANG, G., LIN, Z., CHEN, C., ZHU, L., CHANG, Q., WANG, N., WEI, W. & TANG, H. 2011b. *TiO₂ Nanoparticles Assembled on Graphene Oxide Nanosheets with High Photocatalytic Activity for Removal of Pollutants*.

- JIANG, W., LIU, Y., WANG, J., ZHANG, M., LUO, W. & ZHU, Y. 2016. Separation-Free Polyaniline/TiO₂ 3D Hydrogel with High Photocatalytic Activity. *Advanced Materials Interfaces*, 3, 1500502.
- JU, H.-M., HUH, S. H., CHOI, S.-H. & LEE, H.-L. 2010. Structures of thermally and chemically reduced graphene. *Materials Letters*, 64, 357-360.
- JUANG, Z. Y., WU, C. Y., LU, A. Y., SU, C. Y., LEOU, K. C., CHEN, F. R. & TSAI, C. H. 2010. Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll-to-roll process. *Carbon*, 48, 3169-3174.
- KAMAT, P. V. 2010. Graphene-Based Nanoarchitectures. Anchoring Semiconductor and Metal Nanoparticles on a Two-Dimensional Carbon Support. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 520-527.
- KAMAT, P. V. 2011. Graphene-Based Nanoassemblies for Energy Conversion. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2, 242-251.
- KAPLAS, T. & KUZHIR, P. 2016. Ultra-thin Graphitic Film: Synthesis and Physical Properties. *Nanoscale research letters*, 11, 54.
- KHAN, Q. A., SHAUR, A., KHAN, T. A., JOYA, Y. F. & AWAN, M. S. 2017. Characterization of reduced graphene oxide produced through a modified Hoffman method. *Cogent Chemistry*, 3, 1298980.
- KHAVAR, A. H. C., MOUSSAVI, G., MAHJOUB, A. R., SATARI, M. & ABDOLMALEKI, P. 2018. Synthesis and visible-light photocatalytic activity of In,S-TiO₂@rGO nanocomposite for degradation and detoxification of pesticide atrazine in water. *Chemical Engineering Journal*, 345, 300-311.
- KIM, K. S., ZHAO, Y., JANG, H., LEE, S. Y., KIM, J. M., KIM, K. S., AHN, J.-H., KIM, P., CHOI, J.-Y. & HONG, B. H. 2009. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable transparent electrodes. *Nature*, 457, 706.
- KOVTYUKHOVA, N. I., OLLIVIER, P. J., MARTIN, B. R., MALLOUK, T. E., CHIZHIK, S. A., BUZANEVA, E. V. & GORCHINSKIY, A. D. 1999. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. *Chemistry of Materials*, 11, 771-778.
- KSIBI, M., ROSSIGNOL, S., TATIBOUET, J. M. & TRAPALIS, C. 2008. Synthesis and solid characterization of nitrogen and sulfur-doped TiO₂ photocatalysts active under near visible light. *Materials Letters*, 62, 4204-4206.
- KUMAR VISHWAKARMA, A., MAJID, S. S. & YADAVA, L. 2019. XANES analysis and structural properties of CdS-doped TiO₂. *Vacuum*, 165, 239-245.
- LAMBERT, T. N., CHAVEZ, C. A., HERNANDEZ-SANCHEZ, B., LU, P., BELL, N. S., AMBROSINI, A., FRIEDMAN, T., BOYLE, T. J., WHEELER, D. R. & HUBER, D. L. 2009a. Synthesis and Characterization of Titania-Graphene Nanocomposites. *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 19812-19823.
- LAMBERT, T. N., CHAVEZ, C. A., HERNANDEZ-SANCHEZ, B., LU, P., BELL, N. S., AMBROSINI, A., FRIEDMAN, T., BOYLE, T. J., WHEELER, D. R. & HUBER, D. L. 2009b. Synthesis and Characterization of Titania-Graphene Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 19812-19823.
- LAVANYA, T., SATHEESH, K., DUTTA, M., VICTOR JAYA, N. & FUKATA, N. 2014. Superior photocatalytic performance of reduced graphene oxide wrapped electrospun anatase mesoporous TiO₂ nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 643-650.
- LEARY, R. & WESTWOOD, A. 2011. Carbonaceous nanomaterials for the enhancement of TiO₂ photocatalysis. *Carbon*, 49, 741-772.

- LI, B. J. & CAO, H. Q. 2011. ZnO@graphene composite with enhanced performance for the removal of dye from water. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 3346-3349.
- LI, D., MULLER, M. B., GILJE, S., KANER, R. B. & WALLACE, G. G. 2008. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nature Nanotechnology*, 3, 101-105.
- LI, H., ZHANG, W., ZOU, L., PAN, L. & SUN, Z. 2011a. Synthesis of TiO₂-graphene composites via visible-light photocatalytic reduction of graphene oxide. *Journal of Materials Research*, 26, 970-973.
- LI, N., LIU, G., ZHEN, C., LI, F., ZHANG, L. & CHENG, H.-M. 2011b. Battery Performance and Photocatalytic Activity of Mesoporous Anatase TiO₂ Nanospheres/Graphene Composites by Template-Free Self-Assembly. *Advanced Functional Materials*, 21, 1717-1722.
- LI, X., CAI, W., AN, J., KIM, S., NAH, J., YANG, D., PINER, R., VELAMAKANNI, A., JUNG, I., TUTUC, E., BANERJEE, S. K., COLOMBO, L. & RUOFF, R. S. 2009. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*, 324, 1312-1314.
- LIANG, X. Q., WANG, Y., ZHENG, H. Y. & WU, Z. Y. 2014. X-ray absorption spectroscopy study on the thermal and hydrazine reduction of graphene oxide. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 196, 89-93.
- LIGHTCAP, I. V., KOSEL, T. H. & KAMAT, P. V. 2010. Anchoring Semiconductor and Metal Nanoparticles on a Two-Dimensional Catalyst Mat. Storing and Shuttling Electrons with Reduced Graphene Oxide. *Nano Letters*, 10, 577-583.
- LIU, J., BAI, H., WANG, Y., LIU, Z., ZHANG, X. & SUN, D. D. 2010a. Self-Assembling TiO₂ Nanorods on Large Graphene Oxide Sheets at a Two-Phase Interface and Their Anti-Recombination in Photocatalytic Applications. *Advanced Functional Materials*, 20, 4175-4181.
- LIU, J. C., BAI, H. W., WANG, Y. J., LIU, Z. Y., ZHANG, X. W. & SUN, D. D. 2010b. Self-Assembling TiO₂ Nanorods on Large Graphene Oxide Sheets at a Two-Phase Interface and Their Anti-Recombination in Photocatalytic Applications. *Advanced Functional Materials*, 20, 4175-4181.
- LIU, J. L., WANG, Y. H., MA, J. Z., PENG, Y. & WANG, A. Q. 2019. A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 783, 898-918.
- LIU, S., LI, C., YU, J. & XIANG, Q. 2011. Improved visible-light photocatalytic activity of porous carbon self-doped ZnO nanosheet-assembled flowers. *CrystEngComm*, 13, 2533-2541.
- LIU, S., YU, J. & JARONIEC, M. 2010c. Tunable Photocatalytic Selectivity of Hollow TiO₂ Microspheres Composed of Anatase Polyhedra with Exposed {001} Facets. *Journal of the American Chemical Society*, 132, 11914-11916.
- LIU, X., HONG, H., WU, X., WU, Y., MA, Y., GUAN, W. & YE, Y. 2015. Synthesis of TiO₂-Reduced Graphene Oxide Nanocomposites for Efficient Adsorption and Photodegradation of Herbicides. *Water, Air, & Soil Pollution*, 227, 21.
- LODDO, V., BELLARDITA, M., CAMERA-RODA, G., PARRINO, F. & PALMISANO, L. 2018. Chapter 1 - Heterogeneous Photocatalysis: A Promising Advanced Oxidation Process. In: BASILE, A., MOZIA, S. & MOLINARI, R. (eds.) *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*. Elsevier.
- MANGA, K. K., WANG, S., JAISWAL, M., BAO, Q. L. & LOH, K. P. 2010. High-Gain Graphene-Titanium Oxide Photoconductor Made from Inkjet Printable Ionic Solution. *Advanced Materials*, 22, 5265-5270.

- MARCANO, D. C., KOSYNKIN, D. V., BERLIN, J. M., SINITSKII, A., SUN, Z., SLESAREV, A., ALEMANY, L. B., LU, W. & TOUR, J. M. 2010. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *Acs Nano*, 4, 4806-4814.
- MCALLISTER, M. J., LI, J.-L., ADAMSON, D. H., SCHNIEPP, H. C., ABDALA, A. A., LIU, J., HERRERA-ALONSO, M., MILIUS, D. L., CAR, R., PRUD'HOMME, R. K. & AKSAY, I. A. 2007a. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite. *Chemistry of Materials*, 19, 4396-4404.
- MCALLISTER, M. J., LI, J. L., ADAMSON, D. H., SCHNIEPP, H. C., ABDALA, A. A., LIU, J., HERRERA-ALONSO, M., MILIUS, D. L., CAR, R., PRUD'HOMME, R. K. & AKSAY, I. A. 2007b. Single sheet functionalized graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chemistry of Materials*, 19, 4396-4404.
- MENG, X. B., GENG, D. S., LIU, J. A., BANIS, M. N., ZHANG, Y., LI, R. Y. & SUN, X. L. 2010. Non-Aqueous Approach to Synthesize Amorphous/Crystalline Metal Oxide-Graphene Nanosheet Hybrid Composites. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 18330-18337.
- MIR, A. & SHUKLA, A. 2018. *Bilayer-rich graphene suspension from electrochemical exfoliation of graphite*.
- MORALES-TORRES, S., PASTRANA-MARTINEZ, L. M., FIGUEIREDO, J. L., FARIA, J. L. & SILVA, A. M. T. 2012a. Design of graphene-based TiO₂ photocatalysts-a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 3676-3687.
- MORALES-TORRES, S., PASTRANA MARTINEZ, L., FIGUEIREDO, J., FARIA, J. & SILVA, A. 2012b. *Design of graphene-based TiO₂ photocatalysts, – A review*.
- MORISHIGE, K. & HAMADA, T. 2005. Iron Oxide Pillared Graphite. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 21, 6277-6281.
- NAJAFI, M., KERMANPUR, A., RAHIMPOUR, M. R. & NAJAFIZADEH, A. 2017. Effect of TiO₂ morphology on structure of TiO₂-graphene oxide nanocomposite synthesized via a one-step hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, 722, 272-277.
- NAKATA, K. & FUJISHIMA, A. 2012. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 13, 169-189.
- NETHRAVATHI, C., NISHA, T., RAVISHANKAR, N., SHIVAKUMARA, C. & RAJAMATHI, M. 2009. Graphene-nanocrystalline metal sulphide composites produced by a one-pot reaction starting from graphite oxide. *Carbon*, 47, 2054-2059.
- NG, Y. H., IWASE, A., KUDO, A. & AMAL, R. 2010. Reducing Graphene Oxide on a Visible-Light BiVO₄ Photocatalyst for an Enhanced Photoelectrochemical Water Splitting. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 1, 2607-2612.
- NGUYEN-PHAN, T. D., PHAM, V. H., SHIN, E. W., PHAM, H. D., KIM, S., CHUNG, J. S., KIM, E. J. & HUR, S. H. 2011. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chemical Engineering Journal*, 170, 226-232.
- NOVOSELOV, K. S., GEIM, A. K., MOROZOV, S. V., JIANG, D., ZHANG, Y., DUBONOS, S. V., GRIGORIEVA, I. V. & FIRSOV, A. A. 2004. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, 306, 666-669.
- OLLIS, D. F. Solar-Assisted Photocatalysis for Water Purification: Issues, Data, Questions. In: PELIZZETTI, E. & SCHIAVELLO, M., eds. *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, 1991// 1991 Dordrecht. Springer Netherlands, 593-622.

- PANAGIOTOPOULOU, P., CHRISTODOULAKIS, A., KONDARIDES, D. I. & BOGHOSIAN, S. 2006. Particle size effects on the reducibility of titanium dioxide and its relation to the water–gas shift activity of Pt/TiO₂ catalysts. *Journal of Catalysis*, 240, 114-125.
- PARK, J. H., KIM, S. & BARD, A. J. 2006. Novel Carbon-Doped TiO₂ Nanotube Arrays with High Aspect Ratios for Efficient Solar Water Splitting. *Nano Letters*, 6, 24-28.
- PARK, S., AN, J., JUNG, I., PINER, R. D., AN, S. J., LI, X., VELAMAKANNI, A. & RUOFF, R. S. 2009. Colloidal Suspensions of Highly Reduced Graphene Oxide in a Wide Variety of Organic Solvents. *Nano Letters*, 9, 1593-1597.
- PARK, S., AN, J., POTTS, J. R., VELAMAKANNI, A., MURALI, S. & RUOFF, R. S. 2011a. Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide. *Carbon*, 49, 3019-3023.
- PARK, S., MOHANTY, N., SUK, J. W., NAGARAJA, A., AN, J., PINER, R. D., CAI, W., DREYER, D. R., BERRY, V. & RUOFF, R. S. 2010. Biocompatible, Robust Free-Standing Paper Composed of a TWEEN/Graphene Composite. *Advanced Materials*, 22, 1736-1740.
- PARK, S. & RUOFF, R. S. 2009. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, 4, 217.
- PARK, Y., KANG, S.-H. & CHOI, W. 2011b. Exfoliated and reorganized graphite oxide on titania nanoparticles as an auxiliary co-catalyst for photocatalytic solar conversion. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 9425-9431.
- PASTRANA-MARTINEZ, L. M., MORALES-TORRES, S., PAPAGEORGIOU, S. K., KATSAROS, F. K., ROMANOS, G. E., FIGUEIREDO, J. L., FARIA, J. L., FALARAS, P. & SILVA, A. M. T. 2013. Photocatalytic behaviour of nanocarbon-TiO₂ composites and immobilization into hollow fibres. *Applied Catalysis B-Environmental*, 142, 101-111.
- PENG, W. Q., WANG, Z. M., YOSHIZAWA, N., HATORI, H. & HIROTSU, T. 2008. Lamellar carbon nanosheets function as templates for two-dimensional deposition of tubular titanate. *Chemical Communications*, 4348-4350.
- PONIATOWSKA, A., TRZASKOWSKI, M. & CIACH, T. 2019. Production and properties of top-down and bottom-up graphene oxide. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 561, 315-324.
- PREZHDO, O. V., KAMAT, P. V. & SCHATZ, G. C. 2011. Virtual Issue: Graphene and Functionalized Graphene. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 3195-3197.
- RAO, C. N. R., SOOD, A. K., SUBRAHMANYAM, K. S. & GOVINDARAJ, A. 2009. Graphene: The New Two-Dimensional Nanomaterial. *Angewandte Chemie International Edition*, 48, 7752-7777.
- RUOFF, R. 2008. Calling all chemists. *Nature Nanotechnology*, 3, 10-11.
- SAJAN, C. P., WAGEH, S., AL-GHAMDI, A. A., YU, J. & CAO, S. 2016. TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets for photocatalytic applications. *Nano Research*, 9, 3-27.
- SALMI, T. & RUSSO, V. 2019. Reaction engineering approach to the synthesis of sodium borohydride. *Chemical Engineering Science*, 199, 79-87.
- SHEN, J. F., YAN, B., SHI, M., MA, H. W., LI, N. & YE, M. X. 2011. One step hydrothermal synthesis of TiO₂-reduced graphene oxide sheets. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 3415-3421.
- SHER SHAH, M. S. A., PARK, A. R., ZHANG, K., PARK, J. H. & YOO, P. J. 2012. Green Synthesis of Biphasic TiO₂-Reduced Graphene Oxide

- Nanocomposites with Highly Enhanced Photocatalytic Activity. *ACS applied materials & interfaces*, 4, 3893-3901.
- SOHAIL, M., XUE, H., JIAO, Q., LI, H., KHAN, K., WANG, S. & ZHAO, Y. 2017. Synthesis of well-dispersed TiO₂@reduced graphene oxide (rGO) nanocomposites and their photocatalytic properties. *Materials Research Bulletin*, 90, 125-130.
- STANKOVICH, S., DIKIN, D., PINER, R., KOHLHAAS, K., KLEINHAMMES, A., JIA, Y., WU, Y., NGUYEN, S. & RUOFF, R. 2007. *Synthesis of Graphene-Based Nanosheets via Chemical Reduction of Exfoliated Graphite Oxide*.
- STANKOVICH, S., DIKIN, D. A., DOMMETT, G. H. B., KOHLHAAS, K. M., ZIMNEY, E. J., STACH, E. A., PINER, R. D., NGUYEN, S. T. & RUOFF, R. S. 2006. Graphene-based composite materials. *Nature*, 442, 282-286.
- STAUDENMAIER, L. 1898. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 31, 1481-1487.
- ŠTENGL, V., POPELKOVÁ, D. & VLÁČIL, P. 2011. TiO₂-Graphene Nanocomposite as High Performance Photocatalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 25209-25218.
- SUN, W., DU, A., GAO, G., SHEN, J. & WU, G. 2017. Graphene-templated carbon aerogels combining with ultra-high electrical conductivity and ultra-low thermal conductivity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 253, 71-79.
- SUN, Y., WU, Q. & SHI, G. 2011. Graphene based new energy materials. *Energy & Environmental Science*, 4, 1113-1132.
- SUN, Y. Q., LI, C., XU, Y. X., BAI, H., YAO, Z. Y. & SHI, G. Q. 2010. Chemically converted graphene as substrate for immobilizing and enhancing the activity of a polymeric catalyst. *Chemical Communications*, 46, 4740-4742.
- SZABÓ, T., BERKESI, O., FORGÓ, P., JOSEPOVITS, K., SANAKIS, Y., PETRIDIS, D. & DEKANY, I. 2006. *Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides*.
- TAN, L.-L., CHAI, S.-P. & MOHAMED, A. R. 2012. Synthesis and Applications of Graphene-Based TiO₂ Photocatalysts. *ChemSusChem*, 5, 1868-1882.
- TANG, Y., ZHANG, G., LIU, C., LUO, S., XU, X., CHEN, L. & WANG, B. 2013. Magnetic TiO₂-graphene composite as a high-performance and recyclable platform for efficient photocatalytic removal of herbicides from water. *J Hazard Mater*, 252-253, 115-122.
- TATSUMA, T., SAITOH, S., OHKO, Y. & FUJISHIMA, A. 2001. TiO₂-WO₃ Photoelectrochemical Anticorrosion System with an Energy Storage Ability. *Chemistry of Materials*, 13, 2838-2842.
- TONG, H., OUYANG, S., BI, Y., UMEZAWA, N., OSHIKIRI, M. & YE, J. 2012. Nano-photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges. *Advanced Materials*, 24, 229-251.
- TRAN, V.-T., SAINT-MARTIN, J., DOLLFUS, P. & VOLZ, S. 2017. Optimizing the thermoelectric performance of graphene nano-ribbons without degrading the electronic properties. *Scientific reports*, 7, 2313.
- TUNG, V. C., ALLEN, M., WASSEI, J., DUBIN, S., NELSON, K. S., YANG, Y. & KANER, R. B. 2009. Highly conductive, large scale chemically converted graphene for electronic applications. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 237.
- UPADHYAY, R. K., SOIN, N. & ROY, S. S. 2014. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. *RSC Advances*, 4, 3823-3851.

- VARGHESE, O. K., PAULOSE, M., LATEMPA, T. J. & GRIMES, C. A. 2009. High-Rate Solar Photocatalytic Conversion of CO₂ and Water Vapor to Hydrocarbon Fuels. *Nano Letters*, 9, 731-737.
- WANG, D., CHOI, D., LI, J., YANG, Z., NIE, Z., KOU, R., HU, D., WANG, C., SARAF, L. V., ZHANG, J., AKSAY, I. A. & LIU, J. 2009a. Self-Assembled TiO₂-Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion. *Acs Nano*, 3, 907-914.
- WANG, D., KOU, R., CHOI, D., YANG, Z., NIE, Z., LI, J., SARAF, L. V., HU, D., ZHANG, J., GRAFF, G. L., LIU, J., POPE, M. A. & AKSAY, I. A. 2010a. Ternary Self-Assembly of Ordered Metal Oxide-Graphene Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage. *Acs Nano*, 4, 1587-1595.
- WANG, D. H., CHOI, D. W., LI, J., YANG, Z. G., NIE, Z. M., KOU, R., HU, D. H., WANG, C. M., SARAF, L. V., ZHANG, J. G., AKSAY, I. A. & LIU, J. 2009b. Self-Assembled TiO₂-Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion. *Acs Nano*, 3, 907-914.
- WANG, H., ROBINSON, J. T., LI, X. & DAI, H. 2009c. Solvothermal Reduction of Chemically Exfoliated Graphene Sheets. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 9910-9911.
- WANG, K., RUAN, J., SONG, H., ZHANG, J., WO, Y., GUO, S. & CUI, D. 2010b. Biocompatibility of Graphene Oxide. *Nanoscale research letters*, 6, 8-8.
- WANG, L. Q., WUN, Y., CHEN, F. Y. & YANG, X. 2014. Photocatalytic enhancement of Mg-doped ZnO nanocrystals hybridized with reduced graphene oxide sheets. *Progress in Natural Science-Materials International*, 24, 6-12.
- WANG, P., ZHAI, Y. M., WANG, D. J. & DONG, S. J. 2011a. Synthesis of reduced graphene oxide-anatase TiO₂ nanocomposite and its improved photo-induced charge transfer properties. *Nanoscale*, 3, 1640-1645.
- WANG, Q., GUO, X., CAI, L., CAO, Y., GAN, L., LIU, S., WANG, Z., ZHANG, H. & LI, L. 2011b. TiO₂-decorated graphenes as efficient photoswitches with high oxygen sensitivity. *Chemical Science*, 2, 1860-1864.
- WEI, A., LI, Y., LI, Y. & YE, H. 2017a. Thermal characteristics of graphene nanosheet with graphene domains of varying morphologies. *Computational Materials Science*, 138, 192-198.
- WEI, W., LIU, D., WEI, Z. & ZHU, Y. 2017b. Short-Range π - π Stacking Assembly on P25 TiO₂ Nanoparticles for Enhanced Visible-Light Photocatalysis. *Acs Catalysis*, 7, 652-663.
- WILLIAMS, G., SEGER, B. & KAMAT, P. V. 2008. TiO₂-Graphene Nanocomposites. UV-Assisted Photocatalytic Reduction of Graphene Oxide. *Acs Nano*, 2, 1487-1491.
- WOAN, K., PYRGIOTAKIS, G. & SIGMUND, W. 2009. Photocatalytic Carbon-Nanotube-TiO₂ Composites. *Advanced Materials*, 21, 2233-2239.
- WOJTONISZAK, M., ZIELINSKA, B., CHEN, X. C., KALENCZUK, R. J. & BOROWIAK-PALEN, E. 2012. Synthesis and photocatalytic performance of TiO₂ nanospheres-graphene nanocomposite under visible and UV light irradiation. *Journal of Materials Science*, 47, 3185-3190.
- XIANG, Q., YU, J., CHENG, B. & ONG, H. C. 2010. Microwave-Hydrothermal Preparation and Visible-Light Photoactivity of Plasmonic Photocatalyst Ag-TiO₂ Nanocomposite Hollow Spheres. *Chemistry – An Asian Journal*, 5, 1466-1474.

- XIANG, Q., YU, J. & JARONIEC, M. 2011a. Enhanced photocatalytic H₂-production activity of graphene-modified titania nanosheets. *Nanoscale*, 3, 3670-3678.
- XIANG, Q., YU, J. & JARONIEC, M. 2011b. Nitrogen and sulfur co-doped TiO₂ nanosheets with exposed {001} facets: synthesis, characterization and visible-light photocatalytic activity. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13, 4853-4861.
- XIANG, Q., YU, J. & JARONIEC, M. 2012a. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 41, 782-796.
- XIANG, Q., YU, J., WANG, W. & JARONIEC, M. 2011c. Nitrogen self-doped nanosized TiO₂ sheets with exposed {001} facets for enhanced visible-light photocatalytic activity. *Chemical Communications*, 47, 6906-6908.
- XIANG, Q. J., YU, J. G. & JARONIEC, M. 2011d. Preparation and Enhanced Visible-Light Photocatalytic H₂-Production Activity of Graphene/C₃N₄ Composites. *Journal of Physical Chemistry C*, 115, 7355-7363.
- XIANG, Q. J., YU, J. G. & JARONIEC, M. 2012b. Graphene-based semiconductor photocatalysts. *Chemical Society Reviews*, 41, 782-796.
- XU, C., WANG, X. & ZHU, J. 2008. Graphene-Metal Particle Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 19841-19845.
- XU, C., ZHU, J., YUAN, R. & FU, X. 2016. More effective use of graphene in photocatalysis by conformal attachment of small sheets to TiO₂ spheres. *Carbon*, 96, 394-402.
- YAN, J., FAN, Z. J., WEI, T., QIAN, W. Z., ZHANG, M. L. & WEI, F. 2010. Fast and reversible surface redox reaction of graphene-MnO₂ composites as supercapacitor electrodes. *Carbon*, 48, 3825-3833.
- YANG, H. G., SUN, C. H., QIAO, S. Z., ZOU, J., LIU, G., SMITH, S. C., CHENG, H. M. & LU, G. Q. 2008. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets. *Nature*, 453, 638.
- YANG, Z. Z., ZHENG, Q. B., QIU, H. X., LI, J. & YANG, J. H. 2015. A simple method for the reduction of graphene oxide by sodium borohydride with CaCl₂ as a catalyst. *New Carbon Materials*, 30, 41-47.
- YOO, E., KIM, J., HOSONO, E., ZHOU, H., KUDO, T. & HONMA, I. 2008. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Letters*, 8, 2277-2282.
- YU, J., QI, L. & JARONIEC, M. 2010a. Hydrogen Production by Photocatalytic Water Splitting over Pt/TiO₂ Nanosheets with Exposed (001) Facets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114, 13118-13125.
- YU, J., XIANG, Q. & ZHOU, M. 2009. Preparation, characterization and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-doped titania nanorods and first-principles study for electronic structures. *Applied Catalysis B: Environmental*, 90, 595-602.
- YU, J., ZHANG, J. & JARONIEC, M. 2010b. Preparation and enhanced visible-light photocatalytic H₂-production activity of CdS quantum dots-sensitized Zn_{1-x}Cd_xS solid solution. *Green Chemistry*, 12, 1611-1614.
- YU, J. G., XIONG, J. F., CHENG, B. & LIU, S. W. 2005. Fabrication and characterization of Ag-TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B-Environmental*, 60, 211-221.
- ZANGIABADI, M., SHAMSPUR, T., SALJOOQI, A. & MOSTAFAVI, A. 2019. Evaluating the efficiency of the GO-Fe₃O₄/TiO₂ mesoporous photocatalyst for degradation of chlorpyrifos pesticide under visible light irradiation.

- ZHANG, H., FAN, X. F., QUAN, X., CHEN, S. & YU, H. T. 2011a. Graphene Sheets Grafted Ag@AgCl Hybrid with Enhanced Plasmonic Photocatalytic Activity under Visible Light. *Environmental Science & Technology*, 45, 5731-5736.
- ZHANG, H., LV, X., LI, Y., WANG, Y. & LI, J. 2010a. P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst. *Acs Nano*, 4, 380-386.
- ZHANG, H., LV, X. J., LI, Y. M., WANG, Y. & LI, J. H. 2010b. P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst. *Acs Nano*, 4, 380-386.
- ZHANG, H., XU, P., DU, G., CHEN, Z., OH, K., PAN, D. & JIAO, Z. 2011b. A facile one-step synthesis of TiO₂/graphene composites for photodegradation of methyl orange. *Nano Research*, 4, 274-283.
- ZHANG, H. J., XU, P. P., DU, G. D., CHEN, Z. W., OH, K., PAN, D. Y. & JIAO, Z. 2011c. A facile one-step synthesis of TiO₂/graphene composites for photodegradation of methyl orange. *Nano Research*, 4, 274-283.
- ZHANG, J. T., XIONG, Z. G. & ZHAO, X. S. 2011d. Graphene-metal-oxide composites for the degradation of dyes under visible light irradiation. *Journal of Materials Chemistry*, 21, 3634-3640.
- ZHANG, N., LI, B., LI, S. & YANG, S. 2017. Graphene-supported mesoporous titania nanosheets for efficient photodegradation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 505, 711-718.
- ZHANG, Q. O., HE, Y. Q., CHEN, X. G., HU, D. H., LI, L. J., YIN, T. & JI, L. L. 2011e. Structure and photocatalytic properties of TiO₂-Graphene Oxide intercalated composite. *Chinese Science Bulletin*, 56, 331-339.
- ZHANG, X.-Y., LI, H.-P., CUI, X.-L. & LIN, Y. 2010c. Graphene/TiO₂ nanocomposites: synthesis, characterization and application in hydrogen evolution from water photocatalytic splitting. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 2801-2806.
- ZHANG, X. Y., SUN, Y. J., CUI, X. L. & JIANG, Z. Y. 2012. A green and facile synthesis of TiO₂/graphene nanocomposites and their photocatalytic activity for hydrogen evolution. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 811-815.
- ZHANG, Y. & PAN, C. 2011. *TiO₂/Graphene Composite from Thermal Reaction of Graphene Oxide and its Photocatalytic Activity in Visible Light*.
- ZHANG, Y., ZHOU, Z., CHEN, T., WANG, H. & LU, W. 2014. Graphene TiO₂ nanocomposites with high photocatalytic activity for the degradation of sodium pentachlorophenol. *Journal of Environmental Sciences*, 26, 2114-2122.
- ZHOU, K., ZHU, Y., YANG, X., JIANG, X. & LI, C. 2011. Preparation of graphene-TiO₂ composites with enhanced photocatalytic activity. *New Journal of Chemistry*, 35, 353-359.
- ZHU, C., GUO, S., WANG, P., XING, L., FANG, Y., ZHAI, Y. & DONG, S. 2010. One-pot, water-phase approach to high-quality graphene/TiO₂ composite nanosheets. *Chemical Communications*, 46, 7148-7150.
- ZHU, M., CHEN, P. & LIU, M. 2011a. Graphene Oxide Enwrapped Ag/AgX (X = Br, Cl) Nanocomposite as a Highly Efficient Visible-Light Plasmonic Photocatalyst. *ACS Nano*, 5, 4529-4536.
- ZHU, M. S., CHEN, P. L. & LIU, M. H. 2011b. Graphene Oxide Enwrapped Ag/AgX (X = Br, Cl) Nanocomposite as a Highly Efficient Visible-Light Plasmonic Photocatalyst. *Acs Nano*, 5, 4529-4536.