

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

## **FACULTAD DE CIENCIAS**

### **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA Y ELECTROQUÍMICA DE PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO**

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE  
FÍSICO**

#### **PROYECTO DE INVESTIGACIÓN**

**RUBEN ALEJANDRO ORTIZ FRANCISCO**

ruben.ortiz@epn.edu.ec

**DIRECTOR: Dr. HENRRY MARCELO OSORIO CALVOPIÑA**

henry.osorio@epn.edu.ec

**Quito, agosto, 2022**



## DECLARACIÓN

Yo, Ruben Alejandro Ortiz Francisco, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

---

**Ruben Alejandro Ortiz Francisco**

## **CERTIFICACIÓN**

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Ruben Alejandro Ortiz Francisco, bajo mi supervisión.

---

**Dr. Henry Marcelo Osorio Calvopiña**

**DIRECTOR**

## **AGRADECIMIENTOS**

A familia: Judith, Manuel, Gabo y Majo, por enseñarme, ayudarme a crecer y apoyarme incondicionalmente. En especial a mi madre, por el gran esfuerzo que ha hecho por nuestra formación, por alentarme pacientemente cuando nada sale bien y por ser mi inspiración más grande. Espero me alcance la vida para poder agradecerte y retribuirte.

A Isa, Lucho y a Yess, por ser los mejores amigos que alguien podría tener. Estaré siempre en deuda por todo lo que han hecho por mí. A Kevin, a Carlitos y a Juan, por siempre estar ahí para ayudarme, por todos los buenos momentos en la carrera.

Al Dr. Henry Osorio, por todo el tiempo y la dedicación en el desarrollo este trabajo. Al Dr. Cristian Santacruz, por su valiosa guía en el área experimental. A los miembros del Laboratorio de Materia Condensada, por su apoyo constante y por hacer el camino más ameno.

Al Centro de Investigación Biomédica (CENBIO) de la Universidad UTE, por permitirnos el acceso a sus equipos. En especial, a la Dra. Rebeca González por su disposición.

## DEDICATORIA

*A Mabel, mi fiel compañera en las noches de estudio.*

*A Camilo, el ser más noble que he conocido.*

## ÍNDICE DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS .....	i
LISTA DE TABLAS .....	ii
LISTA DE ANEXOS .....	iii
RESUMEN .....	iv
ABSTRACT .....	v
<b>1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO .....	1
1.2 ACTUALIDAD EN MÉTODOS DE SÍNTESIS .....	6
1.3 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN .....	7
<b>2 MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>8</b>
2.1 SÍNTESIS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO .....	8
2.1.1 Obtención de grafeno mediante exfoliación electroquímica .....	8
2.1.2 Oxidación de grafeno mediante método de Hummers modificado .....	10
2.1.3 Síntesis hidrotermal de puntos cuánticos de grafeno.....	11
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....	12
2.2.1 Microbalanza de cristal de cuarzo .....	12
2.2.2 Caracterización Espectroscópica .....	13
2.2.3 Caracterización Electroquímica.....	16
2.2.4 Caracterización Morfológica .....	18
<b>3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>21</b>
3.1 DE GRAFENO A PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO .....	21
3.2 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO .....	31
3.3 MODIFICACIONES REALIZADAS AL PROCESO DE SÍNTESIS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO .....	35

3.3.1	Primera modificación: Eliminar el uso de peróxido de hidrógeno en el proceso hidrotermal. ....	35
3.3.2	Segunda modificación: Usar directamente el grafeno obtenido mediante EEG en lugar del OG. ....	37
3.3.3	Tercera modificación: Usar óxido de grafeno reducido en lugar del OG. ....	38
3.3.4	Cuarta modificación: Eliminar el proceso de liofilización previo a la oxidación del grafeno. ....	40
<b>4</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> .....	<b>43</b>
4.1	CONCLUSIONES .....	43
4.2	RECOMENDACIONES .....	44
	<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>45</b>
	<b>ANEXOS</b> .....	<b>52</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Estructura de GQDots y CQDots. Adaptado de la literatura.[20].....	3
Figura 2.1.1: Arreglo de electrodos de grafito en solución de ácido sulfúrico, usados para la EEG. Los lagartos rojos corresponden a los ánodos y los negros corresponden a los cátodos. ....	9
Figura 2.2: Diagrama de Jablonski .....	15
Figura 2.3: Esquema de un voltamperograma. Los valores asociados a la oxidación se denotan con el carácter <i>a</i> , mientras que los asociados a la reducción se denotan con el carácter <i>c</i> . ....	17
Figura 2.4: Aspectos instrumentales del microscopio de fuerza atómica. Adaptado de la referencia.[46].....	19
Figura 3.1: (a) Imagen representativa de 10 $\mu\text{m}$ x 10 $\mu\text{m}$ de muestra de grafeno, tomada en AFM. A la derecha se observa el perfil transversal de una de las hojas estudiadas. (b) Distribución de longitudes y (c) distribución de alturas de las nanohojas de grafeno. ....	21
Figura 3.2: Espectro de absorción UV-Vis de: (a) Grafeno sintetizado por EEG. El grafeno se dispersó en etanol. (b) OG dispersado en agua. ....	22
Figura 3.3: Espectro FTIR de grafeno y OG. ....	23
Figura 3.4: Imágenes mediante AFM de GQDots (a) A1, (b) A2, (c) A3. La columna izquierda corresponde a imágenes topográficas de 3 $\mu\text{m}$ x 3 $\mu\text{m}$ . Las columnas central y derecha son imágenes de contraste de fase, de 3 $\mu\text{m}$ x 3 $\mu\text{m}$ y 1 $\mu\text{m}$ x 1 $\mu\text{m}$ , respectivamente. ....	25
Figura 3.5: Imágenes mediante AFM de GQDots (a) B1, (b) B2, (c) B3. La columna izquierda corresponde a imágenes topográficas de 3 $\mu\text{m}$ x 3 $\mu\text{m}$ . Las columnas central y derecha son imágenes de contraste de fase, de 3 $\mu\text{m}$ x 3 $\mu\text{m}$ y 1 $\mu\text{m}$ x 1 $\mu\text{m}$ , respectivamente. ....	26
Figura 3.6: Espectros FTIR de los GQDots sintetizados a 180 $^{\circ}\text{C}$ (a) y 120 $^{\circ}\text{C}$ (b). ....	27
Figura 3.7: Dispersiones de los GQDots sintetizados, a 0.1 mg/ml. A la izquierda, fotografía bajo luz ambiental. A la derecha, fotografía bajo la radiación de una lámpara fluorescente comercial de luz ultravioleta, con longitud de onda alrededor de 380 nm. ....	28

Figura 3.8: Dispersiones de los GQDots sintetizados a 0.1 mg/ml. A la izquierda, fotografía bajo luz ambiental. A la derecha, fotografía de emisión fluorescente bajo un láser de longitud de onda alrededor de 470 nm. ....	28
Figura 3.9: (a) Espectros de fluorescencia para distintas longitudes de onda de excitación, para la muestra B3. (b) Espectros de fluorescencia normalizados. ....	29
Figura 3.10: Espectros UV-Vis de los GQDots sintetizados con: (a) T = 180 °C, (b) T = 120 °C. ....	29
Figura 3.11: Espectros de fluorescencia de GQDots sintetizados a 180 °C, para distintas longitudes de onda de excitación: (a) 400 nm, (b) 460 nm. ....	30
Figura 3.12: Voltamperograma de distintos GQDots sintetizados con (a) 120 °C y (b) 180 °C. ....	32
Figura 3.13: Imágenes en AFM de (20 μm x 20 μm) de deposiciones de GQDots sobre láminas de HOPG. Sobre cada imagen, el valor de rugosidad en nm. (a) HOPG desnudo, (b) A1, (c) A3, (d) B1 y (e) B3. ....	33
Figura 3.14: (a) Voltamperograma del electrodo de carbón vítreo desnudo, para distintas velocidades de barrido, en V/s. (b) $i_{pa}$ en función de $\sqrt{v}$ , de acuerdo con la ecuación (3). .	34
Figura 3.15: Voltamperogramas de los GQDots: (a) B1, (c) A1 para distintas velocidades de barrido, en V/s. Las subfiguras (b) y (d) muestran $i_{pa}$ en función de $\sqrt{v}$ , de acuerdo con la ecuación (3). ....	34
Figura 3.16: Resultados de espectroscopia para los GQDots sintetizados sin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> . ....	36
Figura 3.17: Resultados de espectroscopia para los GQDots sintetizados a partir de grafeno. ....	38
Figura 3.18: Caracterización espectroscópica del OGr obtenido. (a) Espectro UV-Vis, (b) Espectro FTIR. ....	39
Figura 3.19: Oxidación de grafeno no liofilizado mediante método de Hummers modificado. Fotografía tomada tras 20 minutos de agitación. ....	41
Figura 3.20: Oxidación de grafeno mediante método de Hummers modificado, utilizando grafeno previamente liofilizado. Fotografías tomadas (a) al inicio de la agitación, (b) tras 20 minutos de agitación. ....	42

## LISTA DE TABLAS

Table 2.1: Nomenclatura de GQDots sintetizados. ....	11
Table 3.1: Longitud transversal promedio de los GQDots sintetizados, en nm. Entre paréntesis se indica la muestra correspondiente. ....	24

## LISTA DE ANEXOS

Figura 1: Espectros de fluorescencia de GQDots sintetizados a 180 °C, para distintas longitudes de onda de excitación: (a) 420 nm, (b) 440 nm, (c) 480 nm y (d) 500 nm. ....	52
Figura 2: Espectros de fluorescencia de GQDots sintetizados a 120 °C, para distintas longitudes de onda de excitación: (a) 400 nm, (b) 420 nm, (c) 440 nm, (d) 460 nm, (e) 480 nm y (f) 500 nm. ....	53

## RESUMEN

En las últimas décadas, los nanomateriales derivados del carbono han recibido gran atención debido a sus interesantes propiedades y las diversas aplicaciones en las que se les puede incluir; entre ellas: electrónicas, biológicas, biomédicas, fotovoltaicas y en la modificación de sensores. En particular, los puntos cuánticos de grafeno (GQDots) tienen propiedades llamativas como baja toxicidad, alta biocompatibilidad, emisión fluorescente ajustable, alta estabilidad y gran versatilidad por la abundante presencia de bordes que permiten su funcionalización química. En este sentido, es necesario contar con métodos de síntesis que permitan su obtención de manera controlada, siendo de bajo costo y de bajo impacto ambiental. Así, en este estudio se obtuvieron GQDots funcionalizados con grupos amino mediante una síntesis hidrotermal. La síntesis parte de la obtención de grafeno mediante exfoliación electroquímica de grafito, su posterior oxidación mediante el método de Hummers modificado, para finalmente aplicar el tratamiento hidrotermal a este óxido. Los materiales obtenidos en este proceso fueron caracterizados mediante diferentes técnicas microscópicas y espectroscópicas. Mediante microscopia de fuerza atómica se confirmó la obtención de nanohojas de grafeno de  $6.02 \pm 2.73$  nm de ancho y  $1.04 \pm 0.32$   $\mu$ m de largo. Por su parte, las técnicas espectroscópicas (UV-Vis y FTIR) permitieron comprobar la efectividad del método de Hummers para la oxidación de las nanohojas de grafeno. Luego de aplicar el tratamiento hidrotermal al óxido de grafeno, usando distintos tiempos y distintas temperaturas, se comprobó la formación de GQDots mediante microscopia de fuerza atómica. Mediante espectroscopia FTIR se comprobó la amino funcionalización esperada en los puntos cuánticos. Las propiedades ópticas de estos puntos cuánticos fueron estudiadas mediante espectroscopia UV-Vis y de fluorescencia. Finalmente, los GQDots fueron usados para modificar la superficie de un electrodo de carbón vítreo, estudiando el cambio en la sensibilidad electroquímica de este electrodo usando voltametría cíclica

Palabras clave: Grafeno, Puntos cuánticos de grafeno, Espectroscopia, Fluorescencia.

## ABSTRACT

In the last decades, carbon-derived nanomaterials have received great attention due to their interesting properties and the diverse applications in which they can be included; among them: electronic, biological, biomedical, photovoltaic and sensor modification. In particular, graphene quantum dots (GQDs) have outstanding properties such as low toxicity, high biocompatibility, tunable fluorescent emission, high stability and great versatility due to their abundant edges that allow their chemical functionalization. In this sense, it is necessary to have synthesis methods that allow their production in a controlled manner, being of low cost and low environmental impact. Therefore, in this study GQDs functionalized with amino groups were obtained by means of a hydrothermal synthesis. The synthesis starts by obtaining graphene by electrochemical exfoliation of graphite, its subsequent oxidation by the modified Hummers method, and finally applying the hydrothermal treatment to this oxide. The materials obtained in this process were characterized by different microscopic and spectroscopic techniques. Atomic force microscopy confirmed that graphene nanosheets of  $6.02 \pm 2.73$  nm wide and  $1.04 \pm 0.32$   $\mu\text{m}$  long were obtained. On the other hand, spectroscopic techniques (UV-Vis and FTIR) allowed verifying the effectiveness of Hummers' method for the oxidation of graphene nanosheets. After applying the hydrothermal treatment to the graphene oxide, using different times and temperatures, the formation of GQDs was verified by atomic force microscopy. The expected amino functionalization of the quantum dots was verified by FTIR spectroscopy. The optical properties of these quantum dots were studied by UV-Vis and fluorescence spectroscopy. Finally, the GQDs were used to modify the surface of a glassy carbon electrode, studying the change in the electrochemical sensitivity of this electrode using cyclic voltammetry

Keywords: Graphene, Graphene quantum dots, Spectroscopy, Fluorescence.

## LISTA DE ACRÓNIMOS

**AFM:** Acrónimo del inglés “*Atomic Force Microscope*” (Microscopio de Fuerza Atómica).

**CQDots:** Acrónimo del inglés “*Carbon quantum dots*” (Puntos cuánticos de carbono).

**DI:** Desionizada.

**EEG:** Exfoliación Electroquímica de Grafito.

**FTIR:** Acrónimo del inglés “*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*”. (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier).

**GQDots:** Acrónimo del inglés “*Graphene quantum dots*” (Puntos cuánticos de grafeno).

**HOPG:** Acrónimo del inglés “*Highly oriented pyrolytic graphite*”. (Grafito pirolítico altamente orientado).

**LED:** Acrónimo del inglés “*Light Emitting Diode*” (Diodo emisor de luz).

**LMC:** Laboratorio de Materia Condensada.

**N-GQDots:** Acrónimo del inglés “*Amine functionalized graphene quantum dots*” (Puntos cuánticos de grafeno funcionalizados con grupos amino).

**OG:** Óxido de grafeno.

**OGr:** Óxido de grafeno reducido.

**QCM:** Acrónimo del inglés “*Quartz crystal microbalance*” (Microbalanza de cristal de cuarzo).

**QDots:** Acrónimo del inglés “*Quantum dots*” (Puntos cuánticos).

**UV-Vis:** Ultravioleta-visible.

# 1 INTRODUCCIÓN

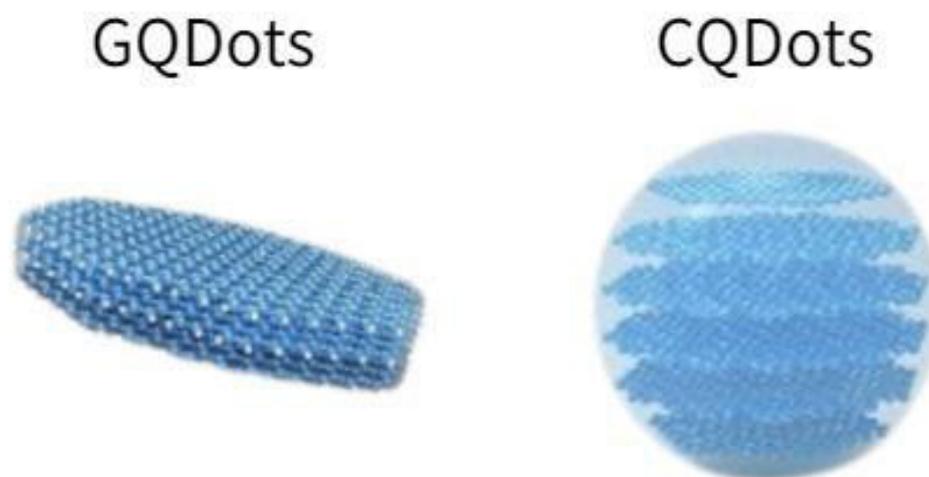
## 1.1 PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la tierra, al cual se lo puede encontrar formando múltiples estructuras, desde carbón amorfo hasta grafito. Esto lo vuelve un material de relevancia científica y tecnológica, sin mencionar que su presencia en la tierra es una de las razones de la prevalencia de la vida.[1] Sin embargo, fue la obtención de los fullerenos, en 1985, la que incentivó la investigación centrada en la síntesis, propiedades y aplicaciones de materiales funcionales basados en carbono.[2] Esto llevó al descubrimiento del grafeno en el año 2004,[3] y desde entonces, la investigación en nanomateriales derivados del carbono ha crecido de manera acelerada. El grafeno, junto a los fullerenos y a los nanotubos de carbono, exhiben excelentes propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas. Particularmente el grafeno, esta monocapa de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  que forma una estructura hexagonal, exhibe notables propiedades electrónicas, térmicas, mecánicas y ópticas debido a su estructura plana y delgada (un átomo de espesor), pero sobre todo, debido a su gran movilidad intrínseca, a su masa efectiva nula y a su banda de energía prohibida igual a cero.[4] Sin embargo, estas características sólo son propias de una monocapa de grafeno ideal, es decir, sin defectos y de área infinita. Cuando las dimensiones del material se restringen a valores finitos, se incrementa el número de capas o se introducen defectos dentro de la estructura, la estructura electrónica del grafeno se modifica, por lo que sus propiedades cambian, especialmente sus propiedades electrónicas.[5-7] Al igual que para otros nanomateriales, estos cambios en las propiedades del grafeno se ven acentuados cuando las tres dimensiones del nanomaterial disminuyen hasta la nanoescala, ya que surgen efectos de confinamiento cuántico donde la banda prohibida del material deja de ser nula. En general, a estos nanomateriales de baja dimensión a lo largo de sus 3 ejes, se los conoce como puntos cuánticos (QDots).[8]

Los QDots tradicionales, también conocidos como nanocristales semiconductores, están compuestos por elementos de los grupos II–VI, II–V, III–V, IV–VI, I–VI, I–III–VI, IV. De todos estos, los más estudiados han sido los materiales del grupo II–VI. Algunos ejemplos de estos QDots son CdS, CdSe y PbS. Estos nanocristales presentan propiedades interesantes; entre ellas: gran sección transversal que aumenta su absorción de luz, alta

estabilidad, gran capacidad de funcionalización química superficial, regulabilidad de portadores de carga y emisión fluorescente ajustable. Estas propiedades los han convertido en una plataforma muy interesante para aplicaciones, sobre todo en la fotocatalisis,[9] nanoelectrónica,[10] y nanofotónica.[11] Además, su emisión fluorescente es altamente dependiente de la temperatura, de manera que estos QDots pueden ser usados en la fabricación de dispositivos de medición de temperatura. Por su biocompatibilidad, estos materiales han sido grandes prospectos en aplicaciones biológicas, como la imagenología in-vivo, y la síntesis de biosensores y biomarcadores fluorescentes.[11-13] Sin embargo, una de las limitaciones más importantes que tienen estos QDots es su alta toxicidad, generada por el desprendimiento de metales pesados desde su estructura. Es así que, en la actualidad, para aplicaciones biológicas y para efectos prácticos y comerciales, los tradicionales QDots formados a partir de elementos de los grupos II–VI tienen limitada aplicabilidad. Por esta razón, en los últimos 10 años, las investigaciones se han centrado en el estudio de composiciones libres de metales pesados. Como una alternativa frente a los problemas que presentan los QDots basados en metales pesados aparecen los QDots basados en carbono, los cuales presentan alta compatibilidad biológica, siendo de menor costo que los obtenidos a partir de los grupos I–VI y I–III–VI y de bajo impacto ambiental.[14, 15]

Entre los QDots basados en carbono destacan los puntos cuánticos de carbono (CQDots) y los puntos cuánticos de grafeno (GQDots). Estos se encuentran en la frontera actual de investigación sobre nanomateriales derivados de carbono, siendo su emisión fluorescente dependiente de la longitud de onda de excitación una de sus propiedades más llamativas.[16] Si bien, tanto los CQDots como los GQDots están formados por pocos átomos de carbono, la diferencia principal entre estos nanomateriales es su estructura morfológica. Los CQdots tienen una estructura casi esférica, como se muestra en la figura 1.1, mientras que los GQDots, debido a su estructura procedente del grafeno, miden menos de 10 nm de grosor y menos de 100 nm de longitud transversal (figura 1.1). Asimismo, los GQDots se diferencian de los CQDots por la hibridación  $sp^2$ , propia de su estructura. Cabe mencionarse que, indiferentemente de estas diferencias morfológicas, a ambos nanomateriales se los considera de dimensionalidad cero (0D).[17]



**Figura 1.1:** Estructura de GQDots y CQDots. Adaptado de la literatura.[20]

Los GQDots no deben ser considerados como grandes moléculas poliaromáticas, pues poseen propiedades más interesantes y complejas. Por ejemplo, estos tienen una emisión fluorescente que se desplaza hacia el azul a medida que el área de la estructura disminuye.[17-19] Debido a esta propiedad, los GQDots se han convertido en un foco de atención para nuevas aplicaciones electrónicas, fotocatalíticas, almacenamiento de energía, creación de sensores y biosensores, y biomedicina.[21, 22] Sin embargo, los GQDots prístinos (o primarios), que tienen una estructura casi perfecta, son raramente útiles, excepto en la creación de dispositivos electrónicos. A su vez, los GQDots prístinos son difíciles de obtener y dispersar, por esta razón son propensos a formar agregados. En este sentido, estos son nanomateriales de poca estabilidad, lo que dificulta su prevalencia y reproducibilidad.[19] Es así como la inclusión de grupos funcionales, especialmente oxigenados, permite la dispersión y estabilización de GQDots en agua.[23] De esta manera, los GQDots funcionalizados con grupos oxigenados son compatibles con métodos de síntesis en medio acuoso.

La inclusión de dopantes y de defectos a la estructura de los GQDots hace más versátiles sus propiedades. Estudios previos han demostrado que la emisión fluorescente intrínseca de los GQDots se puede controlar a través de la inserción de dopantes heteroatómicos en la

estructura, los cuales alteran el ambiente electrónico de los dominios de hibridación  $sp^2$ . [19] Así, la funcionalización química crea una ruta que permite modular la brecha energética en los GQDots. En la actualidad se conoce que la emisión fluorescente de los GQDots se apoya en dos mecanismos: i) la emisión intrínseca de los dominios carbonáceos de hibridación  $sp^2$ , relacionada a la brecha energética, y ii) la formación de fluoróforos moleculares que contribuyen a la emisión fluorescente. Sin embargo, estos mecanismos aún son objeto de estudio. [24] Como consecuencia de la modulación de la brecha energética los GQDots, estos exhiben una emisión fluorescente que puede ser ajustada. Entre los posibles heteroátomos, candidatos para funcionalizar GQDots, el nitrógeno es aquel que aparece de manera natural como dopante de los GQDots debido a que posee un tamaño atómico similar al del carbono. [24] Por ejemplo, al comparar la emisión fluorescente de GQDots prístinos con la emisión procedente de los GQDots que han sido funcionalizados con grupos amino (N-GQDots), esta se desplaza a longitudes de onda mayores. En adición, Pramanik y cols. han demostrado que el uso de nitrógeno como dopante en GQDots puede incrementar su eficiencia de emisión fluorescente. [24, 25]

En particular, los N-GQDots pueden alcanzar emisión fluorescente en un rango amplio de longitudes de onda, desde el ultravioleta lejano hasta el infrarrojo cercano. [26] En este sentido, la amino-funcionalización ha sido probada en diferentes aplicaciones optoelectrónicas. Un ejemplo de esto es el uso de N-GQDots como conversores de color en la generación de diodos emisores de luz (LED); al depositar N-GQDots sobre un chip de LED azul, este emite luz blanca. [19] Por otro lado, los N-GQDots también se han utilizado como material luminiscente para mejorar la capacidad de respuesta de una célula fotoconductor, usada para la detección de radiación UVA. Asimismo, Pramanik y cols. mostraron que con el uso de N-GQDots se alcanza una mejora del 60% en la eficiencia en un fotodetector. [24] En este sentido, la funcionalización de GQDots con grupos amino es una ruta interesante para modular las propiedades optoelectrónicas de este nanomaterial, y así, poder incluirlos en distintas aplicaciones.

Por otro lado, los GQDots gozan de baja toxicidad y buena biocompatibilidad. Además, debido a su bajo costo de síntesis, robusta inercia química y alta dispersabilidad en distintos solventes, estos se vuelven interesantes plataformas a ser exploradas en aplicaciones

biológicas y biomédicas.[26, 17] Cuando estos poseen grupos funcionales apropiados, los GQDots pueden interactuar con estructuras biológicas. Así, Perini y cols. evidenciaron que el uso de GQDots funcionalizados con grupos funcionales oxigenados (como carboxilo e hidroxilo) aumenta la permeabilidad celular en glioblastomas, incrementando la efectividad del tratamiento quimioterapéutico para estos tumores.[8] Por otro lado, Chun y cols. lograron conjugar N-GQDots con moléculas de ADN y anticuerpos, a través de la reticulación entre grupos funcionales carboxilo y amino.[26] Por su parte, Jiang y cols. han demostrado que los N-GQDots pueden funcionar como agentes protectores celulares ante infecciones por micoplasmas. Finalmente, los GQDots son buenos candidatos para biomarcado, para la obtención de bioimágenes *in vitro* e *in vivo*, y para la fabricación de biosensores en diversos ambientes biológicos.[25]

Desde el punto de vista de su estructura electrónica, el plano basal del grafeno está formado por átomos de carbono donde tres electrones tienen hibridación  $sp^2$ , formando enlaces  $\sigma$  con tres átomos vecinos. Estos enlaces son los responsables de la estructura hexagonal del grafeno, sin embargo, el cuarto orbital de cada átomo de carbono se orienta perpendicularmente, formando enlaces  $\pi$  con otros átomos de carbono, pertenecientes a hojas vecinas de grafeno. Así, los electrones casi libres son los responsables de la alta conductividad eléctrica del grafeno.[27] Estas cualidades se traducen en una rápida tasa electrónica y alta adsorción superficial por fuerzas de Van der Waals, lo que en adición a su gran área superficial, ha dado pie a la modificación de electrodos con nanomateriales basados en carbono.[17] En particular, los GQDots, al ser fragmentos de grafeno, heredan las cualidades mencionadas anteriormente, y además, poseen gran área superficial específica, en el orden de  $2600 \text{ m}^2/\text{g}$ . [28] Estas propiedades conllevan a una mejora de la adsorción de biomoléculas y permite la detección de analitos específicos.[17] A pesar de que la conductividad en dirección transversal disminuye por la presencia de defectos y grupos funcionales, diversos estudios han demostrado que los GQDots son capaces de facilitar la transferencia y el transporte de carga en la interfaz con electrolitos y otros nanomateriales.[19] Actualmente, los GQDots se encuentran en la frontera de investigación sobre desarrollo de electrodos electroquímicos, apuntando a mejorar el desempeño analítico de sensores electroquímicos en términos de costos, detección en matrices biológicas complejas, e incluso para la detección de múltiples objetivos de manera simultánea.[17]

## 1.2 ACTUALIDAD EN MÉTODOS DE SÍNTESIS

Desde el punto de vista de la producción de GQDots, su método de síntesis es muy importante dado que del método usado se define su morfología, y por ende, sus propiedades. Así, existen diversos métodos de síntesis que han sido usados para la producción de GQDots en aplicaciones específicas.[29] En general, existen dos grandes metodologías para la síntesis de GQDots. Por un lado, los métodos de “abajo hacia arriba” (denominados *bottom-up*, del inglés) parten de precursores orgánicos que se carbonizan, obteniéndose así los GQDots. Esta carbonización puede darse mediante pirólisis de hidrocarburos policíclicos para su posterior autoensamblado, o mediante la ciclodehidrogenación de precursores de polifenileno. Asimismo, se ha reportado la síntesis de GQDots por esta vía mediante: deposición química en fase de vapor,[30] ablación láser en medio líquido,[29] y tratamientos hidrotermales a través de distintos precursores como pireno y ácido nítrico,[14] glucosa,[31] o ácido cítrico.[32] Por otro lado, los métodos de “arriba hacia abajo” (conocidos como *top-down*, del inglés) involucran la descomposición de materiales grafiticos o grafénicos hasta obtener los GQDots. Esta descomposición puede ser mediante corte químico, síntesis electroquímica o procesamientos solvotermiales.[25] Entre los métodos top-down se ha reportado la obtención de GQDots mediante la técnica hidrotermal [26] y la electrólisis de grafito.[33] Otros métodos *top-down* de síntesis de GQDots involucran el procesamiento de óxido de grafeno (OG) por ultrasonido, por irradiación de microondas en medio ácido o por irradiación con un haz de electrones.[28]

El método de síntesis hidrotermal *top-down* es uno de los más simples y rápidos en la preparación de GQDots. El tamaño de los GQDots puede ser fácilmente ajustado, modificando la temperatura y prolongando el tiempo de reacción. Este método se basa en el corte de materiales formados por carbono en condiciones de alta temperatura y presión. Generalmente, esta técnica precisa de materiales precursores (grafeno) con un alto grado de oxidación, debido a que en una estructura oxidada existen defectos lineales (sucesiones de grupos funcionales epoxi y carbonilo) los cuales facilitan su ruptura.[3] A través de la remoción de estos grupos funcionales oxigenados, la síntesis hidrotermal también permite ajustar el dopaje heteroatómico de los GQDots al cambiar los componentes en la solución precursora.[26] Por ejemplo, se ha reportado la obtención de N-GQDots a través de la adición de úrea, dietilentriamina,[24] tiocarbamida y amonio.[26] Asimismo, la técnica

hidrotermal ha mostrado ser óptima para la síntesis de N-GQDots, debido a que su uso permite obtener material con altos índices de eficiencia de emisión fluorescente.[24]

A pesar de que existen varias formas de síntesis, desafortunadamente aún no existe la diversidad esperada de GQDots disponibles a nivel comercial. Esto ocurre debido a que su síntesis implica procedimientos largos y laboriosos, que muchas veces carecen de reproducibilidad, la posibilidad de aglomeración de los GQDots, o el uso de materiales y métodos que no son ecológicos. Particularmente, en el Ecuador no existen empresas que obtengan y comercialicen directamente nanomateriales, y en concreto, GQDots. Asimismo, a nivel de laboratorio, son escasos los grupos locales de investigación que obtienen en sus instalaciones GQDots para luego usarlos en sus estudios. En el Laboratorio de Materia Condensada (LMC) de la Escuela Politécnica Nacional se tiene amplia experiencia en la obtención de nanohojas de grafeno, así como en la oxidación de este para obtener OG. Es así como, para el LMC aparece de forma natural el interés de obtener GQDots a nivel local. Con este preámbulo, los objetivos propuestos para esta investigación se exponen a continuación:

### **1.3 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

Sintetizar GQDots a partir de la técnica hidrotermal y estudiar sus propiedades morfológicas, químicas y electroquímicas.

#### **Objetivos Específicos**

- Sintetizar GQDots a través de exfoliación de grafito y el procesamiento hidrotermal de grafeno.
- Caracterizar las propiedades morfológicas de los GQDots sintetizados a través de microscopia de fuerza atómica.
- Caracterizar las propiedades químicas de los GQDots sintetizados a través de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopia ultravioleta-visible.
- Caracterizar las propiedades electroquímicas de los GQDots sintetizados a través de voltametría cíclica.

## 2 MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 SÍNTESIS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO

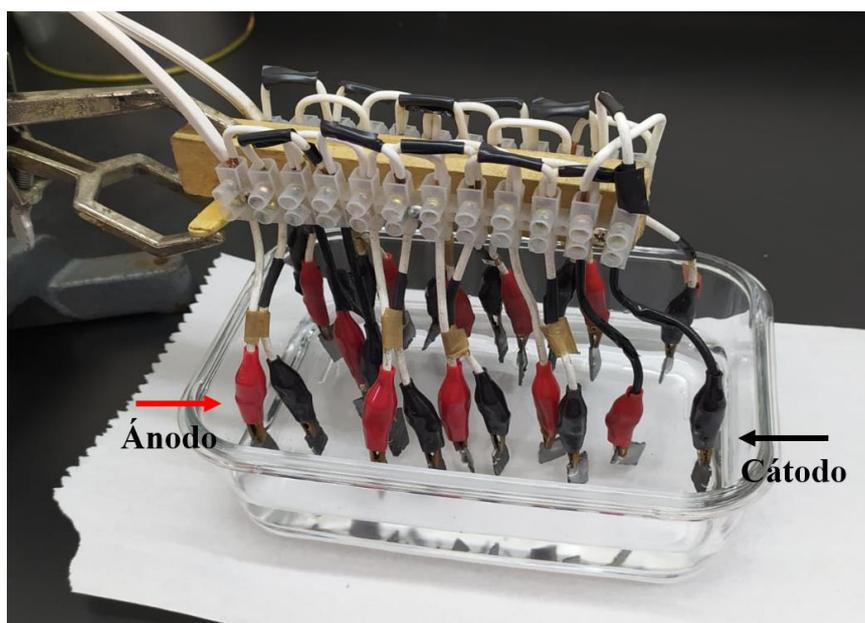
Los GQDots fueron obtenidos mediante el siguiente procedimiento:

1. Obtención de grafeno mediante exfoliación electroquímica de grafito (EEG).
2. Oxidación de grafeno mediante el método de Hummers modificado.
3. Síntesis hidrotermal de los GQDots a partir de OG.

Estos tres pasos se detallan a continuación:

#### 2.1.1 Obtención de grafeno mediante exfoliación electroquímica

Se usó el método de exfoliación electroquímica descrito en la literatura, extendiendo el número de pares de electrodos para producir una mayor cantidad de grafeno.[34] Este método se detalla a continuación. Como material de partida, se utilizaron láminas de grafito (marca Alfa-Aesar de 97% de pureza) de 2 cm de altura, 1 cm de longitud y 1.2 mm de grosor. Estas láminas fueron dispuestas en un arreglo consecutivo de ánodos y cátodos en dos hileras, como se muestra en la figura 2.1.1. Las láminas del arreglo se sumergen en una solución 0.1 M de ácido sulfúrico (marca Sigma-Aldrich, a 98% de concentración) en agua desionizada, DI (resistividad 18,2 MΩ.cm). Inicialmente, se aplica una diferencia de potencial de 2 V por 10 minutos. Luego, se aumenta el voltaje a 10 V, hasta que las láminas del ánodo se exfolian completamente. Durante este proceso el mecanismo de exfoliación es el siguiente: Primero, la hidrólisis en el electrodo produce radicales hidroxilo y radicales oxígeno, luego, estos radicales oxidan la superficie y los bordes de grano del grafito, facilitando así la depolarización y la expansión de las láminas de grafito. Posteriormente, las moléculas de  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{O}$  se intercalan en la estructura de capas planas del grafito. Por la reducción de iones sulfato  $\text{SO}_4^{2-}$  y la auto oxidación del agua, se producen especies gaseosas como  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , entre otras; las cuales también se intercalan entre las capas de grafito, expandiendo aún más el material, llegando a su exfoliación.[35] El grafito exfoliado se recolecta utilizando un filtro de celulosa de 11  $\mu\text{m}$  de tamaño de poro, y se lo lava por filtrado al vacío en un matraz Kitasato hasta que el pH del agua filtrada sea mayor a 6.5.



**Figura 2.1.1:** Arreglo de electrodos de grafito en solución de ácido sulfúrico, usados para la EEG. Los lagartos rojos corresponden a los ánodos y los negros corresponden a los cátodos.

Tras obtener el grafito exfoliado y lavado, este material se redispersa en 200 ml de una solución 40% etanol (marca PanReac AppliChem, 99.8% de pureza) y 60% agua DI. El material dispersado se sonicó por 120 minutos para ayudar a la separación de las capas de grafito expandido. Posteriormente, para separar el grafito no exfoliado del grafeno, el material se centrifuga a 2200 rpm por 30 minutos. Para esto, se usó una centrífuga HERMLE, modelo Z 32 HK. El sobrenadante se recolecta, mientras que el precipitado se redispersa nuevamente en una solución 40% etanol en agua, y se lo sonica por 30 minutos para promover una mayor exfoliación y obtener así más grafeno. De igual manera, se centrifuga la redispersión a 2200 rpm por 30 minutos y se recolecta el sobrenadante. El precipitado (grafito no exfoliado) se descarta. Finalmente, para asegurar la estabilidad del material durante su almacenamiento, se cambió el solvente a etanol puro. Para esto, se centrifuga la dispersión de grafeno por 1 hora a 7500 rpm, se descarta el sobrenadante, que en su totalidad es una mezcla etanol/agua, y se redispersa el precipitado en etanol. Se repite este procedimiento dos veces, con lo que la dispersión queda finalmente en etanol con un mínimo porcentaje de agua.

Previo a su oxidación, el grafeno fue secado mediante liofilización. Para poder liofilizar el material, el grafeno disperso en etanol se centrifuga a 7500 rpm por 1 hora, para desechar el

sobrenadante y redispersar el grafeno en agua DI. El proceso se repitió dos veces para asegurar un porcentaje de etanol menor al 0.5% en la dispersión final. Esta dispersión es congelada y liofilizada. En este trabajo se usó un equipo de liofilización marca Labconco, modelo 4.5L.

### **2.1.2 Oxidación de grafeno mediante método de Hummers modificado**

Para obtener OG a partir de nuestro grafeno se usó el método de Hummers modificado por Costa y cols.[36] Se dispersan 100 mg de grafeno liofilizado en 3.4 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dentro de un vaso de 200 ml. La mezcla se lleva a baño de hielo con agitación vigorosa, para enfriar hasta 2 °C. Luego, se agregan lentamente 0.45 g de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ , marca PanReac, 99% de pureza) en muy pequeñas cantidades. La reacción entre el  $\text{KMnO}_4$  y el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es exotérmica, por tanto, al mezclarlos no debe permitirse que la temperatura se eleve por sobre 5 °C. Luego de haber agregado todo el  $\text{KMnO}_4$ , se debe dejar mezclar los compuestos por 15 minutos a 2 °C, para después retirar la mezcla del baño de hielo, manteniendo la agitación a temperatura ambiente por 4 horas. La mezcla debe tornarse progresivamente de color marrón claro, pues esto indica que se está aumentando el grado de oxidación del grafeno.[37] Finalmente, se lleva la mezcla nuevamente a un baño de hielo hasta alcanzar 2 °C de temperatura y se añaden lentamente 4.6 ml de agua DI, sin permitir que la temperatura sobrepase los 5 °C. Tras 15 minutos de agitación, se añaden 14 ml de agua DI a la solución.

El OG se purifica a través de ciclos de centrifugación a 8500 rpm por 1 hora. Se descarta el sobrenadante y se redispersa el material precipitado en 200 ml de una solución 10% de ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ , marca Emsure, concentración 37%) en agua DI. Posteriormente, se centrifuga nuevamente la dispersión descartando el sobrenadante y redispersando el precipitado en 200 ml de una solución 5% de  $\text{HCl}$  en agua DI. Finalmente, se realizan dos ciclos de centrifugación adicionales, redispersando el precipitado en agua DI.

El agente oxidante en la reacción es el heptaóxido de manganeso ( $(\text{Mn}_2\text{O}_7)^4$ ) y la oxidación puede ser evidenciada durante la reacción por el reflejo de color verde en la solución. El primer paso en la oxidación del grafeno es la intercalación ácida entre las capas de grafeno.

A continuación, el agente oxidante se difunde entre el grafeno, reemplazando a las moléculas ácidas intercalantes o insertándose entre estas. Tras la difusión, el  $(\text{Mn}_2\text{O}_7)^4$  reacciona rápidamente con los átomos cercanos de carbono, creando una estructura oxidada con enlaces perpendiculares al plano del grafeno. Finalmente, tras la adición de agua DI, el OG se forma a partir de la hidrólisis de grupos sulfatos enlazados a la estructura y la modificación de las funcionalizaciones del oxígeno al reaccionar con el agua.[37]

### 2.1.2.1 Obtención de óxido de grafeno reducido

Para obtener óxido de grafeno reducido (OGr), se redispersa el OG en 200 ml de una solución de 10% de HCl en agua DI y se deja reaccionar por 24 horas. El HCl actúa como agente reductor débil, separando paulatinamente los grupos funcionales oxigenados.

### 2.1.3 Síntesis hidrotermal de puntos cuánticos de grafeno

Para la síntesis hidrotermal de GQDots, se mezclaron 6 mg de OG en dispersión acuosa, 10.4 ml de agua DI, 1 ml de solución acuosa de hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , marca Merck, de 25% de concentración) y 9.6 ml de peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , marca La casa de los químicos Laquin CIA. Ltda, concentración 50%). Los reactivos fueron mezclados en un vaso de precipitados de 200 ml, permitiendo que ocurra la reacción exotérmica inicial en condiciones ambientales. Luego de 30 minutos, se introduce la solución precursora en un autoclave de teflón de fondo redondo, de 50 ml de capacidad. Finalmente, se lleva el autoclave a un horno para obtener GQDots. Para el desarrollo de este trabajo, se varió la temperatura y el tiempo de síntesis hidrotermal: se escogieron tiempos de reacción de 40 minutos, 120 minutos, y 420 minutos, y temperaturas de 120 °C y 180 °C. De acuerdo con sus parámetros de síntesis, las muestras se denominan:

**Table 2.1:** Nomenclatura de GQDots sintetizados.

	<b>40 minutos</b>	<b>120 minutos</b>	<b>420 minutos</b>
<b>120 °C</b>	A1	A2	A3
<b>180 °C</b>	B1	B2	B3

Luego de la síntesis hidrotermal, se eliminó el  $\text{NH}_4\text{OH}$  remanente manteniendo la temperatura a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 horas con agitación constante y vigorosa. Posteriormente, la dispersión de GQDots se centrifugó a 8500 rpm por 1 hora, para almacenar el sobrenadante y desechar el precipitado. El precipitado corresponde a láminas de OG cuyas dimensiones laterales no se redujeron sustancialmente durante la síntesis. Finalmente, el sobrenadante (que corresponde a la dispersión de GQDots) fue almacenado en frascos ámbar a  $4\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización descritas a continuación fueron realizadas utilizando los equipos disponibles en el Laboratorio de Materia Condensada del Departamento de Física de la Escuela Politécnica Nacional.

### 2.2.1 Microbalanza de cristal de cuarzo

La microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) es un instrumento que puede medir masa con una precisión de  $10^{-13}$  kg. Esta técnica usa dos electrodos, normalmente láminas de oro o plata depositadas sobre las caras de un resonador de cuarzo. La variación de frecuencia de resonancia en el cristal de cuarzo es proporcional a la masa añadida sobre las superficies externas de los electrodos. Sauerbrey encontró esta relación en 1959, descrita por la siguiente ecuación:

$$\Delta f = -\frac{f_q^2 M_f}{N \rho_q S} = -C_f \cdot m \quad (1)$$

donde:  $f_q$  es la frecuencia fundamental del resonador de cuarzo,  $N$  es la constante específica de frecuencia,  $\rho_q$  es la densidad del cuarzo,  $S$  es la superficie de solapamiento entre los dos electrodos, y  $M_f$  es la masa total depositada.[38] Para el equipo utilizado en este trabajo, el producto de constantes resulta en  $C_f = 56.6\text{ Hz } \mu\text{g}^{-1}\text{ cm}^2$ .

En este trabajo se utilizó una QCM para determinar la masa depositada de una dispersión de concentración desconocida. Se utilizó una QCM200, de marca Stanford Research Systems, con un disco de cuarzo de 5 MHz (AT-cut), con dos electrodos de oro. El área efectiva del

electrodo usado es de  $0.4 \text{ cm}^2$ . Las muestras fueron estudiadas depositando  $2 \mu\text{l}$  de dispersión sobre la zona sensible del electrodo y dejando evaporar el solvente al ambiente.

## **2.2.2 Caracterización Espectroscópica**

### **2.2.2.1 Espectroscopia Ultravioleta Visible**

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) se basa en la absorción de la radiación electromagnética por parte de los materiales en el rango ultravioleta cercano, entre 200 y 400 nanómetros, y visible, entre 400 y 750 nm. Cuando un haz de luz pasa a través de una especie química, esta puede absorber parte de la radiación en ciertos valores de energía, que corresponden a la diferencia entre dos niveles energéticos del compuesto. De esta manera, el haz de luz que atraviesa la muestra pierde intensidad en ciertos valores de frecuencia del espectro ultravioleta-visible. Dado que los niveles energéticos tienen valores distintos para cada especie química, la propiedad de absorción en una muestra permite identificar y cuantificar la concentración de los compuestos existentes en una solución. La concentración de un compuesto está descrita por la Ley de Beer-Lambert.[39]

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (2)$$

donde:  $A$  es la absorbancia,  $c$  es la concentración del soluto,  $l$  es la longitud de camino óptico y  $\varepsilon$  es la absorptividad molar del compuesto. Esta relación lineal entre absorbancia y concentración es válida en cierto rango de concentraciones. Fuera de tal rango, ocurren desviaciones a la ley de Beer-Lambert de origen físico (variaciones de índice de refracción, dispersión de luz, cambios de presión) o químico (cambios en el pH, reacciones competitivas entre iones metálicos, entre otros).[39] En este trabajo se utilizó un equipo de marca Perkin Elmer, modelo UV/Vis Lambda 365, con cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico.

### **2.2.2.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier**

En la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), una muestra es irradiada con un haz infrarrojo. Además, se utiliza un interferómetro, que permite la medición simultánea en un rango amplio de frecuencia. El haz infrarrojo es bifurcado y dirigido a dos espejos: uno de los espejos está fijo, mientras que el otro puede oscilar acortando o alargando

la longitud de camino óptico. De esta manera, la señal resultante es un interferograma, que es transformado a un espectro de frecuencias mediante la transformada de Fourier.[40] Parte de la radiación es absorbida dependiendo de la variación en el momento dipolar de las moléculas de la muestra, lo que corresponde a sus niveles energéticos vibracionales. Dado que cada compuesto produce un espectro de absorción único, la radiación que se transmite a través de la muestra constituye una huella digital de la misma. Por ello, la espectroscopia FTIR es una herramienta ventajosa que permite identificar las especies químicas (enlaces químicos) presentes en una muestra.[41]

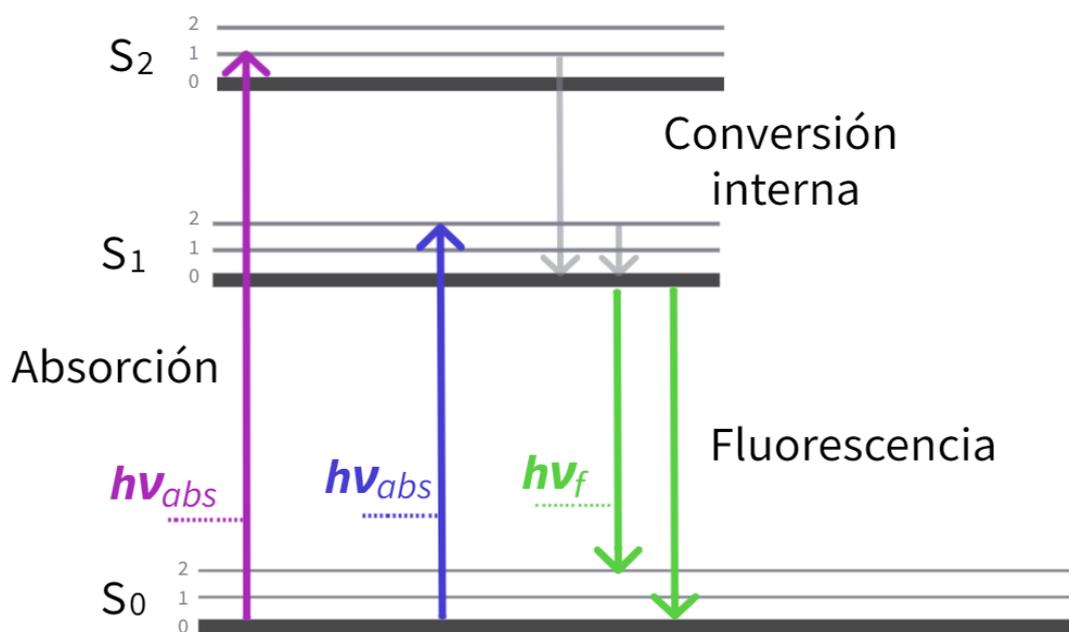
Para la preparación de las muestras, se mezcló 150  $\mu\text{g}$  de material con 2 gramos de KCl y se dejó secar la mezcla para eliminar restos de los solventes. Para este secado, se calentó la mezcla a 120  $^{\circ}\text{C}$  por 4 horas. Posteriormente, se pulverizó el material con un matraz de ágata y luego se depositó el polvo en un disco de 3 mm de diámetro. Finalmente, se formó una pastilla comprimiendo el disco en una prensa mecánica. En este trabajo se usó un equipo marca JASCO modelo FT/IR-4700.

### **2.2.2.3 Espectroscopia de fluorescencia**

La luminiscencia es el fenómeno en el que una sustancia emite luz a partir de estados electrónicos excitados. Esta se divide en dos categorías: fosforescencia y fluorescencia, en función del tipo de estado excitado desde el cual se da la transición energética. En la fluorescencia el electrón excitado se encuentra en un estado singlete; por tanto, está acoplado al segundo electrón del estado base por oposición de espines. Además, la vida media de los compuestos fluorescentes es inferior a 1 nanosegundo, con tasas de emisión comúnmente en el orden de  $10^8 \text{ s}^{-1}$ , a diferencia del fenómeno fosforescente que ocurre en escalas temporales mayores.[42] El mecanismo por el cual ocurre la absorción y emisión de la luz se representa a través del diagrama de Jablonski, como se muestra en la figura 2.2.

Dado que la diferencia de energía entre el estado base y el primer estado excitado singlete es grande, la energía térmica no es suficiente para aumentar la población de los estados electrónicos excitados. Por esta razón, se utilizan fotones de mayor energía para inducir la fluorescencia y no el calor. Tras la absorción de luz, el fluoróforo se excita a uno de los

estados excitados, comúnmente  $S_1$  y  $S_2$ ; sin embargo, las moléculas tienden a decaer rápidamente del estado  $S_2$  al estado  $S_1$ . Este proceso se denomina conversión interna y es la razón por la cual la fluorescencia ocurre mayormente desde el primer estado excitado,  $S_1$ . En el caso de nanoestructuras, los estados electrónicos están cuantizados. En particular, debido al confinamiento espacial, las propiedades ópticas de los QDots son similares a las de una partícula en un pozo de potencial. La absorción de luz crea un par electrón-hueco, que posteriormente puede recombinarse e irradiar luz.[42]



**Figura 2.2:** Diagrama de Jablonski

El espectro de emisión fluorescente varía según la estructura química del fluoróforo y del solvente en el que este está disuelto. Generalmente, la emisión fluorescente y el rendimiento cuántico de emisión son independientes de la longitud de onda de excitación, conocido como Ley de Kasha.[42] Además, típicamente la emisión ocurre a energías menores que la energía de la radiación recibida, es decir, a mayor longitud de onda. Sin embargo, existen fluoróforos en los que coexisten dos estados de excitación, en los que se dan distintos espectros de absorción y emisión. A diferencia de otros fluoróforos, en QDots puede darse la absorción en todas las longitudes de onda menores a la longitud de onda umbral de absorción. De esta manera, una fuente de luz a una longitud de onda específica puede excitar un grupo de QDots de distintos tamaños.[42]

En este trabajo se utilizó un espectrómetro de fluorescencia Cytation5 multi-mode detection system, marca BioTek, facilitado por la Universidad UTE. Se utilizaron dispersiones de GQDots de 0.1 mg/ml de concentración. Los datos fueron procesados mediante el software OriginPro 8.[43]

### 2.2.3 Caracterización Electroquímica

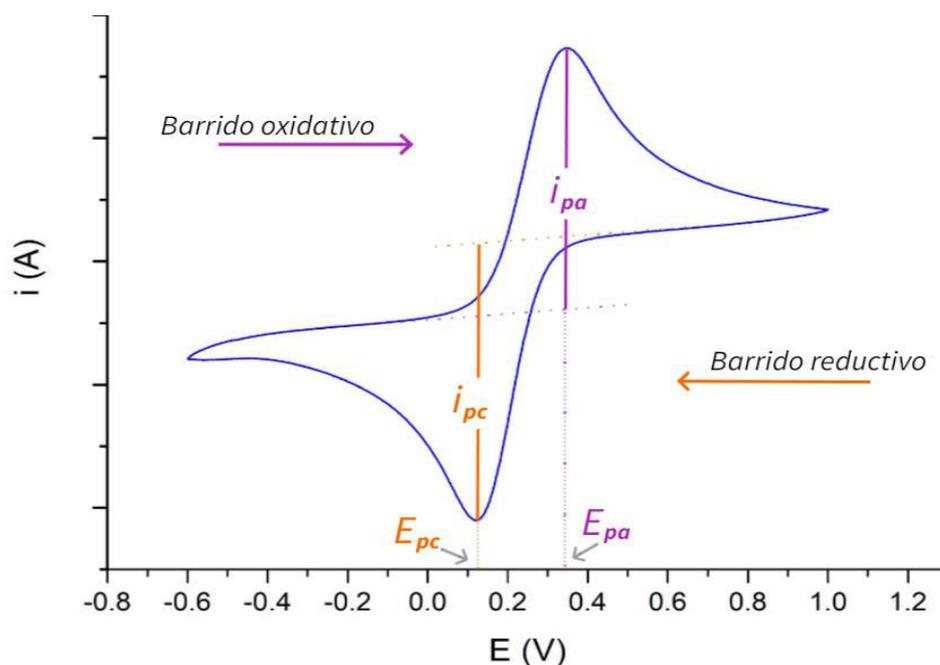
La caracterización electroquímica se realizó mediante voltametría cíclica. Esta es una técnica electroquímica utilizada para investigar la oxidación y reducción de especies moleculares, además de estudiar reacciones químicas iniciadas por transferencias electrónicas. En voltametría cíclica, un electrón se transfiere del agente reductor a una especie química particular. Dado que el orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO, por sus siglas en inglés) de la especie química ionizada está a un nivel energético menor que el electrón en el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO, por sus siglas en inglés) del agente reductor, esta transferencia es termodinámicamente favorable y la diferencia en niveles de energía es lo que impulsa la reacción. Por otro lado, se dispone de electrodos que, a través del voltaje que se aplica entre éstos, modulan la energía de los electrones disponibles. De esta manera, al cambiar la polaridad del voltaje aplicado, se invierte la dirección de flujo de electrones, alternando entre la oxidación y la reducción de la especie química. En conclusión, la virtud de la voltametría cíclica yace en controlar la fuerza de empuje en una reacción química, obteniendo información sobre parámetros termodinámicos y cinéticos de la reacción.[44]

El resultado de una voltametría cíclica es un diagrama denominado voltamperograma, como se muestra en la figura 2.3. En este se muestra la variación en la corriente del electrodo en función del voltaje aplicado, variando entre valores positivos y negativos de manera iterativa. Dentro de la figura,  $i_{pc}$  es el pico de corriente catódica, mientras que  $i_{pa}$  es el pico de corriente anódica. Sus proyecciones con el eje del potencial muestran el potencial del pico catódico ( $E_{pc}$ ) y del pico anódico ( $E_{pa}$ ), respectivamente; la distancia entre estos se denomina separación de pico a pico ( $\Delta E_p$ ).[45] La rapidez con la que se varía el voltaje aplicado se denomina velocidad de barrido. A mayor velocidad de barrido, disminuye la capa de difusión

alrededor del electrodo, y por tanto se observan corrientes más altas. La velocidad de barrido se relaciona con el pico de corriente a través de la ecuación de Randles-Sevcik:

$$i_p = 0.446nFAC^0\left(\frac{nFvD_o}{RT}\right)^{1/2} \quad (3)$$

donde:  $D_o$  es el coeficiente de difusión del analito [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ],  $C^0$  es la concentración nominal del analito [ $\text{mol cm}^{-3}$ ],  $F$  es la constante de Faraday,  $R$  es la constante universal de los gases,  $n$  es el número de electrones transferidos por reacción redox,  $T$  es la temperatura,  $A$  es el área de exposición del electrodo [ $\text{cm}^2$ ], y  $v$  es la velocidad de barrido [ $\text{V s}^{-1}$ ]. Así, la raíz cuadrada de la velocidad de barrido se relaciona linealmente con el pico máximo de corriente. Comúnmente, los analitos pueden adsorberse a la superficie del electrodo, de manera que, el cálculo del coeficiente de difusión permite conocer si el analito se mantiene homogéneo en la solución.[44]



**Figura 2.3:** Esquema de un voltamperograma. Los valores asociados a la oxidación se denotan con el carácter *a*, mientras que los asociados a la reducción se denotan con el carácter *c*.

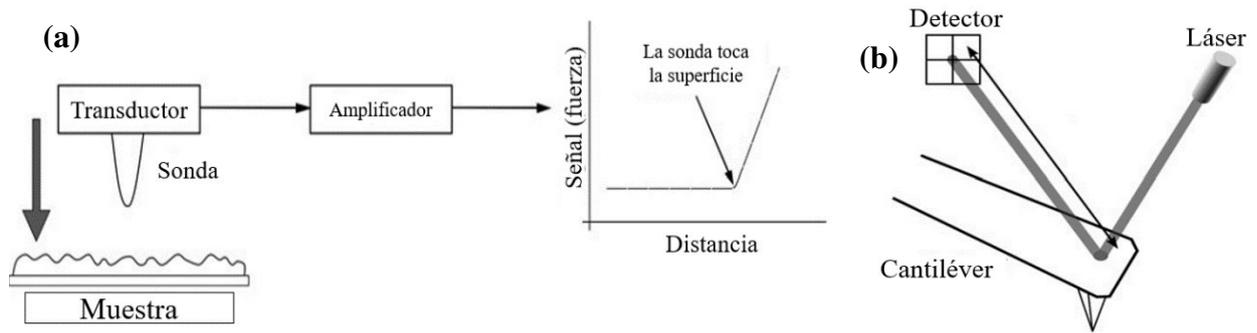
En este trabajo se utilizó un potenciostato de marca Autolab, modelo PGSTAT302N. Los datos fueron obtenidos y procesados a través del software Nova 2.1. En el estudio de GQDots, se utilizó un electrodo de carbón vítreo de 2 mm de diámetro como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un electrodo de platino

como contraelectrodo. La ventana de voltaje de trabajo fue de -0.6 V a 1 V, debido a que fuera de este rango la hidrólisis altera el medio. El dopaje en la superficie del electrodo de trabajo se realizó depositando 1  $\mu\text{g}$  de GQDots. Como analito, se utilizó una solución de ferrocianuro de potasio 10 mM y KCl 0.1 M. El arreglo de electrodos se mantuvo aislado de la luz solar para evitar la degradación del analito.

#### **2.2.4 Caracterización Morfológica**

La microscopia de fuerza atómica es una técnica que permite caracterizar la morfología de la superficie de una estructura con gran precisión y resolución. El rango de tamaños que puede captar un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) puede variar de entre 5 nm, captando decenas de átomos, o más de 100  $\mu\text{m}$ , observando varias células a la vez. Desde su invención en el año 1980 ha sido ampliamente utilizado en diversos campos de la ciencia, como la química, física, biología y medicina.[46]

El funcionamiento de un AFM difiere de los microscopios ópticos, pues este interactúa físicamente con la superficie de la estructura a través de una punta, creando un mapa topográfico de la superficie de la muestra. Como se muestra en la figura 2.4, el AFM tiene tres componentes instrumentales principales: el transductor piezoeléctrico, el transductor de fuerza y el controlador de retroalimentación. El primero mueve la punta sobre la superficie de la muestra. Cuando se aplica un potencial eléctrico a través del transductor piezoeléctrico, éste cambia su geometría en función de la magnitud del voltaje aplicado. Por su parte, el transductor de fuerza detecta la fuerza ejercida entre la punta y la superficie. Cuando la punta entra en contacto con la superficie, el voltaje de salida del transductor aumenta y el controlador de retroalimentación redirige la señal de regreso hacia el piezoeléctrico, para mantener una fuerza de interacción fija entre la punta y la superficie de la muestra. Usualmente, el desplazamiento del cantiléver se registra midiendo el reflejo de un haz láser incidente sobre la superficie del cantiléver. De esta manera, el instrumento tiene una precisión de décimas de nanómetros. En resumen, si la sonda registra un aumento en la fuerza de interacción, el control de retroalimentación aleja a la punta de la superficie, y viceversa.[46, 47]



**Figura 2.4:** Aspectos instrumentales del microscopio de fuerza atómica. Adaptado de la referencia.[46]

El AFM tiene distintos modos de operación estáticos y dinámicos. El modo estático se denomina también modo de contacto, y se basa en mantener una fuerza constante entre la sonda y la superficie de la muestra. En contraste, los modos dinámicos se caracterizan por la oscilación del cantiléver sobre la muestra, manteniendo cierta amplitud y frecuencia de oscilación. Entre los modos dinámicos se encuentra el modo de no contacto y el modo de contacto intermitente (o modo *tapping*, del inglés). En el modo *tapping* se utiliza una amplitud de oscilación nominal, que se modifica por las fuerzas de interacción entre la punta y la muestra. A su vez, el control de realimentación ajusta la altura de la punta para mantener la amplitud de oscilación nominal. De esta manera, esta modificación en altura es la que permite crear la imagen topográfica.[47] Es así como, en el modo de contacto intermitente se pueden visualizar imágenes de contraste de fase, donde la fase de vibración del cantiléver se compara con la fase de una función sinusoidal de referencia, de la siguiente manera:

$$\phi_{medida} = 90^\circ \cdot \sin(\phi_{seno} - \phi_{referencia}) \quad (4)$$

donde  $\phi_{referencia}$  es un valor que puede ser ajustado por el usuario. En el barrido, la fase de vibración del cantiléver cambia debido a la interacción entre la punta y la muestra. En este sentido, el modo de operación de contraste de fase es útil para detectar cambios en la variación de fase, debido a la presencia de materiales de distinta naturaleza en la superficie de la muestra.[46]

En este trabajo se utilizó un AFM marca Nanosurf, modelo NaioAFM, para caracterizar la morfología de: i) El grafeno obtenido mediante exfoliación electroquímica, previo a su

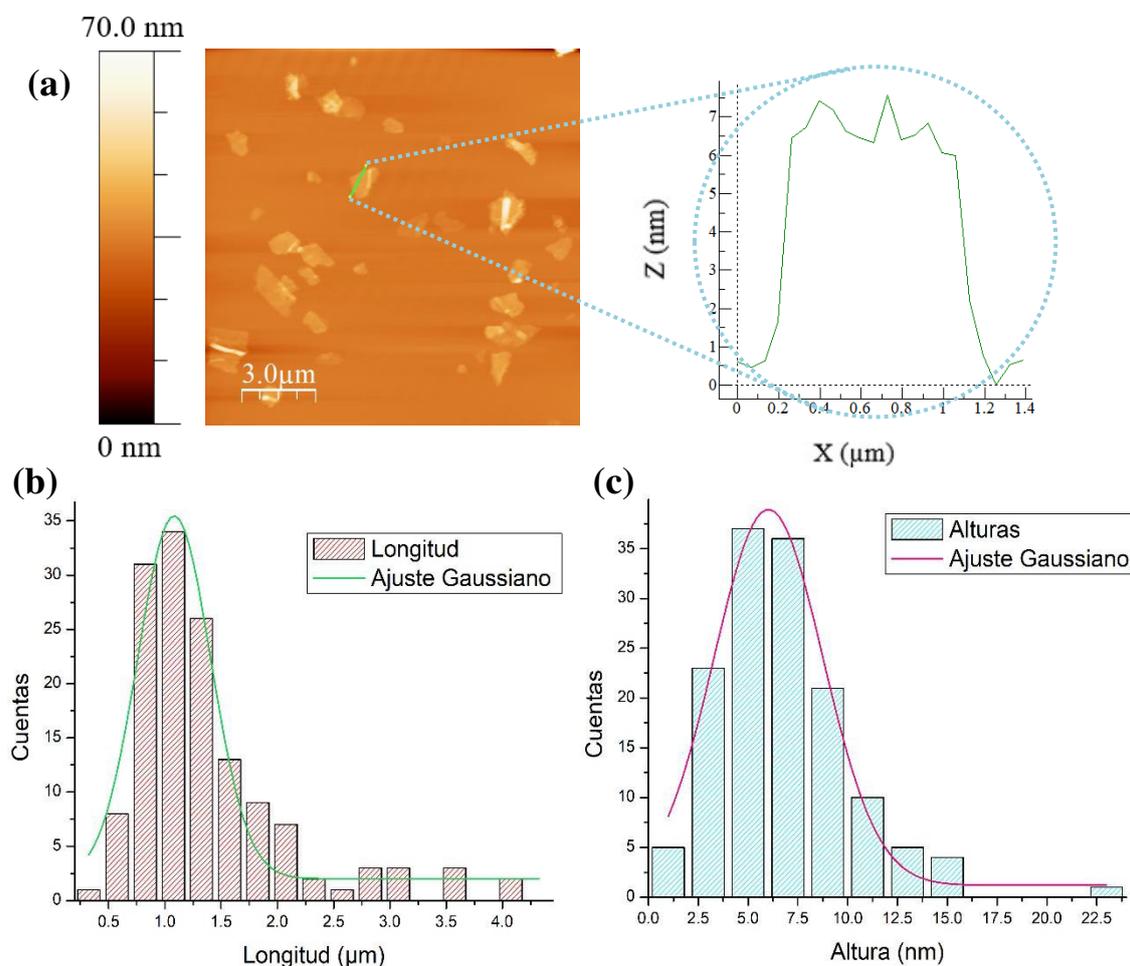
oxidación por el método de Hummers ii) Los GQDots obtenidos y iii) Las películas depositadas para modificar los electrodos usados en voltametría cíclica. Se trabajó en el modo de contacto intermitente usando un cantiléver Tap190Al-G de 190 kHz de frecuencia de resonancia y 48 N/m de constante elástica. Las imágenes obtenidas fueron estudiadas mediante el software WSxM 5.0.[48]

Para el análisis de las nanohojas de grafeno, las muestras fueron preparadas de la siguiente manera. Se depositaron tres capas de grafeno mediante spray-coating sobre mica previamente exfoliada (1cm x 1cm). Para esto, se usó una dispersión 0.08 mg/ml. La deposición se realizó sobre una plancha calefactora a 80 °C para permitir el secado rápido de la muestra. Por otro lado, para el estudio de las muestras de GQDots, se depositó 1 µl de una dispersión 0.01 mg/ml en una mica previamente exfoliada y se permitió que la lámina se seque a temperatura ambiente. Para el análisis de rugosidad de las superficies depositadas en electrodos usados en los ensayos de voltametría cíclica, se depositó 1 µg de GQDots en dispersión acuosa sobre en una lámina de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) y se dejó evaporar el solvente a temperatura ambiente.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

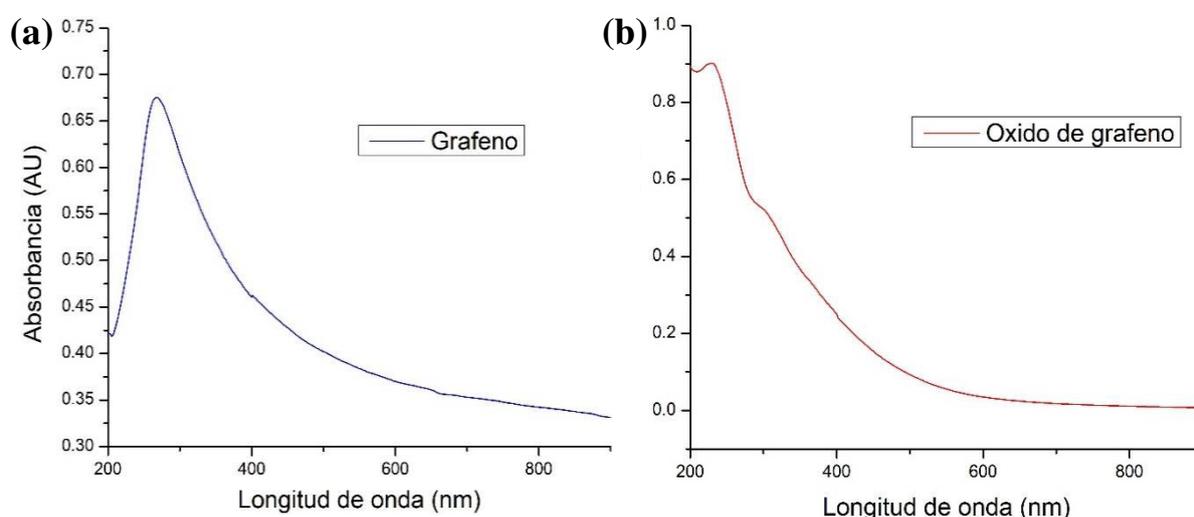
#### 3.1 DE GRAFENO A PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO

Como se indicó anteriormente, los GQDots estudiados en este trabajo fueron obtenidos a partir de grafeno obtenido mediante EEG, de la manera descrita en el apartado [2.1.1](#). El grafeno obtenido fue caracterizado previo a su uso. En primer lugar, se estudió la morfología de las nanohojas de grafeno mediante un AFM. Se analizaron varias zonas de la muestra y se prepararon distintas muestras. Así, se estudió un total de 143 nanohojas de grafeno para realizar un estudio estadístico de sus propiedades morfológicas. La figura 3.1a muestra una imagen representativa de las imágenes adquiridas y el corte transversal de una nanohoja.



**Figura 3.1:** (a) Imagen representativa de 10 μm x 10 μm de muestra de grafeno, tomada en AFM. A la derecha se observa el perfil transversal de una de las hojas estudiadas. (b) Distribución de longitudes y (c) distribución de alturas de las nanohojas de grafeno.

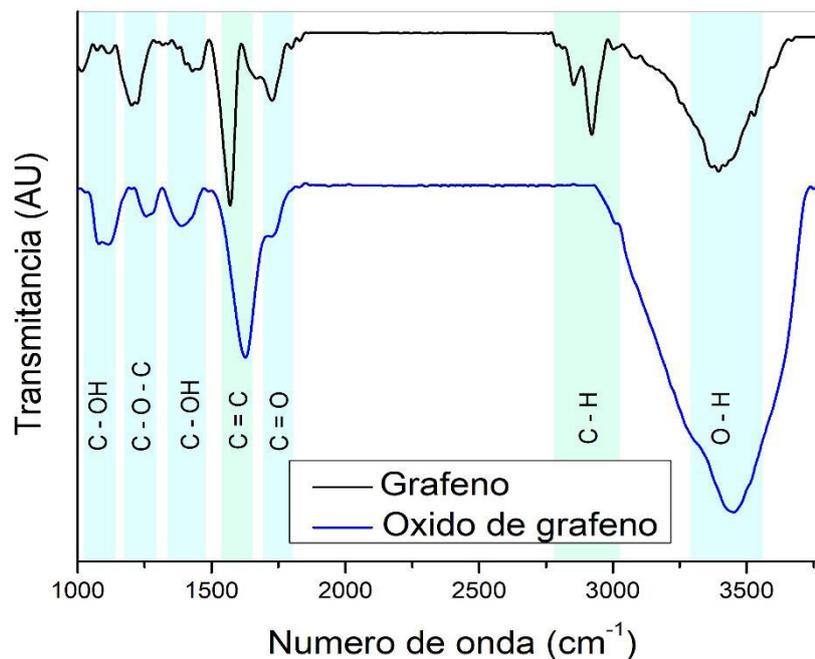
Los histogramas y sus respectivos ajustes gaussianos muestran que las nanohojas obtenidas presentan una longitud promedio de  $1.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$ , y un espesor promedio de  $6.0 \pm 2.7 \text{ nm}$ . Este análisis morfológico muestra que el material obtenido por EEG corresponde a nanohojas de grafeno multicapa de distintos espesores. Posteriormente, las nanohojas de grafeno fueron oxidadas para producir OG mediante el método de Hummers modificado, tal como se indica en el apartado [2.1.2](#). Para confirmar esta oxidación, se realizó un estudio mediante espectroscopias UV-Vis y FTIR. La figura 3.2 muestra los espectros UV-Vis de las nanohojas antes y después de la oxidación



**Figura 3.2:** Espectro de absorción UV-Vis de: (a) Grafeno sintetizado por EEG. El grafeno se dispersó en etanol. (b) OG dispersado en agua.

En la figura 3.2a, correspondiente al espectro UV-Vis de la dispersión de nanohojas de grafeno, se observa una banda de absorción centrada a 268 nm, característica de la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del enlace aromático  $\text{C} = \text{C}$ . [49] En el caso del material tratado con el método de Hummers (figura 3.2b), la banda de absorción se centra en 228 nm, la cual coincide con la transición plasmónica entre los orbitales  $\pi \rightarrow \pi^*$ , encontrada en el óxido de grafeno. [50] Esta absorción depende de dos efectos: por un lado, la absorción por parte de dominios de hibridación  $\text{sp}^2$  a escala nanométrica, y por otra parte, el enlazamiento de unidades cromóforas, como los enlaces  $\text{C} = \text{O}$ ,  $\text{C} - \text{O}$  y  $\text{C} = \text{C}$ . [50] Asimismo, el espectro del material después de haber sido tratado muestra un hombro a 301 nm aproximadamente. Este hombro se atribuye a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  del enlace  $\text{C} = \text{O}$ , propio del OG. [49, 51] Estos resultados

confirman que al aplicar el método de Hummers modificado al grafeno obtenido mediante EEG se obtiene OG.



**Figura 3.3:** Espectro FTIR de grafeno y OG.

Por su parte, la espectroscopia FTIR fue de utilidad para la identificación de grupos funcionales presentes en las muestras de grafeno y OG. La figura 3.3 muestra los espectros FTIR de las nanofojas de grafeno, antes y después de su oxidación. El espectro del grafeno presenta un pico a  $1569 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace aromático  $\text{C} = \text{C}$ , característico del grafeno. Asimismo, presenta un doblete a  $2854 \text{ cm}^{-1}$  y  $2921 \text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las deformaciones simétrica y asimétrica del enlace  $\text{C} - \text{H}$ . [52] Se encuentra un pico de baja intensidad a  $1220 \text{ cm}^{-1}$  originado por el enlace  $\text{C} - \text{O} - \text{C}$ , característico del grupo hidroxilo, con aportes del enlace  $\text{C} - \text{O}$  perteneciente a los grupos epoxi. [36, 52] Se encuentra un pico a  $1726 \text{ cm}^{-1}$ , originado por el estiramiento del enlace  $\text{C} = \text{O}$ , ligado al radical carbonil y a la presencia de ácido carboxílico. [36, 53] Estos últimos picos evidencian que la estructura del grafeno sintetizado por EEG presenta grupos funcionales oxigenados, indicando una ligera oxidación del grafeno, producto del proceso de exfoliación electroquímica. [52] Finalmente, se encuentra un pico pronunciado a  $3396 \text{ cm}^{-1}$  originado por el enlace  $\text{O} - \text{H}$ , asociado en gran parte al agua proveniente del vapor de agua ambiental presente en la pastilla usada. [54] Por otro lado, el espectro FTIR del OG sintetizado muestra un pico de absorción a  $1626 \text{ cm}^{-1}$ , propio del enlace  $\text{C} = \text{C}$ , contenido en los grupos aromáticos. [26] En comparación al

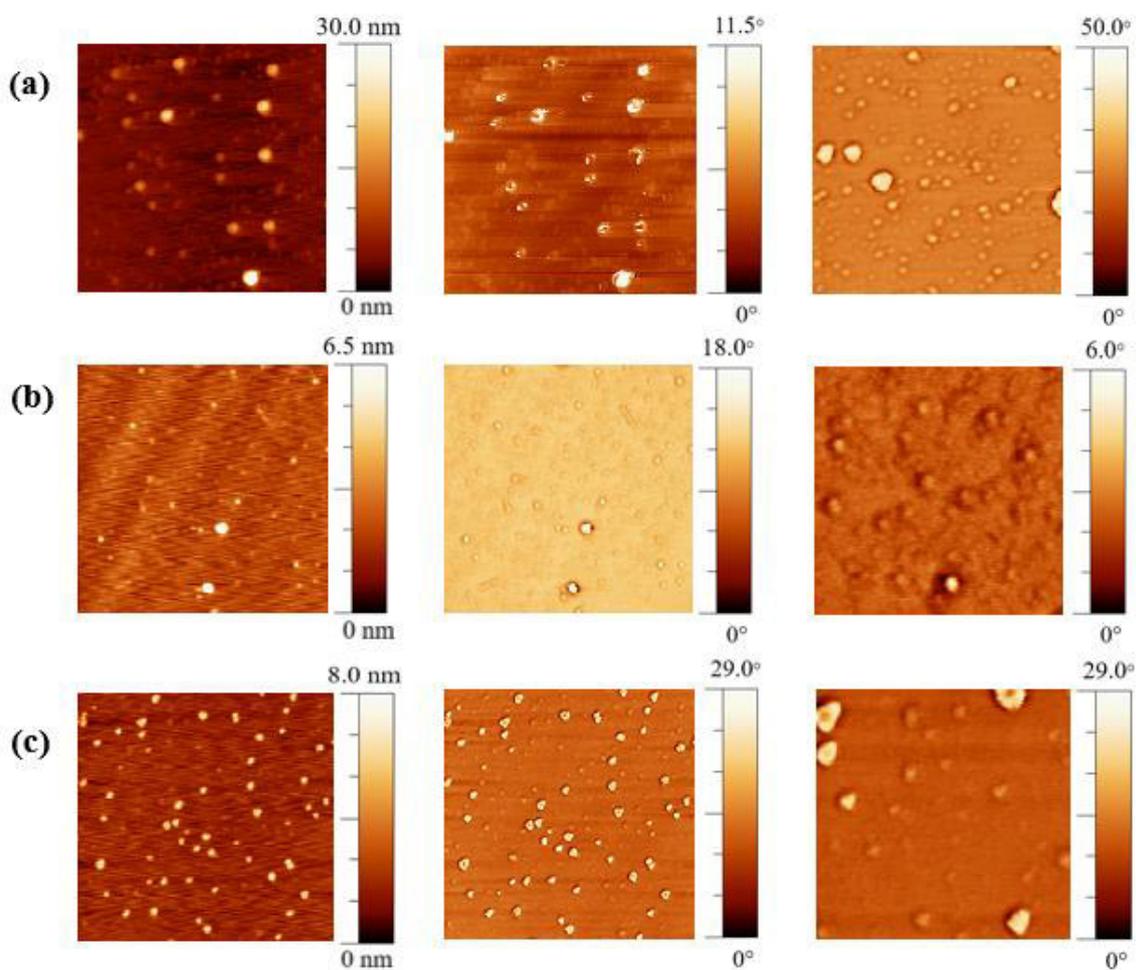
espectro FTIR encontrado para el grafeno, se observa un aumento de intensidad en el pico de absorción centrado a  $3450\text{ cm}^{-1}$ , debido a la oscilación del enlace O – H.[36] Asimismo, el espectro muestra el apareamiento de un pico prominente a  $1078\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace C – OH, presente en grupos funcionales alcoxi;[36, 52] así como un pico amplio a  $1388\text{ cm}^{-1}$  relacionado al enlace C – OH, presente en el ácido carboxílico.[54] Asimismo, el ácido carboxílico también es evidenciado por la presencia del pico a  $1727\text{ cm}^{-1}$  asociado al enlace C = O.[36, 53] Estas diferencias permiten corroborar la presencia de grupos funcionales oxigenados (propios del OG) en las nanoestructuras.[36] Es así como la caracterización mediante espectroscopias UV-Vis y FTIR muestran que el grafeno ha sido exitosamente oxidado mediante el método de Hummers modificado.

El OG fue usado como precursor en la síntesis hidrotérmal de GQDots usando diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento, resultando en los puntos cuánticos denominados A1, A2, A3, B1, B2 y B3, tal como se indica en el apartado [2.1.3](#). La morfología de estos GQDots se caracterizó mediante un AFM. En la figura 3.4 se observan las imágenes topográficas y de contraste de fase de los GQDots sintetizados a  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para los tres tiempos de síntesis se observa que la distribución de tamaños no es homogénea; se tienen puntos cuánticos de  $36.7\text{ nm}$  a  $96.2\text{ nm}$  para la muestra A1, de  $40.1\text{ nm}$  a  $60.5\text{ nm}$  para A2, y de  $31.1\text{ nm}$  hasta  $66.2\text{ nm}$  para A3. Asimismo, en la figura 3.5 se observan las imágenes topográficas y de contraste de fase de los GQDots sintetizados a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Para este caso, se observan muestras más homogéneas, y en general, GQDots de menor diámetro. Así, para a muestra B1 se tienen GQDots de  $45.7\text{ nm}$  a  $60.7\text{ nm}$ , para B2 de  $39.9\text{ nm}$  a  $58.3\text{ nm}$ , y para B3 de  $35.2\text{ nm}$  a  $49.4\text{ nm}$ . Para realizar un análisis más detallado, a través de la imagen de contraste de fase de  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ , se obtuvo la longitud transversal de 10 GQDots de cada muestra y se obtuvo su promedio. Estos promedios se muestran en la tabla 3.1.

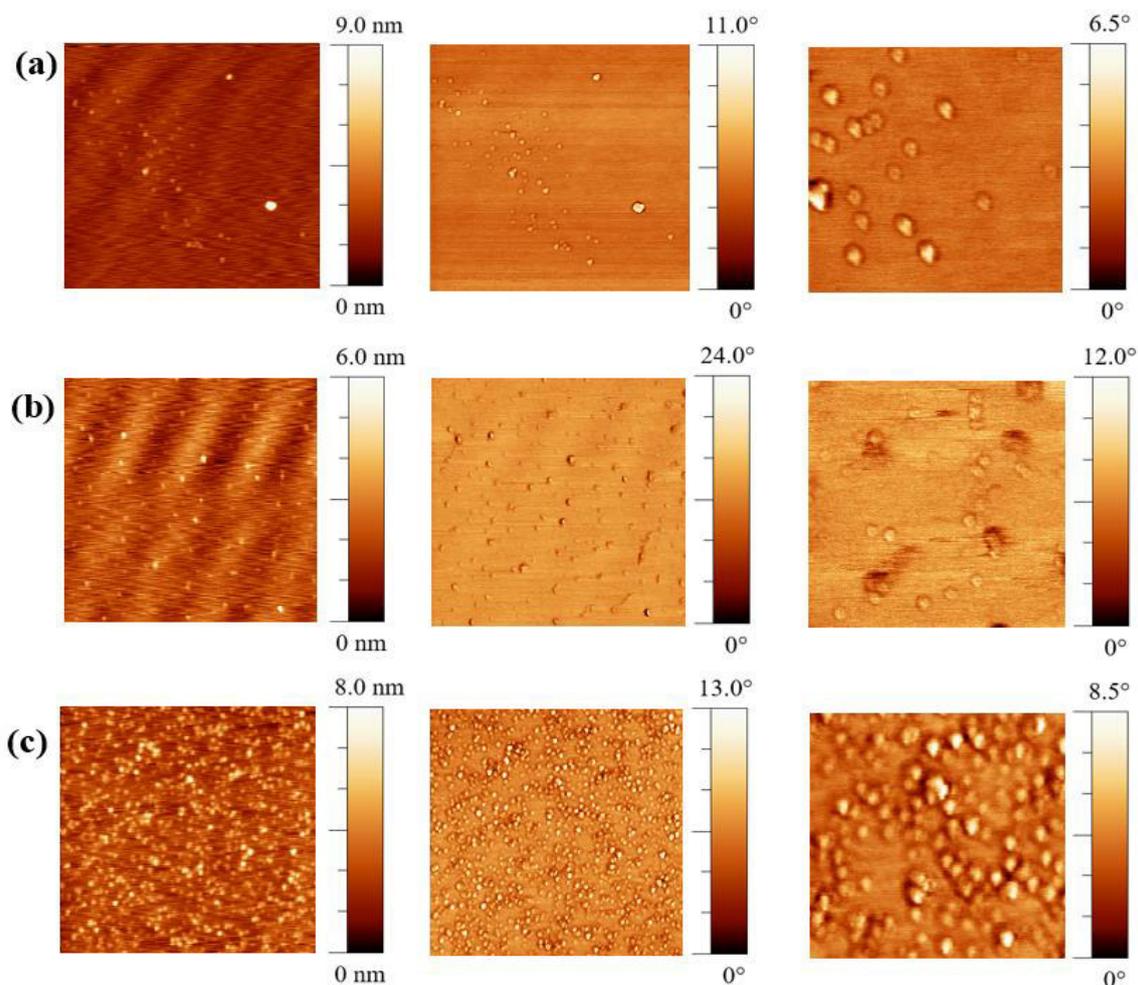
**Table 3.1:** Longitud transversal promedio de los GQDots sintetizados, en nm. Entre paréntesis se indica la muestra correspondiente.

Tiempo (mins)\Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	A: $120^{\circ}\text{C}$	B: $180^{\circ}\text{C}$
<b>40 minutos</b>	$52.9 \pm 20.3$ (A1)	$54.7 \pm 4.5$ (B1)
<b>120 minutos</b>	$49.2 \pm 6.9$ (A2)	$46.3 \pm 7.7$ (B2)
<b>420 minutos</b>	$45.0 \pm 9.5$ (A3)	$41.8 \pm 4.3$ (B3)

Las longitudes de los GQDots, resumidas en la tabla 3.1, muestran que a mayor tiempo de tratamiento hidrotérmal el tamaño de los GQDots se reduce. Esto es consistente, considerando que los GQDots se forman a medida que el OG se corta durante el proceso hidrotérmal.[26] Asimismo, se puede notar que a mayor temperatura y mayor tiempo de reacción se tienen puntos cuánticos más homogéneos. Además, los GQDots B son más pequeños que los GQDots A, por lo que este proceso de corte es más eficiente a  $180^\circ$ .



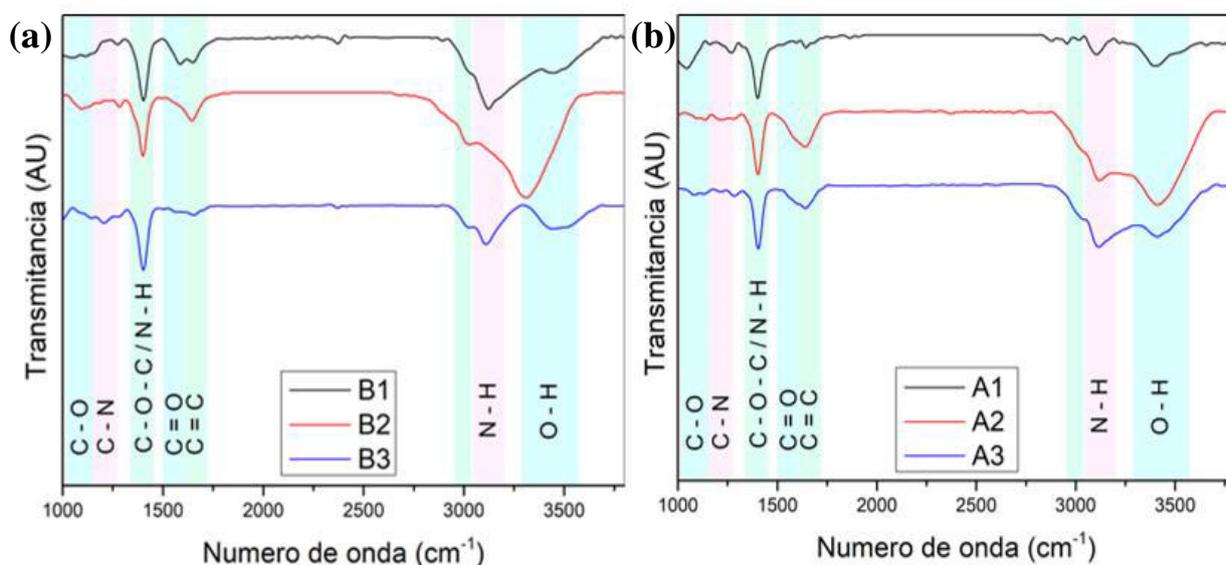
**Figura 3.4:** Imágenes mediante AFM de GQDots (a) A1, (b) A2, (c) A3. La columna izquierda corresponde a imágenes topográficas de  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ . Las columnas central y derecha son imágenes de contraste de fase, de  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$  y  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ , respectivamente.



**Figura 3.5:** Imágenes mediante AFM de GQDots (a) B1, (b) B2, (c) B3. La columna izquierda corresponde a imágenes topográficas de  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$ . Las columnas central y derecha son imágenes de contraste de fase, de  $3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$  y  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ , respectivamente.

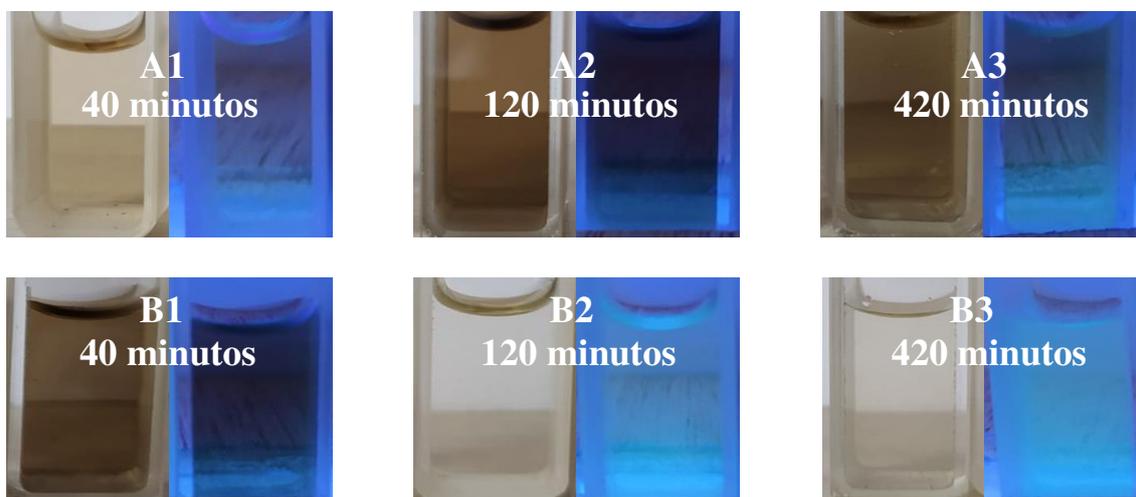
El uso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  en la síntesis hidrotérmica debe conducir a la formación de N-GQDots.[26] Para confirmar esto, se usó espectroscopia FTIR. La figura 3.6a muestra los espectros FTIR para los puntos cuánticos sintetizados utilizando  $180\text{ }^\circ\text{C}$ , mientras que la figura 3.6b muestra los espectros FTIR para los puntos cuánticos sintetizados utilizando  $120\text{ }^\circ\text{C}$ . Los espectros muestran un pico a  $1651\text{ cm}^{-1}$ , el cual se debe a la deformación del enlace  $\text{C}=\text{C}$  presente en los grupos aromáticos del plano basal de los GQDots y a la presencia de grupos alqueno.[32] En este sentido, la variación de intensidad en este pico de absorción para distintas muestras está asociada a la reducción de tamaño de los dominios de hibridación  $\text{sp}^2$ , así como la presencia de grupos funcionales alqueno en función de los parámetros de síntesis. Los GQDots sintetizados exhiben picos menos intensos entre  $1040\text{ cm}^{-1}$  y  $1115\text{ cm}^{-1}$ , asociados

al enlace C – O, propio de los grupos éster, y un pico amplio entre de  $3444\text{ cm}^{-1}$  y  $3306\text{ cm}^{-1}$  originado por la deformación del enlace O – H.[18, 55] A su vez, el hombro de absorción encontrado alrededor de  $3000\text{ cm}^{-1}$  es atribuible al enlace C – H.[55] De relevancia, se observa para todas las muestras el apareamiento de un pico ancho a  $3105\text{ cm}^{-1}$ , asociado a la deformación del enlace N – H, originados por grupos amino secundarios (R – NH – R') y primarios (R – NH<sub>2</sub>) dentro de la estructura.[24] Asimismo, se encuentra un pico a  $1206\text{ cm}^{-1}$ , relacionado al enlace C – N, asociado a la funcionalización de la estructura con grupos amino,[32] y también a los enlaces N – H y C – H.[55] Además, se encuentra un hombro de absorción a  $1584\text{ cm}^{-1}$ , relacionado a la vibración del enlace C = O, que confirma la presencia de grupos amida.[25] De esta manera, se comprueba que la síntesis hidrotérmal incluyendo NH<sub>4</sub>OH en el proceso produjo N-GQDots

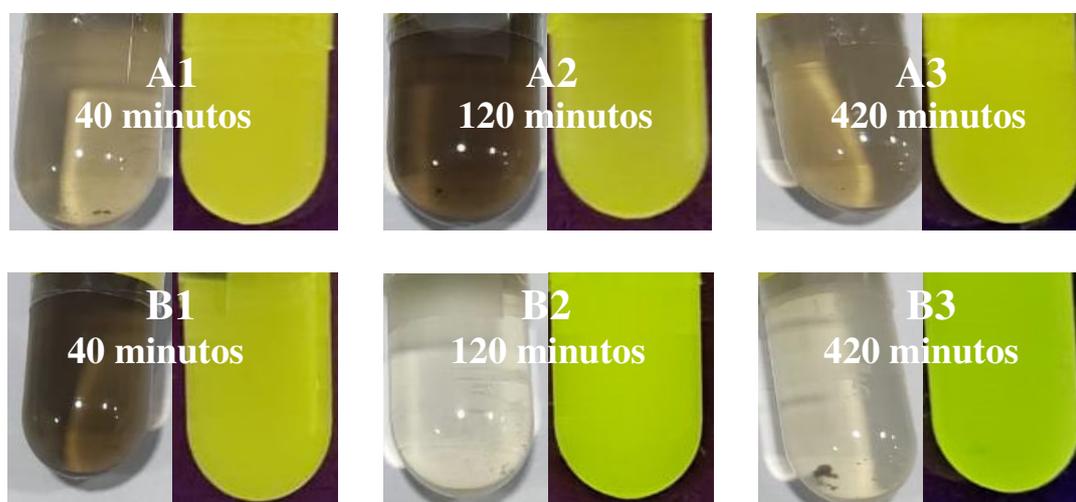


**Figura 3.6:** Espectros FTIR de los GQDots sintetizados a  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  (a) y  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  (b).

Al ser irradiados con luz de longitud de onda alrededor de  $380\text{ nm}$ , los GQDots muestran fluorescencia en el espectro visible, como se muestra en la figura 3.7. De manera similar, la figura 3.8 muestra la emisión fluorescente de los GQDots al ser irradiados con luz de color azul (longitud de onda alrededor de  $470\text{ nm}$ ). Estas imágenes permiten observar que para diferentes longitudes de onda de excitación se tienen distintas emisiones de fluorescencia en el rango visible. Para estudiar con mayor detalle estas propiedades ópticas, se usaron espectroscopias UV-Vis y de fluorescencia.



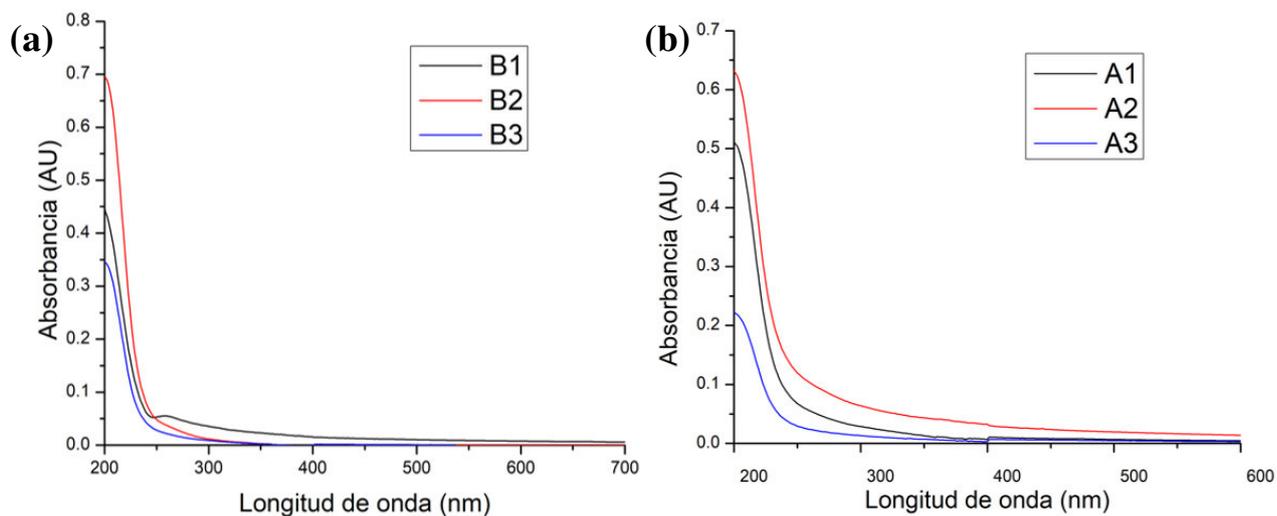
**Figura 3.7:** Dispersiones de los GQDots sintetizados, a 0.1 mg/ml. A la izquierda, fotografía bajo luz ambiental. A la derecha, fotografía bajo la radiación de una lámpara fluorescente comercial de luz ultravioleta, con longitud de onda alrededor de 380 nm.



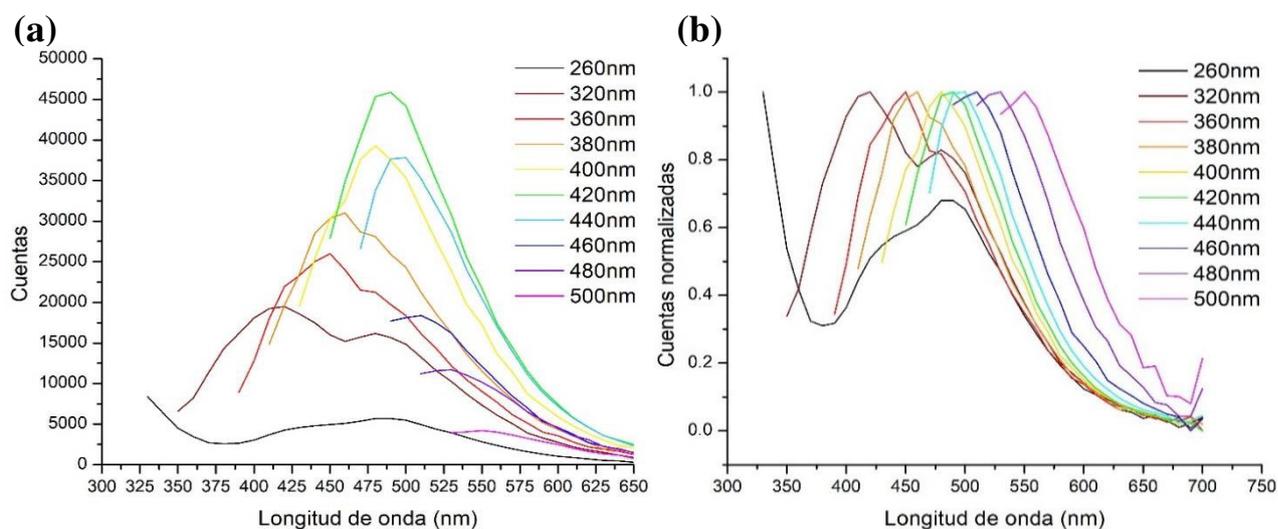
**Figura 3.8:** Dispersiones de los GQDots sintetizados a 0.1 mg/ml. A la izquierda, fotografía bajo luz ambiental. A la derecha, fotografía de emisión fluorescente bajo un láser de longitud de onda alrededor de 470 nm.

La figura 3.9 muestra los espectros UV-Vis de los GQDots obtenidos. Estos espectros muestran la presencia de un hombro, a 275 nm aproximadamente, atribuible a una transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del enlace C = C. Además, se puede observar que hay ciertos valores no nulos de

absorbancia por debajo de 300 hasta 380 nm, aproximadamente. Estos valores representan las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  de los enlaces  $C = O$  y  $C = N$ .



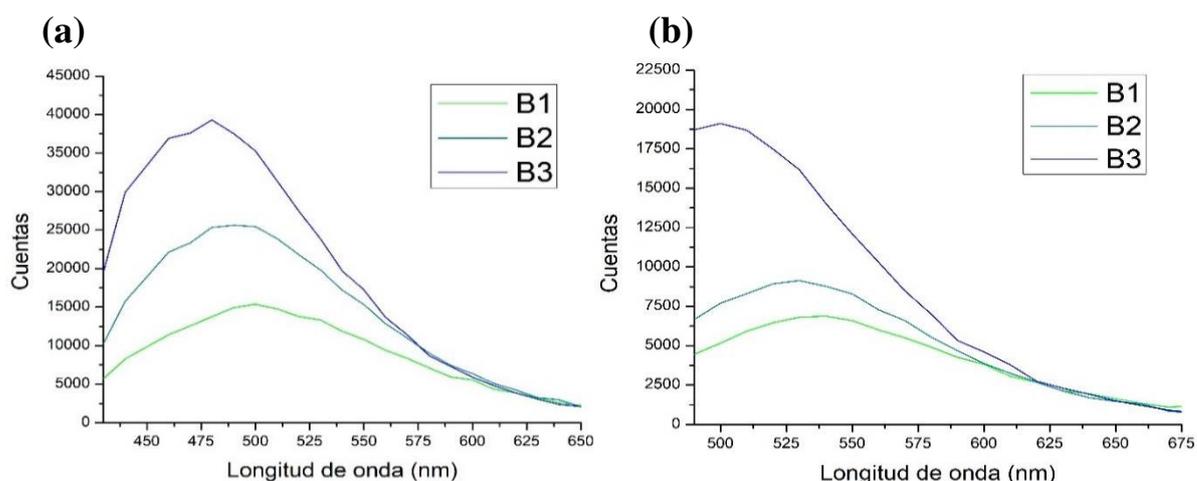
**Figura 3.10:** Espectros UV-Vis de los GQDots sintetizados con: (a)  $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b)  $T = 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 3.9:** (a) Espectros de fluorescencia para distintas longitudes de onda de excitación, para la muestra B3. (b) Espectros de fluorescencia normalizados.

Para estudiar las propiedades de emisión en función de distintas longitudes de onda de excitación se obtuvieron los espectros de emisión fluorescente, con excitaciones desde 260 nm a 500 nm. La figura 3.10a muestra los espectros de emisión de la muestra B3 a distintas longitudes de onda de excitación. A longitudes de onda de excitación entre 260 y 380 nm se muestran múltiples picos de emisión, asociado a la presencia de grupos amino primarios y secundarios. Esto se debe a que la emisión es inducida por las transiciones de absorción  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ . [55] A medida que aumenta la longitud de onda de excitación, estos picos

adicionales se debilitan, llegando a observarse un único pico ancho a excitaciones por encima de 380 nm. Esto sugiere una menor contribución a la fluorescencia de las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ . La emisión entre azul y verde producida a excitaciones de más de 380 nm se atribuye a la banda prohibida generada por el confinamiento cuántico, debido al tamaño nanométrico de los GQDots. Por lo tanto, se espera que esta emisión dependa del tamaño de los GQDots. Así, a medida que se desplaza la longitud de onda de excitación, se excitan en resonancia GQDots de diferentes tamaños, lo que produce el desplazamiento de la emisión con una mayor probabilidad de excitación a energías de excitación más altas.[55] Este comportamiento es consistente con los hallazgos de Li y Yue, donde también se observa que la longitud de onda de la emisión depende de la energía usada en la excitación de los N-GQDots.[21] Esta dependencia de la emisión respecto del tamaño de los GQDots es más visible al estudiar la fluorescencia de los GQDots de distintos tamaños promedio (muestras B1, B2 y B3) a una misma longitud de onda de excitación. De esta manera, la figura 3.11 muestra que, a tamaños más pequeños, la emisión se desplaza hacia el azul. Asimismo, este comportamiento se observa para otras longitudes de onda de excitación. Los espectros fluorescentes obtenidos con longitudes de onda de excitación adicionales se muestran en el Anexo I. A su vez, lo observado en los espectros fluorescentes de las muestras A1, A2 y A3, sintetizadas a 120 °C es similar a lo observado para las muestras B1, B2 y B3, obtenidas a 180 °C. Estos resultados se muestran en el Anexo II.



**Figura 3.11:** Espectros de fluorescencia de GQDots sintetizados a 180 °C, para distintas longitudes de onda de excitación: (a) 400 nm, (b) 460 nm.

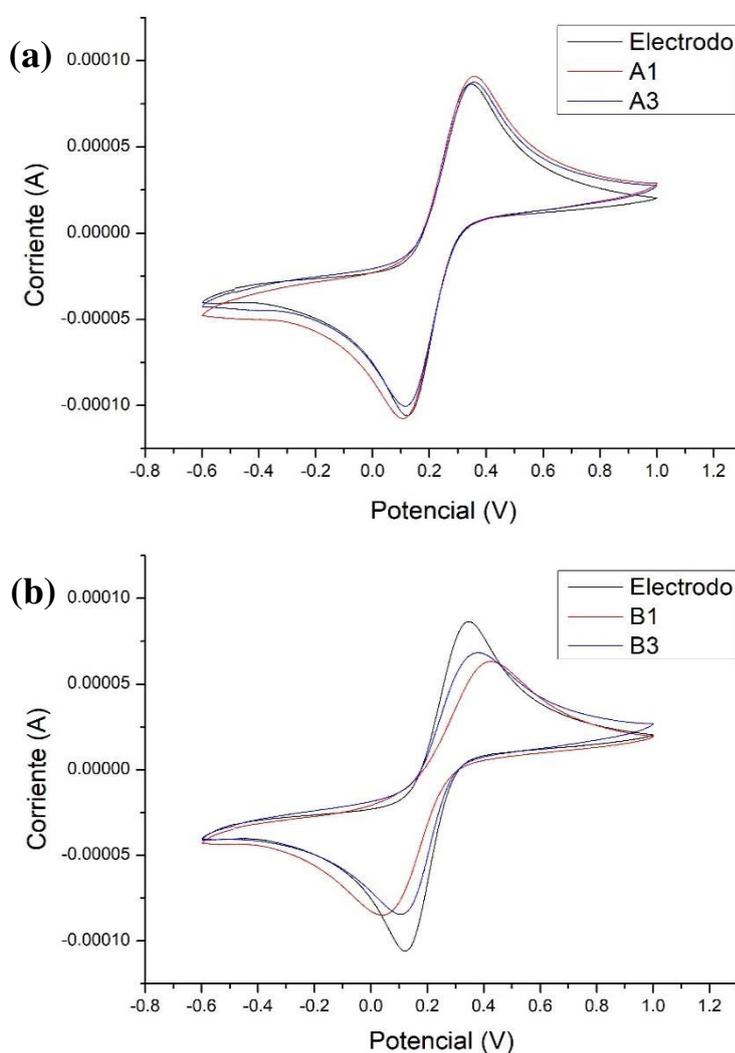
### 3.2 PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO

Para evaluar si los GQDots obtenidos ofrecen ventajas en aplicaciones electroquímicas, sobre todo de detección, se realizaron experimentos de voltametría cíclica. Para ello, se modificó la superficie de un electrodo de carbón vítreo con los GQDots obtenidos, como se indica en la sección [2.2.3](#), y se evaluó su capacidad de detección electroquímica. En ese estudio se usó una solución de ferricianuro de potasio,  $K_3[Fe(CN)_6]$ , donde el ion  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  actúa como sensor electroquímico gracias a los picos de reducción (de  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  a  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ) y de oxidación (de  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  a  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ). La figura 3.12 muestra los voltamperogramas obtenidos usando como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo modificado con las muestras A1, A3, B1 y B3, con 0.1 V/s de velocidad de escaneo.

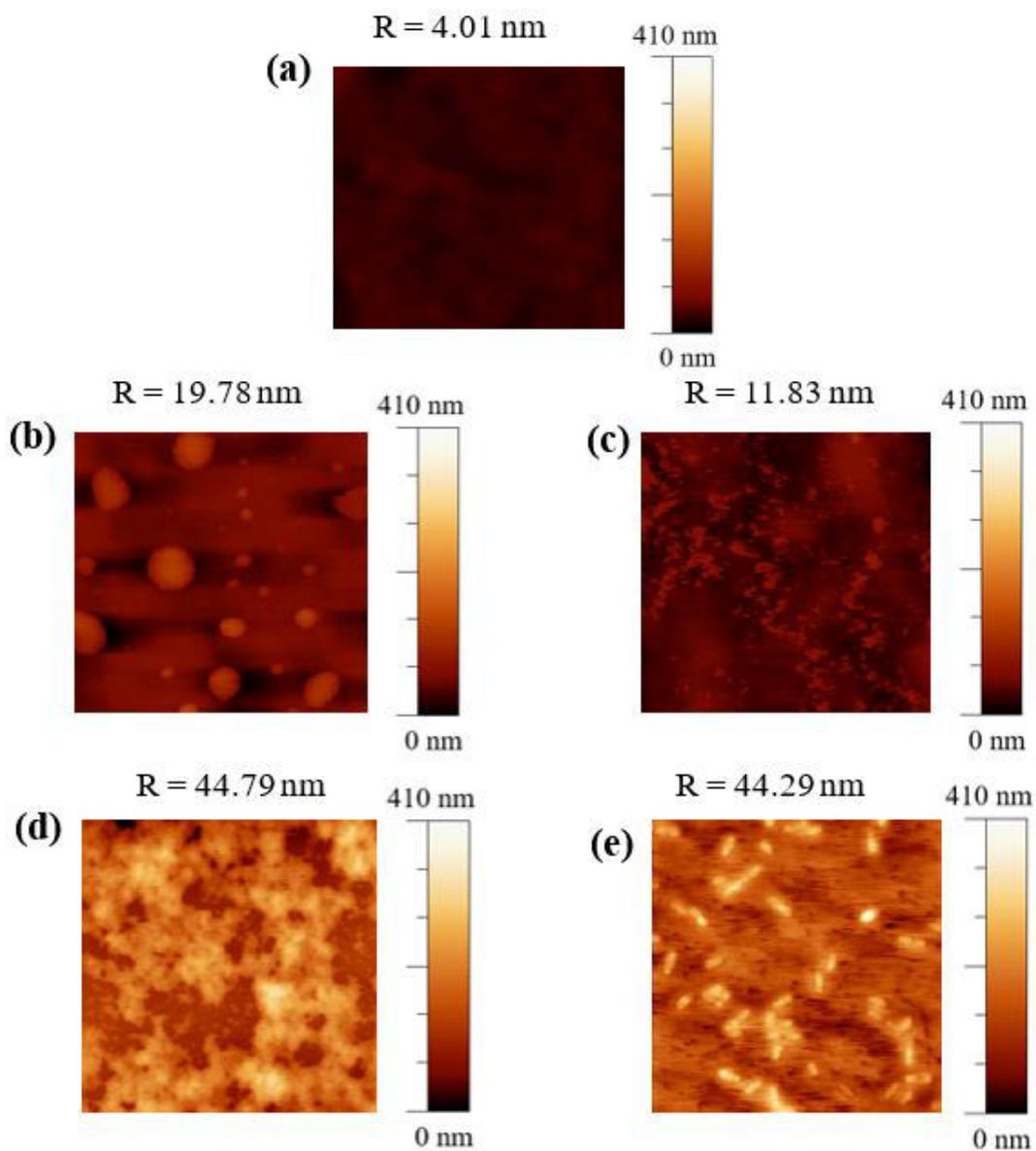
La figura 3.12a muestra que usando los electrodos modificados con los GQDots obtenidos a 120°C, se incrementa levemente la intensidad de corriente en los picos; observándose un mayor incremento para los GQDots más grandes (muestra A1). Este resultado muestra que la modificación con estos GQDots promueve una mejora en la capacidad de detección electroquímica de un electrodo de carbón vítreo desnudo, lo que está en correspondencia con otros estudios similares.[16] Por su parte, la figura 3.12b muestra que usando los electrodos modificados con los GQDots obtenidos a 180 °C, la intensidad de corriente en los picos disminuye; observándose una mayor disminución para los GQDots más grandes (muestra B1). Este resultado está en contraposición con lo observado para nuestros GQDots obtenidos a 120 °C, y con los resultados de estudios realizados por otros autores.[16] Sin embargo, el comportamiento observado puede ser explicado en términos de un recubrimiento orgánico no conductor del electrodo, causante de un apantallamiento de la señal electroquímica. Para evaluar esta posibilidad, se estudió la morfología de los electrodos modificados mediante AFM.

La figura 3.13 muestra las imágenes topográficas de los electrodos estudiados. Las imágenes muestran la presencia del material, producto de la deposición. Sin embargo, la topografía obtenida no corresponde a la de GQDots solos. Las imágenes muestran la presencia de una película, que en las muestras A1 y A3 genera un recubrimiento bajo; mientras que con las muestras B1 y B3 produce un recubrimiento considerable. Esta película, de tipo aislante,

sería atribuible a la presencia de componentes orgánicos residuales originados en alguna etapa de la síntesis hidrotérmal y que no fueron eliminados correctamente en el proceso de purificación. Se debe tomar en cuenta que en voltametría cíclica, la intensidad de corriente es relativa a la superficie del electrodo de trabajo. Por esta razón, un recubrimiento orgánico, no conductor, genera la disminución de esta intensidad, lo cual es más apreciable a medida que el recubrimiento es mayor. Esto ocurre para las muestras B1 y B3. Por su parte, para recubrimientos bajos, la señal puede no verse afectada. Esto ocurre para las muestras A1 y A3.

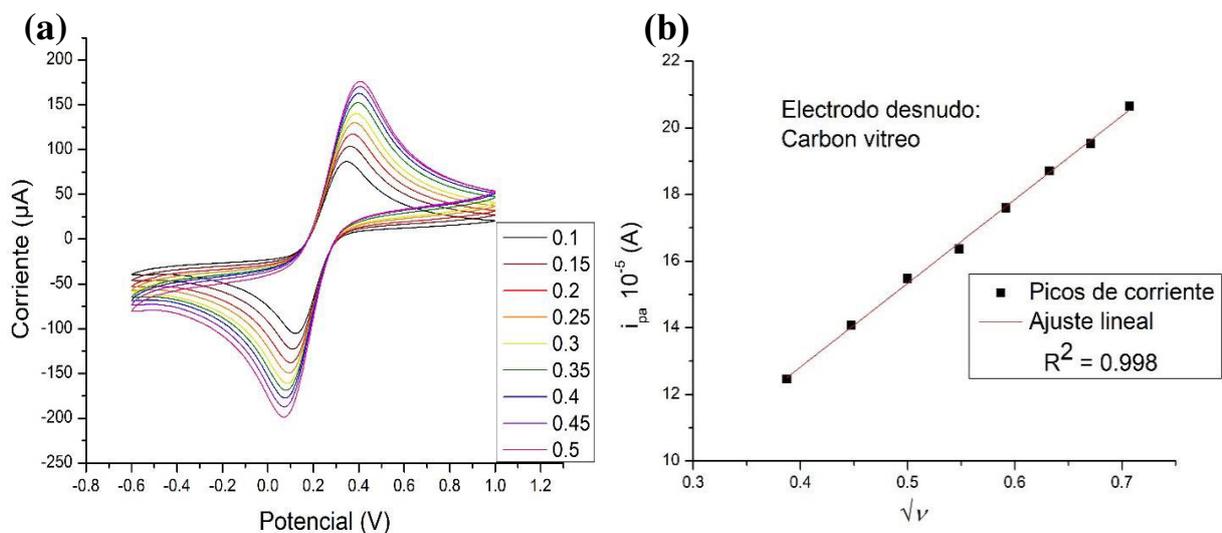


**Figura 3.12:** Voltamperograma de distintos GQDots sintetizados con (a) 120 °C y (b) 180 °C.

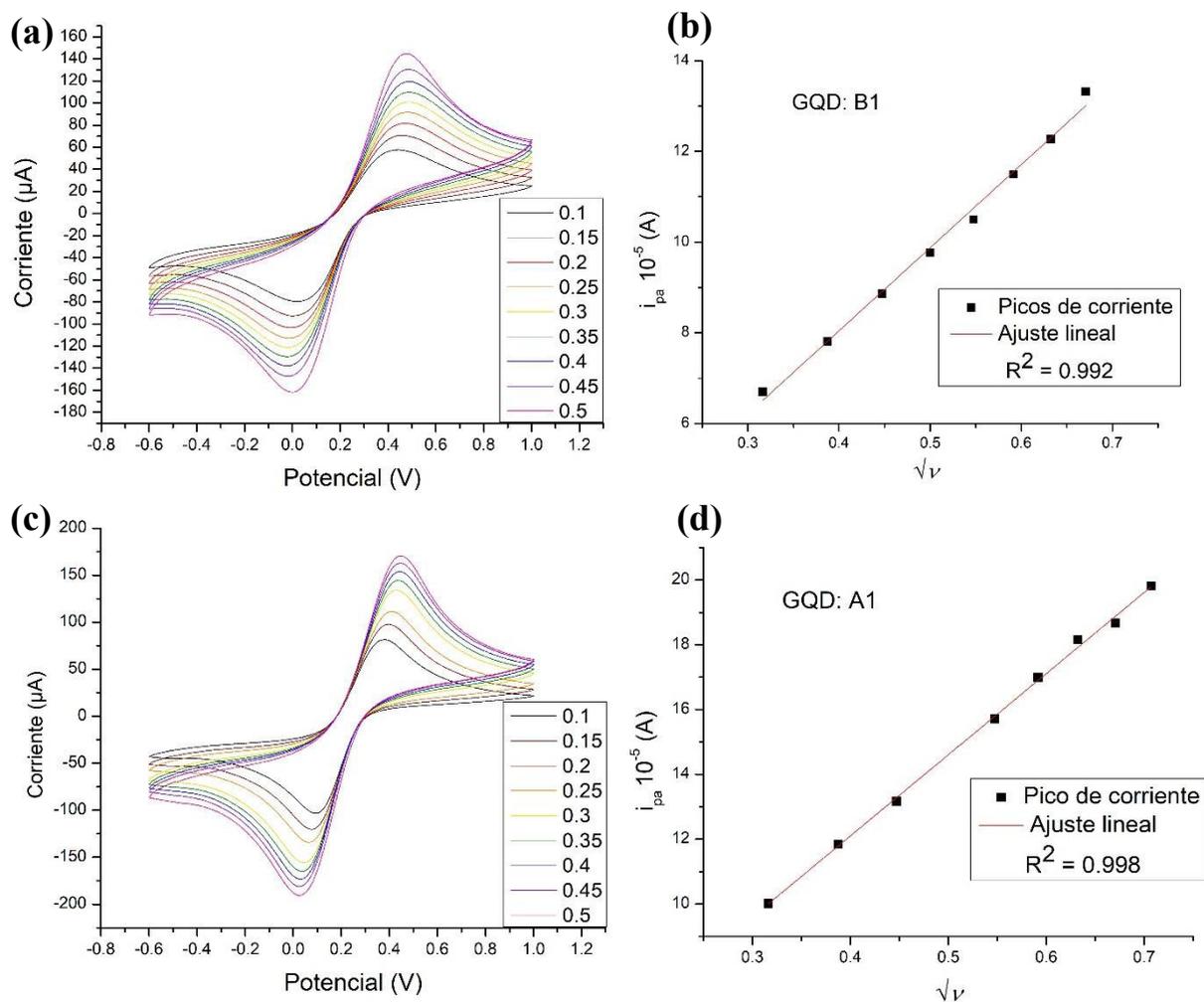


**Figura 3.13:** Imágenes en AFM de (20 μm x 20 μm) de deposiciones de GQDots sobre láminas de HOPG. Sobre cada imagen, el valor de rugosidad en nm. (a) HOPG desnudo, (b) A1, (c) A3, (d) B1 y (e) B3.

Finalmente, se exploró el mecanismo asociado a la transferencia de carga durante los ensayos de voltametría cíclica. Para ello, se obtuvieron voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido ( $v$ ). Los resultados se muestran en las figuras 3.14 y 3.15.



**Figura 3.14:** (a) Voltamperograma del electrodo de carbón vítreo desnudo, para distintas velocidades de barrido, en V/s. (b)  $i_{pa}$  en función de  $\sqrt{v}$ , de acuerdo con la ecuación (3).



**Figura 3.15:** Voltamperogramas de los GQDots: (a) B1, (c) A1 para distintas velocidades de barrido, en V/s. Las subfiguras (b) y (d) muestran  $i_{pa}$  en función de  $\sqrt{v}$ , de acuerdo con la ecuación (3).

Las figuras 3.14a, 3.15a y 3.15c muestran que la separación entre el pico de oxidación y el de reducción del sensor electroquímico es de ~25 mV a velocidades de barrido bajas y aumenta hasta ~40 mV con el aumento de la velocidad de barrido. Este comportamiento indica la cuasi-reversibilidad del proceso electroquímico del ferricianuro en la solución de KCl. Por su parte, las figuras 3.14b, 3.15b y 3.15d muestran la relación lineal que existe entre el pico de corriente,  $i_{pa}$ , y  $\sqrt{v}$ . Este comportamiento indica que el transporte de carga es conducido por un proceso de difusión. Así, estos resultados muestran que la modificación del electrodo con los GQDots no cambia el mecanismo de transporte de carga en el proceso electroquímico.

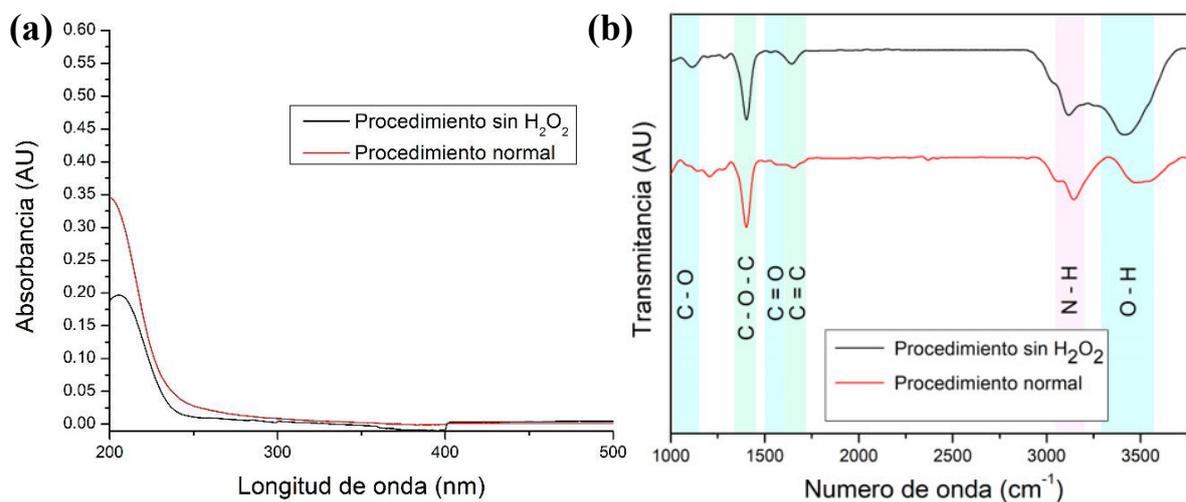
### **3.3 MODIFICACIONES REALIZADAS AL PROCESO DE SÍNTESIS DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO**

En este trabajo se sintetizaron GQDots de distintos tamaños con diversos espectros de emisión fluorescente, mediante la síntesis hidrotérmica a partir de OG,  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Este método de síntesis involucra exfoliar grafito en un baño ácido, para luego liofilizar el grafeno obtenido, posteriormente oxidarlo en una solución de  $\text{KMnO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y purificar el material obtenido mediante lavados con HCl. En este sentido, la ruta de síntesis tiene un costo elevado y genera desechos contaminantes. Con el objetivo de obtener un método de síntesis que sea más viable a nivel económico y más sostenible a nivel ambiental, se exploró la síntesis hidrotérmica de GQDots con modificaciones en su metodología. Estas modificaciones también permitieron evaluar la pertinencia de algunos pasos del proceso de obtención de GQDots.

#### **3.3.1 Primera modificación: Eliminar el uso de peróxido de hidrógeno en el proceso hidrotérmico.**

El peróxido de hidrógeno,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , es uno de los principales residuos de la síntesis hidrotérmica y su eliminación suele ser complicada.[26] Además, la naturaleza cáustica de este compuesto es incompatible con tejidos vivos. En este contexto, los GQDots con residuos de  $\text{H}_2\text{O}_2$  son imposibles de emplear en aplicaciones biológicas. Por este motivo, se exploraron los resultados de eliminar este compuesto del proceso hidrotérmico. Así, se sometió OG al

proceso hidrotérmal, tal como se describió anteriormente, pero eliminando el  $\text{H}_2\text{O}_2$  de la formulación. La muestra obtenida se caracterizó a través de espectroscopias UV-Vis y FTIR. Estos resultados se muestran en la figura 3.16.



**Figura 3.16:** Resultados de espectroscopia para los GQDots sintetizados sin  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La figura 3.16a muestra el espectro UV-Vis de los puntos cuánticos obtenidos sin  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se observa que la absorbancia crece desde 250 nm hacia valores menores de longitud de onda, mostrando un pico a 200 nm aproximadamente. Estos resultados son congruentes con la existencia de GQDots. Por su parte, la figura 3.16b muestra el espectro FTIR de estos GQDots. Se observan picos similares a aquellos de la síntesis estándar, mostrados en la figura 3.6, a excepción del pico encontrado a  $1206\text{ cm}^{-1}$ , asociado a la deformación del enlace C – N.[32] Este resultado indica que los GQDots obtenidos no presentan funcionalización por grupos amino. A pesar de ello, se encuentra absorción del pico a  $3110\text{ cm}^{-1}$ , asociado al enlace N – H.[55] Este pico puede deberse a la presencia de  $\text{NH}_4\text{OH}$  que no fue propiamente eliminado en la síntesis de GQDots.

Al irradiar la muestra con luz ultravioleta, esta no mostró emisión fluorescente en el rango visible. La ausencia de emisión fluorescente está asociada a la ausencia de grupos amino en la estructura, corroborando el resultado observado por FTIR.[26] Si bien, estudios previos han demostrado que es posible obtener N-GQDots sin el uso de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , donde su emisión fluorescente es muy débil,[25] para nuestras condiciones experimentales, el uso del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es indispensable para la formación de los NGQDots. Particularmente la disociación del  $\text{H}_2\text{O}_2$

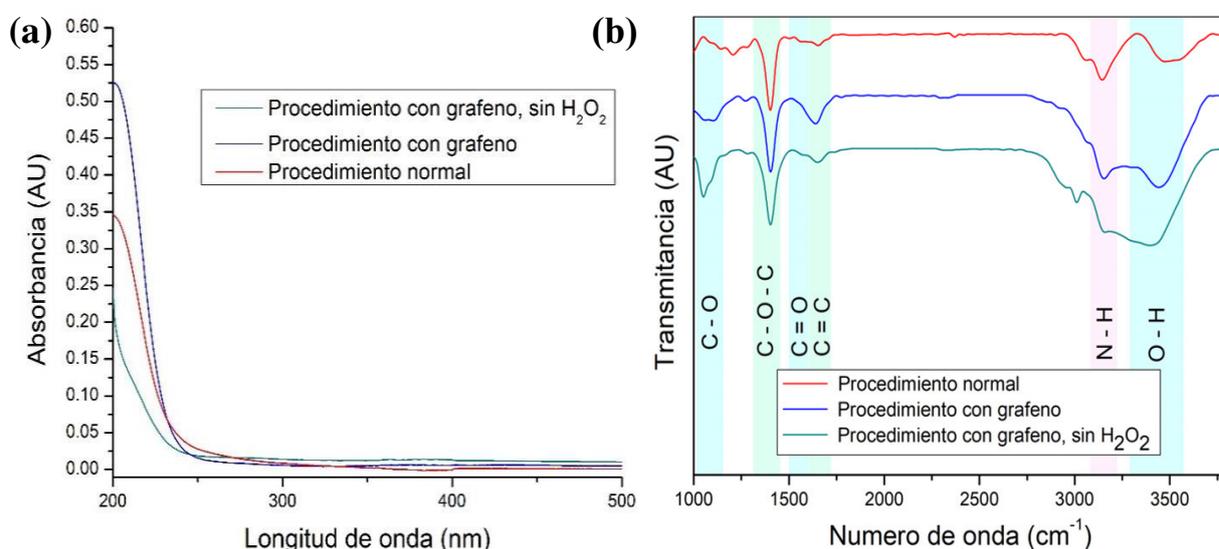
en la solución alcalina produce radicales hidroxilo que son los responsables de cortar las nanohojas de OG iniciando en los puntos oxidados.[26] A su vez, los radicales amino pasivan la superficie de las nanohojas cortadas, resultando en su amino funcionalización.[25] En este contexto, nuestros resultados muestran que la incorporación de los grupos amino se promueve debido al corte de las nanohojas por los radicales hidroxilo procedentes del  $H_2O_2$ . Aunque el proceso hidrotérmal sin  $H_2O_2$  genera el corte del material, este corte posiblemente se realiza en lugares donde los átomos de carbono están plenamente coordinados, lo que impide la incorporación de los radicales amino.

### **3.3.2 Segunda modificación: Usar directamente el grafeno obtenido mediante EEG en lugar del OG.**

Los resultados de la caracterización de las nanohojas de grafeno obtenidas mediante EEG muestran una ligera oxidación debido al proceso de exfoliación. De esta manera, se espera que esta ligera oxidación sea la suficiente para promover el corte del material y generar así los GQDots en el proceso hidrotérmal.[19] Es por ello que se caracterizó el material resultante del proceso hidrotérmal usando grafeno liofilizado como material precursor, en lugar del OG. Aunque previamente ya se determinó el rol importante del  $H_2O_2$  en la formación de los GQDots, se exploró el procedimiento con y sin  $H_2O_2$ . Como primer resultado de estos experimentos, al aplicar el proceso hidrotérmal se observó la obtención de una dispersión opaca con agregados de gran tamaño adheridos al autoclave para ambos procesos, con y sin  $H_2O_2$ . En este sentido, la ausencia de grupos funcionales oxigenados en el grafeno liofilizado dificulta su dispersión en el agua y promueve la formación de agregados. De esta manera, el grafeno liofilizado no es un material compatible con el método de síntesis hidrotérmal, que se realiza en medio acuoso.[23] A pesar de estos resultados negativos, se retiraron los agregados y el material resultante, transparente, fue caracterizado mediante espectroscopias UV-Vis y FTIR.

En la figura 3.17a se observa que las muestras obtenidas presentan una absorbancia desde 250 nm, aproximadamente, que es creciente hacia menores longitudes de onda. Esto es consistente con la presencia de GQDots, pero en muy baja concentración. En particular, la muestra obtenida al utilizar  $H_2O_2$  es la de mayor absorción, lo que indica una mayor cantidad

de GQDots, promovido por la presencia de los radicales hidroxilo. Asimismo, en el espectro FTIR, mostrado en la figura 3.16b, se observan picos similares a los encontrados en la síntesis estándar. Por un lado, la muestra obtenida a partir de grafeno, exhibe un mayor pico de absorción asociado al enlace C = C, lo que sugiere que esta muestra se encuentra más concentrada que la obtenida sin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Sin embargo, en ambas muestras no se encuentra absorción a 1206 cm<sup>-1</sup>, asociada al enlace C – N.[32] Este resultado indica que la muestra obtenida no presenta amino funcionalización. En este sentido, el pico de absorción encontrado en ambas muestras a 3155 cm<sup>-1</sup>, asociado al enlace N – H, puede atribuirse a la presencia de NH<sub>4</sub>OH que no fue propiamente eliminado en la síntesis de GQDots. Estos resultados confirman la ausencia de N-GQDots.



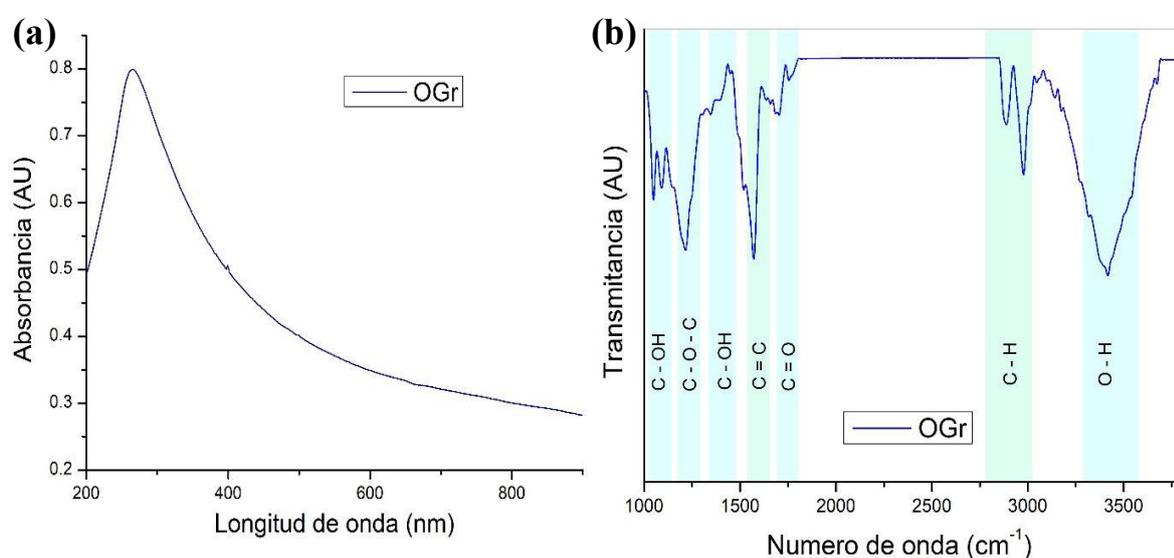
**Figura 3.17:** Resultados de espectroscopia para los GQDots sintetizados a partir de grafeno.

Al explorar la emisión fluorescente de ambas muestras bajo excitación de luz ultravioleta, no se encontró emisión fluorescente en el rango visible; corroborando que en la muestra no existen GQDots fluorescentes o, de existir, su concentración es mínima.

### 3.3.3 Tercera modificación: Usar óxido de grafeno reducido en lugar del OG.

En base a la importancia de los materiales basados en carbono, una de las nanoestructuras que también ha sido sujeto de diversos estudios debido a sus posibles aplicaciones es el óxido de grafeno reducido (OGr). Es por ello que se han diseñado distintas rutas de obtención, algunas de ellas de bajo coste, de este material.[56] El OGr tiene una estructura similar a la

del grafeno, formando una red hexagonal de carbono con dominios de hibridación  $sp^2$ . No obstante, el OGr se diferencia del grafeno por la presencia de puntos de oxidación remanentes y por una mayor presencia de oxígeno en forma de grupos funcionales y de defectos en el plano basal de las nanohojas.[57] Estas características morfológicas convierten al OGr en un candidato para ser usado como material de partida en la síntesis hidrotermal de GQDots. Esta posibilidad fue explorada, para lo cual se obtuvo OGr tal como se indica en el apartado [2.1.2.1](#). El OGr fue caracterizado por espectroscopia UV-Vis y FTIR. Estos resultados se muestran en la figura 3.18.



**Figura 3.18:** Caracterización espectroscópica del OGr obtenido. (a) Espectro UV-Vis, (b) Espectro FTIR.

El espectro UV-Vis mostrado en la figura 3.18a muestra una banda de absorción centrada en 266 nm, debido a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del enlace  $C = C$ . Se observa un desplazamiento respecto a la banda asociada a la misma transición para el grafeno. Esto se debe a un mayor grado de oxidación y a los defectos en el plano de las nanohojas de OGr.[51] A su vez, el desplazamiento de la banda de absorción del OGr, en comparación a la banda encontrada para el OG (figura 3.2), se debe a la restauración de la conjugación electrónica en las láminas de grafeno.[58] Por su parte, la figura 3.18b muestra que el espectro FTIR hallado para el OGr presenta picos similares al espectro del grafeno descrito en la sección [3.1](#). El espectro del OGr muestra una intensidad menor en el pico a  $1429\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al enlace  $O - H$ ,[36] y un aumento de intensidad en los picos alrededor de  $1220\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes

al enlace C – O – C, originado por grupos hidroxilo.[52] Este resultado es consistente con el hecho de que el OGr presenta tanto imperfecciones en su estructura, como también grupos funcionales oxigenados (hidroxilo y carbonilo).[51] Este resultado permite comprobar que el OGr obtenido posee más defectos superficiales y grupos funcionales oxigenados que el grafeno obtenido por EEG. Una vez obtenido el OGr, se realizó la síntesis hidrotermal estándar utilizando OGr como material precursor. Sin embargo, el resultado de la síntesis hidrotermal fue una dispersión opaca con agregados de gran tamaño adheridos al autoclave; es decir, que el OGr no es estable durante la síntesis en medio acuoso. Al explorar las propiedades fluorescentes de la muestra resultante, no se registró emisión dentro del rango visible. Así, se confirma que el material precursor de la síntesis hidrotermal no solo debe tener defectos superficiales, sino que también debe tener un alto grado de oxidación para facilitar su estabilidad en medio acuoso, promover el corte eficiente de las nanohojas, y la incorporación de los grupos funcionales amino.

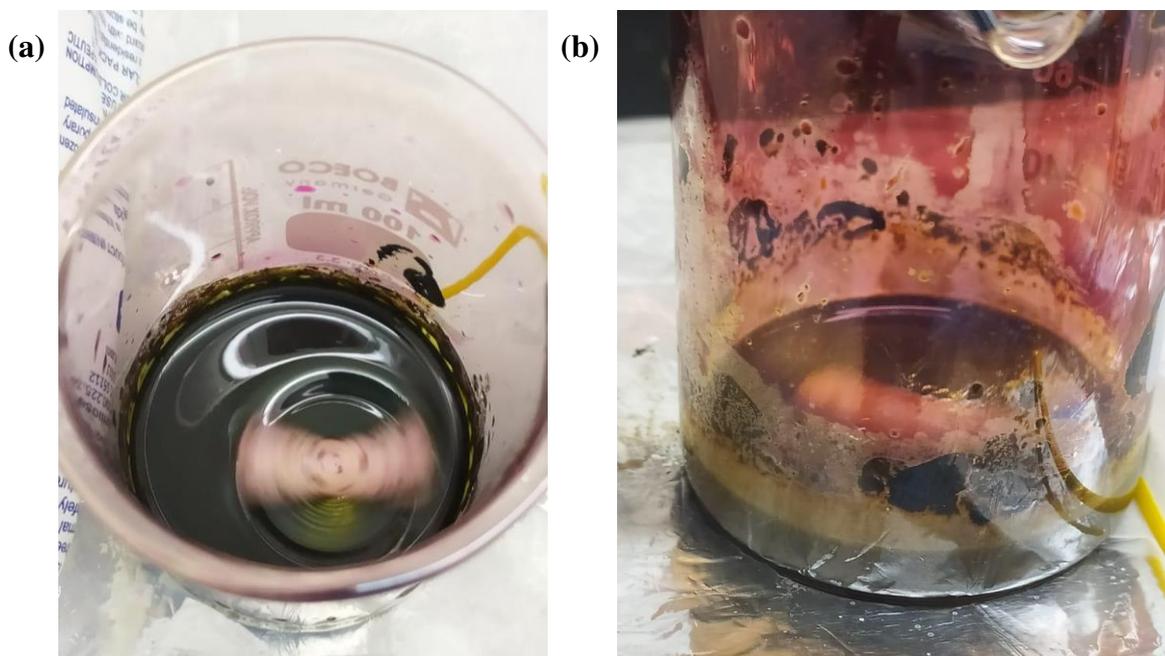
#### **3.3.4 Cuarta modificación: Eliminar el proceso de liofilización previo a la oxidación del grafeno.**

En el proceso estándar para la obtención de GQDots que se ha explorado en este trabajo, se ha visto la necesidad de liofilizar el grafeno obtenido por EEG, para así oxidarlo e incorporarlo al proceso hidrotermal. Sin embargo, el proceso de liofilización tiene un alto consumo energético. Por ello, como última modificación, se exploró la posibilidad de obtener OG a partir de la dispersión concentrada de nanohojas de grafeno. Para concentrar la dispersión de nanohojas de grafeno, a dispersión inicial fue centrifugada a 7500 rpm por 90 minutos. Las altas revoluciones y el tiempo prolongado permiten que la mayoría de las nanohojas de grafeno precipiten. Se descarta el sobrenadante, que en su mayoría corresponde al solvente, y se recolecta el precipitado que resulta ser una dispersión bastante densa, altamente concentrada de nanohojas de grafeno. Para disminuir más aun la cantidad de solvente, se dejó secar la dispersión en condiciones ambientales. Con este material, se procedió a aplicar el método de Hummers modificado para oxidarlo, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado [2.1.2](#).



**Figura 3.19:** Oxidación de grafeno no liofilizado mediante método de Hummers modificado. Fotografía tomada tras 20 minutos de agitación.

La oxidación del grafeno puede ser monitoreada mediante distintas evidencias visuales mientras ocurre su reacción. Así, durante la agitación debe generarse la producción de heptaóxido de manganeso ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ )<sup>4</sup>, que actúa como agente oxidante. Esto se lo evidencia por un reflejo de color verde durante la reacción.[37] Asimismo, debido a la interacción entre el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el  $\text{KMnO}_4$ , la reacción de oxidación debe desprender gases, entre ellos el dióxido de nitrógeno ( $\text{NO}_2$ ); el cual se debe observar a simple vista por su coloración rojiza.[56] Por último, la coloración de la mezcla es un buen indicador del grado de oxidación del grafeno, pues a medida que el grafeno se oxida, la mezcla debe tornarse de color marrón.[37] Lamentablemente, durante el proceso de oxidación de la dispersión concentrada de grafeno, ninguna de estas características visuales fue observada. En la figura 3.19 se muestra una fotografía del comportamiento del grafeno no liofilizado cuando se lo está modificando con método de Hummers modificado. Esta mezcla tiene un color negro, brillante, y sin coloración, de tal forma que no se muestran las evidencias visuales antes mencionadas. Para su comparación, en la figura 3.20 se muestra el registro fotográfico de la obtención de OG con grafeno previamente liofilizado, en el cual se evidencian las señales visuales mencionadas propias de la oxidación del grafeno.



**Figura 3.20:** Oxidación de grafeno mediante método de Hummers modificado, utilizando grafeno previamente liofilizado. Fotografías tomadas (a) al inicio de la agitación, (b) tras 20 minutos de agitación.

En la figura 3.20a se observa el brillo de color verde por la producción de heptaóxido de manganeso ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ )<sup>4</sup>, mientras que en la figura 3.20b se observa la condensación de gases desprendidos durante la reacción. En ácido sulfúrico diluido; es decir, con presencia de agua, es más probable la formación del catión permanganilo ( $\text{MnO}_3^+$ ), asociado a la presencia de sulfato de hidrógeno ( $\text{HSO}_4^-$ ) e iones sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), en las formas  $\text{MnO}_3\text{HSO}_4$  o  $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ . [37] En este sentido, el agua intercalada entre capas de grafeno dificulta la formación del agente oxidante, ( $\text{Mn}_2\text{O}_7$ )<sup>4</sup>. Por lo expuesto anteriormente, se puede confirmar que la liofilización del grafeno es necesaria para su oxidación mediante el método de Hummers modificado.

## 4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

### 4.1 CONCLUSIONES

- El método de exfoliación electroquímica de grafito permite sintetizar nanohojas de grafeno de pocas capas de distintos espesores. El grafeno presenta grupos funcionales oxigenados en proporciones pequeñas, introducidos en el proceso de EEG. Asimismo, las nanohojas de grafeno presentan una banda de absorción centrada en 268 nm, relacionada a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  del enlace C = C.
- El método de Hummers modificado permite la oxidación de las nanohojas de grafeno obtenidas por EEG. Así, los espectros FTIR del grafeno sometido al Método de Hummers mostraron la presencia notable de grupos oxigenados en la estructura. Por su parte, la espectroscopia UV-Vis mostró la presencia de bandas de absorbancia correspondientes a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  del enlace C = O.
- La síntesis hidrotérmal permite obtener GQDots de distintos tamaños y con una dispersión de tamaños considerable. La temperatura del proceso permite tener cierto control del tamaño de los GQDots. Así, la síntesis a 180°C conduce a la obtención de muestras más homogéneas respecto al tratamiento a 120 °C. Asimismo, se pudo comprobar que un mayor tiempo de tratamiento térmico conduce a la obtención de GQDots de menor tamaño.
- El uso de NH<sub>4</sub>OH y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permite la obtención de N-GQDots. La presencia del dopaje con nitrógeno fue verificada mediante espectroscopia FTIR.
- Se han obtenido N-GQDots fluorescentes, con una emisión en el rango visible. Esta emisión depende de la longitud de onda de excitación. A excitaciones por debajo de 380 nm, la emisión es inducida por las transiciones de absorción  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ , correspondientes a los enlaces C = C, C = O y C = N, de la estructura. Por encima de 380 nm, la emisión es dependiente del tamaño de los GQDots excitados.
- Los GQDots obtenidos fueron usados para modificar la superficie de un electrodo de carbón vítreo y se exploraron las ventajas electroquímicas que ofrecen estos GQDots usando como sensor electroquímico el proceso Redox  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \leftrightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Se demostró que los GQDots pueden llevar a un incremento en la señal electroquímica detectada; sin embargo, esta señal, también resulta afectada (reducida) por residuos orgánicos que pueden quedar del proceso hidrotérmal y que son difíciles de remover.

Se verificó que el proceso electroquímico estudiado es cuasi-reversible y que el transporte de carga es mediado por difusión; asimismo, se verificó que la presencia de los GQDots no afecta las propiedades del proceso Redox estudiado.

- Se exploraron diferentes modificaciones al proceso hidrotérmal que permitieron conocer el rol de cada componente en el proceso de síntesis de GQDots. Se comprobó que el uso del  $\text{H}_2\text{O}_2$  es imprescindible para la obtención exitosa de N-GQDots. Esto debido a la acción sinérgica entre este componente y el  $\text{NH}_4\text{OH}$ , lo que promueve el corte del grafeno y su funcionalización. Asimismo, se comprobó que el material precursor (grafeno) de los N-GQDots debe estar altamente oxidado (OG). Esto debido a que el fraccionamiento del material en el proceso hidrotérmal se da en los puntos de oxidación y en los defectos creados por la misma. Por último, se verificó que, para tener una oxidación exitosa del grafeno, este material debe estar completamente libre de agua previo a su inclusión en el método de Hummers modificado.

## 4.2 RECOMENDACIONES

- Se recomienda utilizar otros métodos de purificación de los GQDots obtenidos en la síntesis hidrotérmal. Según la literatura, la purificación a través de ciclos de diálisis es un método adecuado para el filtrado de subproductos indeseados.[26, 33]
- Se recomienda evaluar nuevas técnicas de deposición de N-GQDots en electrodos para ensayos de voltametría cíclica. Otros autores han reportado deposiciones exitosas mediante el secado del electrodo de trabajo (carbón vítreo) a  $60\text{ }^\circ\text{C}$  después de la modificación con GQDots,[59] o la deposición electroquímica de los GQDots usando ciclos de voltametría cíclica.[60]

## REFERENCIAS

- [1] Barthelmy, D. Mineral Species Containing Carbon. In Mineralogy Database. 2021. Available online: <http://webmineral.com/chem/Chem-C.shtml#.YAn3SxaLqM8>
- [2] Hirsch, A. The era of carbon allotropes. *Nat Mater.* **2010**, 9, 868-871. DOI: 10.1038/nmat2885
- [3] Chen, W.; Li, D.; Weimin, H.; Chen, S. Synthesis and applications of graphene quantum dots: A review. *Nanotechnol. Rev.* **2018**, 7, 2. DOI:10.1515/ntrev-2017-0199
- [4] Plachá, D.; Jampilek, J. Graphenic materials for biomedical applications. *Nanomaterials.* **2019**, 9, No. 1758. DOI:10.3390/nano9121758.
- [5] Stafford, J.; Patapas, A.; Uzo, N.; Matar, O.; Petit, C. Towards scale-up of graphene production via nonoxidizing liquid exfoliation methods *AIChE Journal.* **2018**, 64, 3246-3276. DOI:10.1002/aic.16174
- [6] Latil, S.; Henrard, L. Charge carriers in few-layer graphene films. *Physical Review Letters.* **2006**, 97, No. 036803. DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.036803
- [7] Amir, Y. Tri and tri again. *Nat. Phys.* **2011**, 7, 925-926. DOI: 10.1038/nphys2166
- [8] Perini, Giordano.; Palmieri, V.; Ciasca, G.; D'Ascenzo, M.; Gervasoni, J. Graphene Quantum Dots' Surface Chemistry Modulates the Sensitivity of Glioblastoma Cells to Chemotherapeutics. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, 21, No. 6301. DOI:10.3390/ijms21176301
- [9] Hou, J.; Cao, J.; Wu, Y.; Gao, Z.; Liang, F.; Sun, Y. Inorganic Colloidal Perovskite Quantum Dots for Robust Solar CO<sub>2</sub> Reduction. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 9481-9485. DOI:1002/chem.201702237
- [10] Das, H.; Datta, P. Semiconductor quantum dots as nanoelectronic circuit components. *J. Exp. Nanosci.* **2016**, 11, 901-915. DOI:10.1080/17458080.2016.1178401
- [11] Chern, M.; Kays, J.; Bhuckory, S.; Dennis, A. Sensing with photoluminescent semiconductor quantum dots. *Methods. Appl. Fluoresc.* **2019**, 7, No. 012005. DOI: 10.1088/2050-6120/aaf6f8.

- [12] McHugh, K.; Jing, L.; Behrens, A.; Jayawardena, S. Biocompatible Semiconductor Quantum Dots as Cancer Imaging Agents. *Adv. Matter.* **2018**, 30, No. e1706356. DOI: 10.1002/adma.201706356.
- [13] Wu, Hao.; Li, X.; Tung, C.; Wu, L. Semiconductor Quantum Dots: An Emerging Candidate for CO<sub>2</sub> Photoreduction. *Adv. Mat.* **2019**, 31, No. 1900709. DOI: 10.1002/adma.201900709
- [14] Liu, Z.; Li, Fei.; Luo, Yi.; Li, Ming.; Hu, G.; Pu, X. Size Effect of Graphene Quantum Dots on Photoluminescence. *Molecules.* **2021**, 26, No. 3922. DOI:10.3390/molecules26133922
- [15] Ghafary, S. M.; Nikkhah, M.; Hatamie, S.; Hosseinkhani, S. Simultaneous Gene Delivery and Tracking through Preparation of Photo-Luminescent Nanoparticles Based on Graphene Quantum Dots and Chimeric Peptides. *Sci. Rep.* **2017**, 7, No. 9552. DOI: 10.1038/s41598-017-09890-y
- [16] Lim, C.; Hola, K.; Ambrosi, A.; Zboril, R. Graphene and Carbon Quantum Dots Electrochemistry. *Electrochem. Commun.* **2015**, 52, 75-79. DOI: 10.1016/j.elecom.2015.01.023
- [17] Campuzano, S.; Yáñez-Sedeño, P.; Pingarrón, J. Carbon Dots and Graphene Quantum Dots in Electrochemical Biosensing. *Nanomaterials.* **2019**, 9, 634. DOI:10.3390/nano9040634
- [18] Jin, H.; Kim, Da.; Jun, G.; Hong, S.; Jeon, S. Tuning the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots through the Charge Transfer Effect of Functional Groups. *ACS Nano.* **2013**, 7, No. 1239-45. DOI:10.1021/nn304675g.
- [19] Yan, Y.; Gong, J.; Chen, J.; Zeng, Z.; Huang, W.; Pu, K.; Liu, J.; Chen, P. Recent Advances on Graphene Quantum Dots: From Chemistry and Physics to Applications *Adv. Mater.* **2019**, 31, No. 1808283. DOI:10.1002/adma.201808283.
- [20] Liu, J.; Li, R.; Yang, B. Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. *ACS Cent. Sci.* **2020**, 6, 2179–2195. DOI:10.1021/acscentsci.0c01306

- [21] Li, C.; Yue, Y. Fluorescence spectroscopy of graphene quantum dots: temperature effect at different excitation wavelengths. *Nanotechnology*. **2014**, 25, No. 435703. DOI:10.1088/0957-4484/25/43/435703
- [22] Chopra, N.; Li, Y. Progress in Large-Scale Production of Graphene. Part 1: Chemical Methods. *JOM*. **2015**, vol. 67, No. 1. DOI:10.1007/s11837-014-1236-0
- [23] Zhong, Y.; Tian, Z.; Simon, G.; Li, D. Scalable production of graphene via wet chemistry: progress and challenges. **2015**, 18, 73-78. DOI:10.1016/j.mattod.2014.08.019
- [24] Pramanik, A.; Biswas, S.; Tiswas, C. S.; Sarkar, R. Colloidal N-Doped Graphene Quantum Dots with Tailored Luminescent Downshifting and Detection of UVA Radiation with Enhanced Responsivity. *ACS Omega*. **2018**, 3, 16260–16270. DOI: 10.1021/acsomega.8b02473
- [25] Jiang, F.; Chen, D.; Li, R.; Wang, Y.; Zhang, G.; Li, S.; Zheng, J.; Huang, N.; Gu, Y.; Wang, G.; Shu, C. Eco-friendly synthesis of size-controllable amine —functionalized graphene quantum dots with antimycoplasma properties. *Nanoscale*. **2013**, 5, 1137. DOI:10.1039/c2nr33191h
- [26] Chun, K.C.; Yang, Y.C.; Tseng, W.L. Synthesis of Blue-, Green-, Yellow-, and Red-Emitting Graphene-Quantum-Dot-Based Nanomaterials with Excitation-Independent Emission. *Part. Part. Syst. Charact.* **2016**, 33, 132–139. DOI:10.1002/ppsc.20150019
- [27] Sara Dordanihaghighi. Synthesis of Amine-functionalized and Nitrogen-doped Graphene Quantum Dots and Their Applications in Heavy Metal Ions Sensing. B.S. thesis, University of British Columbia, **2021**. DOI: 10.14288/1.0400892
- [28] Kaur, M.; Kaur, M.; Sharma, V. Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy, sensors and environment. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2018**, 259, 44–64. DOI:10.1016/j.cis.2018.07.001
- [29] Novoa-de-León, I.; Johny, J.; Vásquez-Rodríguez, S.; García-Gómez, N.; Carranza-Bernal, S. Tuning the luminescence of nitrogen-doped graphene quantum dots synthesized by pulsed laser ablation in liquid and their use as a selective photoluminescence on–off–on

probe for ascorbic acid detection. *Carbon*. **2019**, 150, 455-464. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.05.057

[30] Fan, L.; Zhu, M.; Lee, X.; Zhang, R.; Wang, K.; Wei, J. Direct Synthesis of Graphene Quantum Dots by Chemical Vapor Deposition. *Part. Part. Syst. Char.* **2013**, vol. 30(9): 764-769. DOI:10.1002/ppsc.201300125

[31] Vandana, M.; Vijeth, H.; Ashokkumar, S.; Devendrappa, H. Hydrothermal synthesis of quantum dots dispersed on conjugated polymer as an efficient electrode for highly stable hybrid supercapacitors. *Inorg. Chem. Commun.* **2020**, 117, No. 107941. DOI:10.1016/j.inoche.2020.107941

[32] Ahn, M.; Song, J.; Hong, B. Facile Synthesis of N-Doped Graphene Quantum Dots as Novel Transfection Agents for mRNA and pDNA. *Nanomaterials*. **2021**, 11, 2816. DOI:10.3390/nano11112816

[33] Zhang, M.; Bai, L.; Shang, W.; Xie, W.; Ma, H. Facile synthesis of water-soluble, highly fluorescent graphene quantum dots as a robust biological label for stem cells. *J. Mater. Chem.* **2012**, vol. 15. 7461-7467 DOI:10.1039/C2JM16835A

[34] Pei Y.; Sean E. L.; George P. S.; Yu L. Z. Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional graphene. *Current Opinion in Colloid and Interface Science. Mater. Sci. Eng.* **2015**, 20, No. 329-338. DOI:10.1016/j.cocis.2015.10.007.

[35] Chen, K.; Xue, D. Preparation of colloidal graphene in quantity by electrochemical exfoliation. *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, 436, 41–46. DOI:[10.1016/j.jcis.2014.08.057](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.08.057)

[36] Costa, M.C.F.; Marangoni, V.S.; Ng, P.R.; Nguyen, H.T.L.; Carvalho, A.; Castro Neto, A.H. Accelerated Synthesis of Graphene Oxide from Graphene. *Nanomaterials* **2021**, 11, 551. DOI:10.3390/nano11020551

[37] Dimiev, A. M.; Tour, J. M. Mechanism of Graphene Oxide Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 8, 3060–3068. DOI:10.1021/nn500606a

[38] Mecea, V. M. From Quartz Crystal Microbalance to Fundamental Principles of Mass Measurements. *Anal. Lett.* **2005**, 38. 753-767. DOI:10.1081/AL-200056171.

- [39] García, M. Apuntes para Espectrometría de Radiación Ultravioleta Visible (UV/VIS). UAEM. 2016.
- [40] Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. Thermo Nicolet Corporation, 2001.
- [41] Jasco Inc. FTIR Spectroscopy - Fundamental Theory and Applications.
- [42] Lakowicz, J. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer. (2006)
- [43] OriginPro8. OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA.
- [44] Elgrishi, N. et al. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 197–206. DOI:10.1021/acs.jchemed.7b00361
- [45] Elgrishi, N.; Rountree, K.; McCarthy, B.; Eisenhart, T.; Dempsey, J. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 197–206. DOI:10.1021/acs.jchemed.7b00361
- [46] Eaton P., West P. Atomic Force Microscopy. OUP. pages 1-4, 2010.
- [47] Faraldos, M.; Goberna, C. *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. 2011.
- [48] Nanosurf. EasyScan 2 AFM Version 1.3: Operating Instructions. pages 96-104, 2005.
- [49] Hassan, M.; Reddy, K.; Haque, E.; Minett, A., Gomes, V. High-yield aqueous phase exfoliation of graphene for facile nanocomposite synthesis via emulsion polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, 410, 43-51. DOI:10.1016/j.jcis.2013.08.006
- [50] Lai, Q.; Zhu, S.; Luo, X.; Zou, M.; Huang, S. Ultraviolet-visible spectroscopy of graphene oxides. *AIP Advances*. **2012**, 2, 3. DOI:10.1063/1.4747817
- [51] Thema F. T.; Moloto M.J.; Dikio E.D.; Nyangiwe N.N.; Kotsedi L.; Maaza M.; Khenfouch M. Synthesis and Characterization of Graphene Thin Films by Chemical Reduction of Exfoliated and Intercalated Graphite Oxide. *J. Chem.* **2012**, 2013 No. 150536. DOI:10.1155/2013/150536.

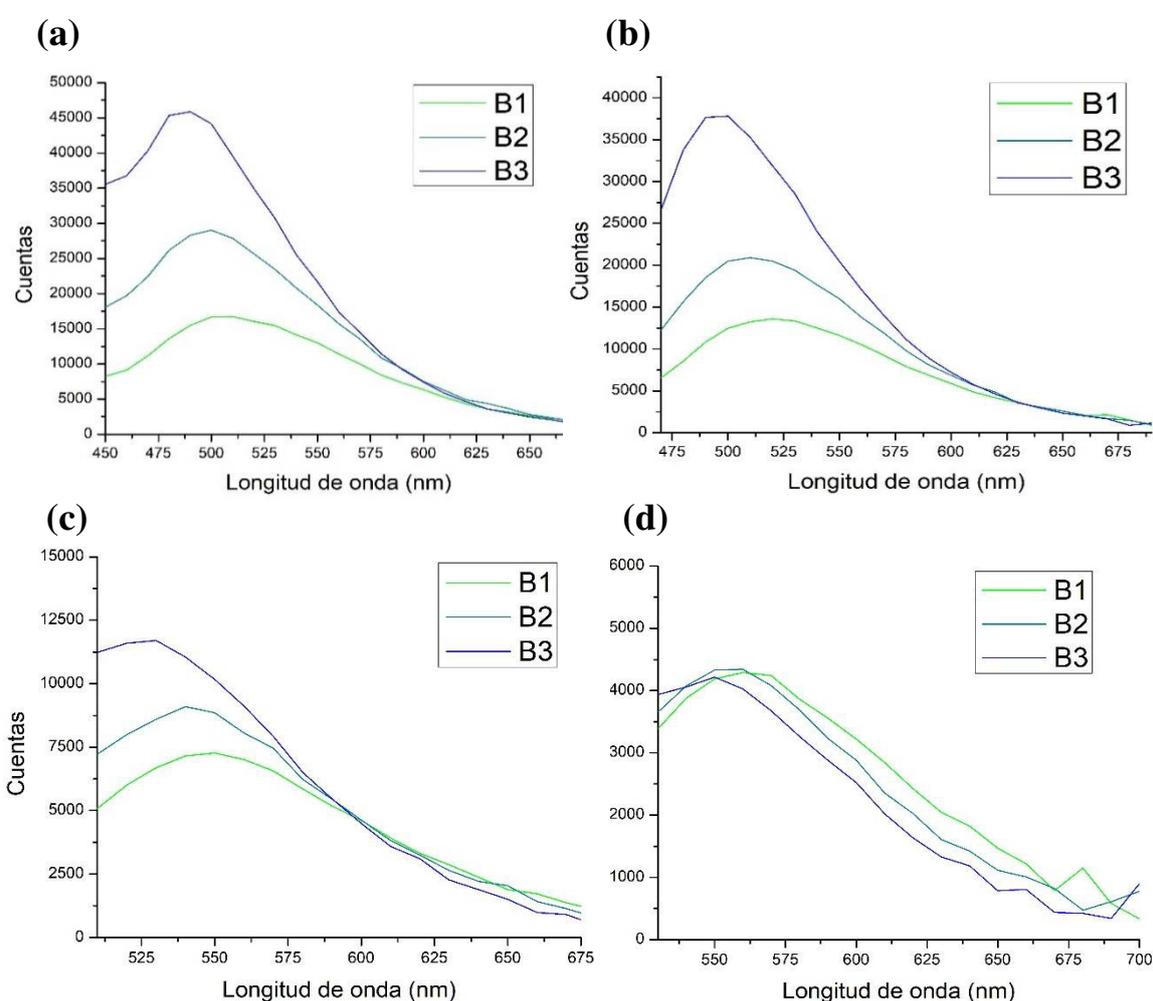
- [52] Htwe, Y.; Chow, W.; Suda, Y.; Thant, A.; Mariatti, M. Effect of electrolytes and sonication times on the formation of graphene using an electrochemical exfoliation process. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, 469, 951-961. DOI:10.1016/j.apsusc.2018.11.029
- [53] Alkhouzaam, A.; Qiblawey, H.; Khraisheh, M.; Atieh, M.; Al-Ghouti, M. Synthesis of graphene oxides particle of high oxidation degree using a modified Hummers method. *Ceram. Int.* **2020**, 46, 15, 23997-24007. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.06.177
- [54] Su, C.; Lu, A.; Xu, Y.; Chen, F.; Khlobystov, A. High-Quality Thin Graphene Films from Fast Electrochemical Exfoliation. *ACS nano.* **2011**, 5, 3, 2332-2339. DOI:10.1021/nn200025p
- [55] Hasan, M. T.; Gonzalez-Rodriguez, R.; Ryan, C.; Faerber, N.; Coffey, J. Photo- and electroluminescence from nitrogen-doped and nitrogen-sulfur codoped graphene quantum dots. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, No. 1804337. DOI:10.1002/adfm.201804337
- [56] Alam, S.N.; Sharma, N.; Kumar, L. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (OGr). *Graphene* **2017**, 6, 1-18. DOI:10.4236/graphene.2017.61001
- [57] Parvez, K.; Yang, S.; Feng, X.; Müllen K. Exfoliation of graphene via wet chemical routes. *SYNMET.* **2015**, 210, 123-132. DOI:10.1016/j.synthmet.2015.07.014
- [58] Emiru, T.; Ayele, D. Controlled synthesis, characterization and reduction of graphene oxide: A convenient method for large scale production. *Egypt. J. Basic Appl. Sci.* **2017**, 4, 74-79. DOI:10.1016/j.ejbas.2016.11.002
- [59] Mishra, P.; Ramachandra, B. A study on the electro-reductive cycle of amino-functionalized graphene quantum dots immobilized on graphene oxide for amperometric determination of oxalic acid. *Microchim. Acta.* **2016**, 186, 646. DOI:10.1007/s00604-019-3745-6.
- [60] Huang, J.; Bao, T.; Hu, T.; Wen, W.; Zhang, X.; Wang, S. Voltammetric determination of levofloxacin using a glassy carbon electrode modified with poly(o-aminophenol) and

graphene quantum dots. *Microchim. Acta.* **2017**, 184, 127-135. DOI:10.1007/s00604-016-1982-5

## ANEXOS

**Anexo I: Espectros de fluorescencia adicionales de los GQDots sintetizados a 180 °C**

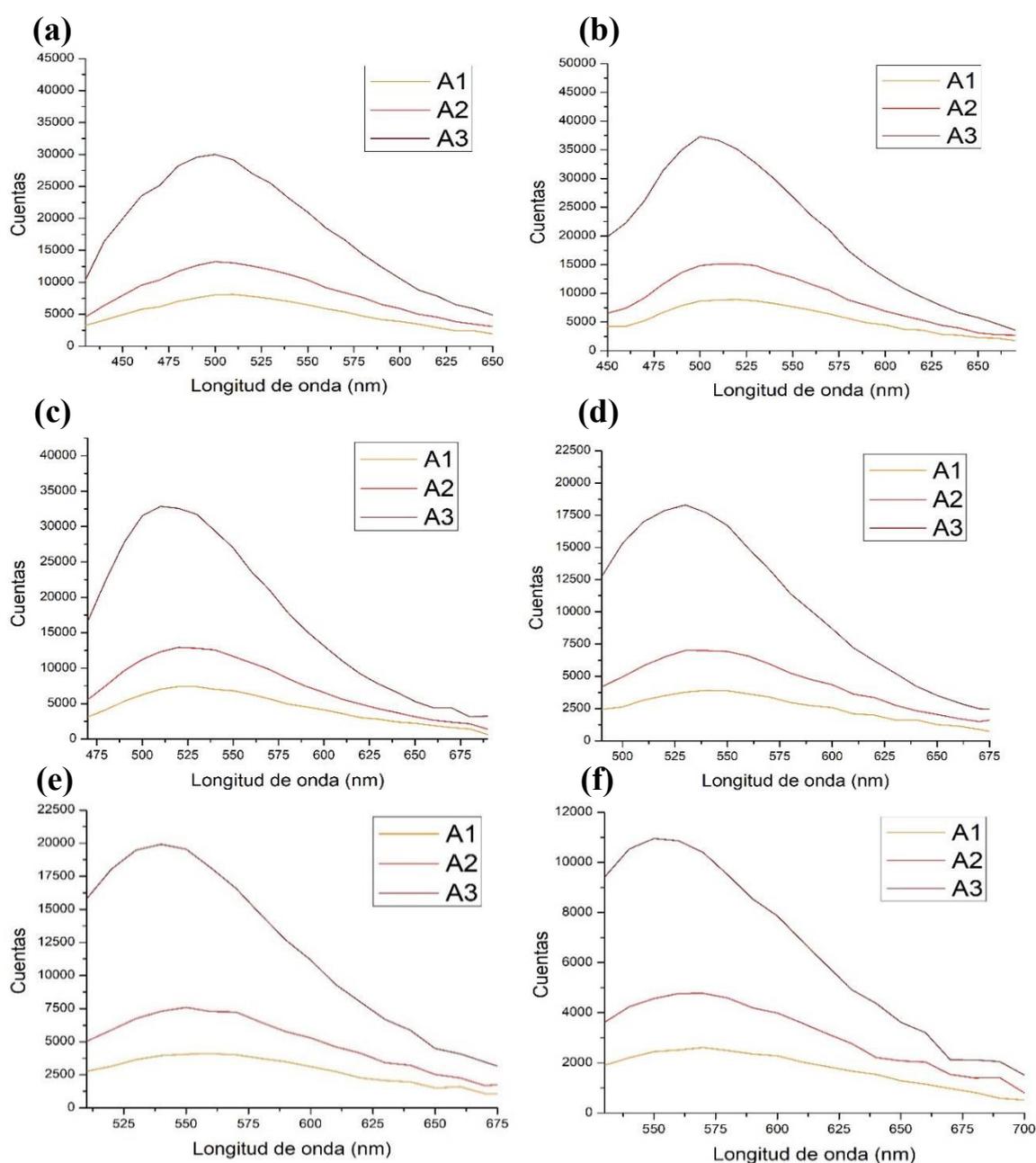
Espectros complementarios a los mostrados en la figura 3.11, utilizando cuatro longitudes de onda de excitación adicionales. Se corrobora que el pico de emisión fluorescente depende de la energía usada en la excitación de los GQDots.[24]



**Figura 1:** Espectros de fluorescencia de GQDots sintetizados a 180 °C, para distintas longitudes de onda de excitación: (a) 420 nm, (b) 440 nm, (c) 480 nm y (d) 500 nm.

## Anexo II: Espectros de fluorescencia de GQDots sintetizados a 120 °C

Los espectros de fluorescencia de las muestras sintetizadas a 120 °C exhiben un comportamiento similar al de los GQDots sintetizados a 180 °C, mostrados en la figura 3.11. Las muestras son consistentes con lo reportado por otros estudios, donde el espectro de emisión fluorescente depende de la energía usada en la excitación de los GQDots.[24]



**Figura 2:** Espectros de fluorescencia de GQDots sintetizados a 120 °C, para distintas longitudes de onda de excitación: (a) 400 nm, (b) 420 nm, (c) 440 nm, (d) 460 nm, (e) 480 nm y (f) 500 nm.