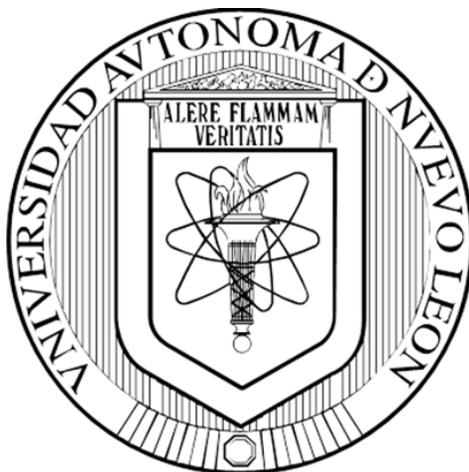


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE NITRURO DE CARBONO
GRAFÍTICO PARA LA CONSTRUCCIÓN DE SENSORES
LUMINISCENTES**

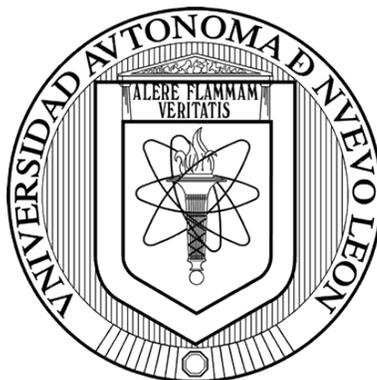
**POR
AUGUSTO CÁRDENAS MENDOZA**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN
CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

NOVIEMBRE, 2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE NITRURO DE CARBONO
GRAFÍTICO PARA LA CONSTRUCCIÓN DE SENSORES LUMINISCENTES**

Por

AUGUSTO CÁRDENAS MENDOZA

**Como requisito para obtener el Grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS
con Orientación en Química de los Materiales**

Dr. Alejandro Vázquez Dimas
Director

Dr. Sergio A. Obregón Alfaro
Co-Director

Noviembre, 2019

RESUMEN

Augusto Cárdenas Mendoza
Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Fecha de graduación: noviembre 2019

Título de estudio: DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA DE NITRURO DE CARBONO GRAFÍTICO PARA LA CONSTRUCCIÓN DE SENSOSES LUMINISCENTES

Número de páginas: 75

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias
con Orientación en Química de los Materiales

Área de estudio: Química de los Materiales

Propósito y Metodología del estudio: En el presente trabajo se realizó la síntesis de nitruro de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) mediante la policondensación térmica de dos fuentes precursoras: melamina y urea. Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante XRD, FTIR, UV-Vis DRS, SEM y PL. Además, se evaluó su utilización como sensor fotoluminiscente frente a la presencia de varios iones metálicos, en especial frente al Fe^{3+} . Posteriormente se realizó la deposición electroforética (EPD) de los materiales bajo distintas condiciones y se caracterizaron los depósitos obtenidos mediante SEM. Finalmente, se evaluó la factibilidad de emplear dichos sustratos como sensores bidimensionales de iones metálicos mediante análisis de la fotoluminiscencia presentada.

Contribuciones y conclusiones: Los resultados demuestran que La síntesis a partir de urea conlleva a la obtención de un material menos cristalino y exfoliado, mientras que la síntesis a partir de melamina conlleva a un material más denso y compacto, el cual presenta mejores propiedades ópticas. Dicho material fue evaluado como sensor fotoluminiscente de iones metálicos, mostrando una sensibilidad para el Fe^{3+} con un rango lineal de 0 a 50 μM . La EPD del material permite controlar la morfología de los depósitos, sin embargo, éstos no pueden ser utilizados como sensores luminiscentes debido a una transferencia electrónica entre el sustrato de aluminio empleado y el $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

Firma del asesor: _____

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos a CONACyT por la beca otorgada, a la UANL por la oportunidad de estudiar el posgrado, la Facultad de Ciencias Químicas por los apoyos administrativos y el uso de instalaciones como CELAES y CIByN.

Así mismo, agradecer a mis maestros durante la maestría por el conocimiento impartido y las enseñanzas en las distintas áreas de esta ciencia. También agradecer a mis compañeros de posgrado por ayudarme en este proceso de aprendizaje. A mi co-asesor el Dr. Sergio Obregón por el apoyo durante el proceso y el desarrollo de la tesis.

Gracias a mis compañeros de Borregos, Tigres y del TEC por siempre estar al pendiente de mi avance y mi desarrollo de la tesis, por siempre apoyarme y motivarme en cada momento de este proceso.

Agradecimientos al Team Dimas, por ser parte fundamental de mi aprendizaje y siempre ser un punto de apoyo durante el proceso de la maestría, gracias a Gaby, Gus, Ferreira, Angel, Fer, Maridely, Sandy y Abner, quienes siempre me ayudaron al cuestionarme sobre mis avances, lo que hacia de tesis. También agradecer al comité tutorial por el apoyo y las correcciones del proyecto durante estos dos años, sus comentarios ayudaron a ampliar mis conocimientos.

Agradezco a mi familia por ser mi motor y a mejorar en cada en día en todos los ámbitos. Por que ellos son mi motivación para crecer y desarrollarme en todos los aspectos, cada experiencia que hemos tenidos me ayudó a forjar mi carácter y solo nosotros sabes el camino y lo que nos ha costado llegar hasta aquí. Gracias a ustedes soy la persona que ven el día de hoy y todo se lo debo a ustedes, cada logro es compartido y es de nosotros como familia. También agradecer a Dios, por permitirme llegar a esta etapa de mi vida con todas las experiencias previas que me llevaron hasta donde estoy.

Por último, pero no por eso menos, agradezco a mi asesor el Dr. Alejandro Vázquez Dimas el director de este proyecto por su mentoría, apoyo y consejería, por ser la primera persona en darme la oportunidad y creer en mí, por corregirme cuando lo necesite y por ser mi maestro, mi asesor, mi mentor y por ser un amigo. Gracias a mi asesor aprendí sobre un área nueva de estudios y logré llegar a este punto y poder conocer toda una rama de la ciencia. Agradecerle por tenerme la paciencia durante este largo proceso y mantenerme siempre tranquilo y motivado.

Gracias a cada persona que formo parte de este trayecto que me ayudo a formarte como estudiante y persona, por cada palabra de aliento y apoyo, y me acompañaron hasta el final de este ciclo, ¡Gracias Totales!

TABLA DE CONTENIDOS

| Capítulo | Página |
|---|--------|
| RESUMEN..... | I |
| AGRADECIMIENTOS..... | II |
| TABLA DE CONTENIDOS..... | III |
| LISTA DE FIGURAS..... | V |
| NOMECLATURA..... | IX |
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| 1.1 Contaminación de agua por metales pesados..... | 1 |
| 1.2 Métodos de detección y cuantificación de metales pesados..... | 4 |
| 1.3 Sensores luminiscentes..... | 6 |
| 1.4 Nitruro de carbono grafitico g-C ₃ N ₄ | 7 |
| 1.4.1 Métodos de síntesis..... | 10 |
| 1.4.2 Aplicaciones de g-C ₃ N ₄ | 11 |
| 1.5 Deposición electroforética (EPD)..... | 12 |
| ANTECEDENTES..... | 16 |
| 2.1 Hipótesis..... | 26 |
| 2.2 Objetivo general..... | 26 |
| 2.3 Objetivos específicos..... | 26 |
| MATERIALES Y MÉTODOS..... | 28 |
| 3.1 Síntesis de nitruro de carbono grafitico (g-C ₃ N ₄)..... | 29 |
| 3.2 Caracterización de nitruro de carbono grafitico (g-C ₃ N ₄)..... | 30 |

| | |
|--|----|
| 3.3 Evaluación de luminiscencia de g-C ₃ N ₄ | 31 |
| 3.4 Deposición electroforética de g-C ₃ N ₄ | 31 |
| 3.5 Evaluación de aplicación | 32 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 34 |
| 4.1 Caracterización de nitruro de carbono grafitico (g-C ₃ N ₄) | 34 |
| 4.1.1 Difracción de rayos x (DRX) | 34 |
| 4.1.2 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) | 35 |
| 4.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) | 36 |
| 4.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 38 |
| 4.1.5 Evaluación de la luminiscencia de g-C ₃ N ₄ | 40 |
| 4.1.6 Evaluación de luminiscencia frente a metales | 45 |
| 4.2 Caracterización de depósitos electroforéticos de g-C ₃ N ₄ | 48 |
| 4.2.1 Imágenes SEM | 48 |
| 4.2.2 PL de depósito de g-C ₃ N ₄ | 51 |
| CONCLUSIONES | 60 |
| REFERENCIAS | 67 |

LISTA DE FIGURAS

| Figura | Página |
|---|---------------|
| Figura 1.4.1. Estructura de g-C ₃ N ₄ compuesta por unidades de s-triazina y heptazina..... | 9 |
| Figura 1.4.2. Esquema de reacción de la obtención de g-C ₃ N ₄ | 11 |
| Figura 1.5.1. Esquema del fenómeno de Deposición Electroforética..... | 14 |
| Figura 4.1. DRX de g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir de melamina y urea como precursores..... | 35 |
| Figura 4.2. FT-IR de g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir de melamina y urea como precursores..... | 36 |
| Figura 4.3. DRS de g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir de melamina y urea como precursores..... | 37 |

| | |
|--|----|
| Figura 4.4. Imágenes de SEM de g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir de melamina como precursor..... | 39 |
| Figura 4.5. Imágenes de SEM de g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir de urea como precursor..... | 39 |
| Figura 4.6. Figura 4.6. Imágenes de TEM de g-C ₃ N ₄ sintetizado por Melamina (a) y (b) y Urea (c) y (d) como precursor..... | 41 |
| Figura 4.7. PL de g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir de melamina como precursor... 43 | |
| Figura 4.8. PL de g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir de urea como precursor..... | 43 |
| Figura 4.9. Comparación de PL de g-C ₃ N ₄ sintetizado a partir de melamina y urea como precursores ($\lambda_{exc} = 250$ nm)..... | 44 |
| Figura 4.10. a) PL de g-C ₃ N ₄ en presencia de iones metálicos ($\lambda_{exc} = 250$ nm), b) Relación de intensidades de PL en presencia (I) y ausencia (I_0) de iones metálicos..... | 46 |
| Figura 4.11. a) PL de g-C ₃ N ₄ en presencia de Fe ³⁺ ($\lambda_{exc} = 250$ nm), b) Linealidad de la relación de intensidades de PL en ausencia (I_0) y presencia (I) de distintas concentraciones de Fe ³⁺ | 48 |
| Figura 4.12. Imagen de SEM del depósito obtenido por EPD de g-C ₃ N ₄ en etanol..... | 49 |

| | |
|---|----|
| Figura 4.13. Imagen de SEM del depósito obtenido por EPD de g-C ₃ N ₄ en isopropanol..... | 50 |
| Figura 4.14. Imagen de SEM del depósito obtenido por EPD de g-C ₃ N ₄ en agua..... | 51 |
| Figura 4.15. Imágenes de SEM de los depósitos obtenidos con una concentración de: 0.5 mg/mL y una diferencia de potencial de a) 1.00 V, b) 1.25 V y c) 1.50 V; 1.0 mg/mL y una diferencia de potencial de d) 1.00 V, e) 1.25 V y f) 1.50 V; y 1.5 mg/mL y una diferencia de potencial de g) 1.00 V, h) 1.25 V y i) 1.50 V..... | 53 |
| Figura 4.16. Imágenes de SEM de los depósitos obtenidos con a) una concentración de 0.5 mg/mL y una diferencia de potencial de 1.00 V y b) una concentración de 1.5 mg/mL y una diferencia de potencial de a) 1.50 V..... | 54 |
| Figura 4.17. PL del depósito obtenido por EPD de g-C ₃ N ₄ en agua..... | 55 |
| Figura 4.18 a) PL de g-C ₃ N ₄ en presencia de Fe ³⁺ ($\lambda_{exc} = 350$ nm), b) Linealidad de la relación de intensidades de PL en ausencia (I_0) y presencia (I) de distintas concentraciones de Fe ³⁺ | 56 |
| Figura 4.19 a) Imagen SEM de depósito de capa de SiO ₂ b) Imagen SEM de depósito de g-C ₃ N ₄ sobre SiO ₂ | 58 |

Figura 4.20 a) Imagen SEM aumentada de depósito de capa dieléctrica de SiO₂
b) Imagen SEM aumentada de depósito de g-C₃N₄ sobre SiO₂
..... 59

Figura 4.21 PL de depósitos por EPD de g-C₃N₄/SiO₂ 60

Figura 4.22. Espectros de fotoluminiscencia de g-C₃N₄ soportado sobre papel filtro antes y después de estar en contacto con una solución de Fe³⁺ 62

NOMECLATURA

| | |
|-----------------------|--|
| AA | Ácido ascórbico |
| cm | Centímetros |
| cm³ | Centímetros cúbicos |
| EPD | Deposición electroforética |
| IBD | Deposición por haces de iones |
| CVD | Deposición por vapor químico |
| DRX | Difracción de Rayos X |
| DOI | <i>Digital Object Identifier</i> |
| ICP-AES | Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente |
| ICP-MS | Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente |
| AAS | Espectroscopía de Absorción Atómica |
| FTIR | Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier |
| FTIR | Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier |

| | |
|-----------------------------|--|
| SERS | Espectroscopía Raman aumentada en superficies |
| UV-vis | Espectroscopía Ultravioleta visible |
| UV-vis RDS | Espectroscopía Ultravioleta visible de Reflectancia Difusa |
| ° | Grados |
| °C | Grados Celcius |
| g | Gramo |
| h | Hora |
| JCPDS | <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i> |
| λ | Longitud de onda |
| m | Metro |
| μL | Microlitro |
| μm | Micrómetro |
| μM | Micromolar |
| SEM | Microscopía Electrónica de Barrido |
| mg | Miligramo |
| mL | Mililitro |
| mm | Miliméto |
| mV | Milivolts |
| min | Minuto |

| | |
|-------------------------------------|---|
| M | Molar (mol L ⁻¹) |
| nm | Nanómetro |
| nM | Nanomolar |
| g-C₃N₄ | Nitruro de Carbono grafitico |
| β-C₃N₄ | Polimorfo de nitruro de carbono |
| % | Por ciento |
| PLD | Pulverización catódica y deposición por láser pulsado |
| rpm | Revoluciones por minuto |
| s | Segundo |
| u | Unidad de masa atómica |
| <i>et al.</i> | Y colaboradores |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Contaminación de agua por metales pesados

En las últimas décadas el mundo ha sufrido crisis ambientales que atentan contra la salud humana, debido principalmente a la contaminación de agua, aire y suelo [1]. El tratamiento de contaminantes en aguas residuales es uno de los aspectos más importantes a evaluar sobre los problemas ambientales, debido a la necesidad vital que se tiene sobre este recurso [2].

Los principales contaminantes presentes en cuerpos de agua provienen de los desechos domésticos, PET y otros plásticos, residuos sólidos urbanos, pesticidas, productos farmacéuticos y materiales derivados de actividad industrial [3]. Dentro de estos últimos contaminantes se encuentran los denominados metales pesados, ya sea como iones o presentes en algunas moléculas. Estos elementos se caracterizan por tener un peso atómico entre 63.5 y 200.6 u, y una gravedad específica superior a 5.0 g/cm³ [4].

Los metales pesados se encuentran comúnmente en los flujos de aguas residuales de los procesos industriales, por ejemplo, textiles, papel, manufactura de pintura, curtido de cuero, manufactura de baterías, manufactura de radiadores de autos, y fuentes de agricultura [5].

Si bien los organismos vivos requieren de algunos metales pesados a nivel traza, una cantidad excesiva de los mismos puede generar alteraciones significativas en el ciclo de los organismos vivos resultando altamente tóxicos [6]. En el caso de los humanos, la presencia de dichos metales repercute en los sistemas inmune, renal, nervioso, hematopoyético, así como daños en ciertos órganos y propician padecimientos como anemia, convulsiones, fibrosis pulmonar, y dermatitis [7], [8]. Además, debido a que no son biodegradables, se pueden acumular en la cadena de alimentos, resultando ser una amenaza al medio ambiente y la salud humana.

El análisis de metales pesados a nivel traza es complicado debido a su baja concentración y la alta complejidad de las muestras [9]. Específicamente, la presencia de metales pesados como Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} y Zn^{2+} ha generado preocupación sobre el monitoreo y detección tanto de sus iones libres como de compuestos relacionados a ellos [10]. Existen un gran número de estudios sobre el efecto del exceso de estos iones en el cuerpo humano, y los síntomas y/o enfermedades que propician.

El cobre es constituyente clave de las enzimas que son responsables de la catálisis de las reacciones de oxidación y reducción de los ácidos grasos, así

como contribuye en la síntesis de fosfolípidos y forma parte de la producción de la hemoglobina en la sangre junto con el hierro. Este metal es importante para el metabolismo animal. Sin embargo, exceder los límites críticos causa malestares como vómito, calambres, convulsiones, o inclusive la muerte [5].

El hierro es uno de los metales de transición esenciales más abundantes en el cuerpo humano, y actúa como protagonista en procesos bioquímicos. Es usado por muchas proteínas como transporte de oxígeno, electrones y catalizador de las reacciones óxido-reducción. La deficiencia de hierro resulta en fatiga, bajo rendimiento de trabajo, y una disminución en la inmunidad, pero cantidades excesivas de hierro se asocian a serias enfermedades como Alzheimer, Huntington y Parkinson [11].

La presencia de níquel superior a los límites críticos puede desarrollar distintos tipos de desórdenes crónicos y agudos en la salud humana, tales como daño a los pulmones, riñones, malestar gastrointestinal como; náusea, vómito y diarrea, así como fibrosis pulmonar, edemas renales y dermatitis cutánea [12].

La contaminación por plomo ha sido reconocida como una potencial amenaza para el aire, agua y suelo. La exposición a niveles excesivos de plomo puede causar daños serios en el cerebro, riñones, sistema nervioso y glóbulos rojos, así como al sistema reproductivo. Los síntomas que puede generar son anemia, insomnio, dolor de cabeza, mareos, irritabilidad, debilidad muscular, alucinaciones y daño renal [13].

El zinc es esencial para el crecimiento y división de celular, así como para el metabolismo de proteínas y carbohidratos. Aunque el cuerpo humano es capaz de soportar concentraciones grandes de Zn, un exceso en este metal puede causar problemas como calambres en el estómago, irritación en la piel, vómito, náusea y anemia, así mismo, se asocia a serias enfermedades como Alzheimer y Parkinson [14].

1.2 Métodos de detección y cuantificación de metales pesados

Debido a la problemática que conlleva la presencia de metales pesados en el agua, existe un gran interés por el desarrollo de distintos métodos para su análisis, ya sean de orden cuantitativo o cualitativo. Algunos de estos métodos son: Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) [15], Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) [16], Espectroscopía de Absorción Atómica (AAS) [17] y Espectrometría de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) [18].

Por otro lado, el análisis de cuerpos de agua muchas veces requiere de métodos rápidos, capaces de ser utilizados en pruebas de campo, con una buena sensibilidad y un bajo límite de detección, por lo que el desarrollo de sensores se ha vuelto de gran interés para la comunidad científica. Un sensor, es un dispositivo que convierte una señal de entrada de una fuente externa, a una señal de salida interpretable. La señal de entrada puede ser cualquier característica medible, mientras que la señal de salida tiende a ser una señal eléctrica o digital [19].

Existen distintos tipos de sensores, los cuales varían según el mecanismo con que trabajan, por ejemplo, sensores electromecánicos, sensores electroquímicos, sensores basados en transistores de efecto de campo, sensores ópticos, entre otros [20].

Los sensores ópticos usan variaciones en la luz visible o ultravioleta como señal de entrada. Estos mismos se pueden representar en términos generales como una fuente de luz con longitud de onda selectiva, el material sensor por sí mismo con el analito de interacción y el detector de luz. Lo que el detector puede registrar varía según la técnica a utilizar, por ejemplo, índice refracción, difracción, absorbancia, reflectancia, fotoluminiscencia, quimioluminiscencia, entre otros [21].

Los sensores ópticos químicos deben lograr dos funciones, primero deben de interactuar con el analito y después reportar dicha interacción. Las matrices de sensores ópticos proveen una forma fácil y eficiente para la detección e identificación de sustratos químicos basados en cambios colorimétricos o fluorescentes, cuantificados por imágenes o datos digitales [22].

Dentro de los sensores ópticos se destacan los colorimétricos [23], plasmónicos [24], de espectroscopía Raman aumentada en superficies (SERS) [25] y los luminiscentes [26].

1.3 Sensores luminiscentes

La luminiscencia es el fenómeno en el cual un material interacciona con un estímulo y sus electrones son llevados a un estado superior de energía o excitación. Posteriormente, cuando los electrones regresan a su estado basal, lo hacen liberando energía luminosa. El mecanismo de un sensor luminiscente consiste en la detección del analito, ya sea por la activación o supresión de la señal de luminiscencia debida a la presencia del mismo analito [27].

Entre los sensores luminiscentes más utilizados, se destaca el uso de luminol, lucigenina, tris(2,2-bipiridina)rutenio(II), y peroxoxalato [28]. Aunque estos sistemas de sensores poseen alta sensibilidad su uso conlleva a protocolos ineficientes y complejos, debido a una baja selectividad [29]. Además, de que su síntesis requiere reacciones de múltiples pasos y el uso de reactivos costosos y/o tóxicos [30].

Por otro lado, los nanocristales semiconductores como CdTe, son sensores fluorescentes, atractivos para estos análisis por su alta sensibilidad. Sin embargo, su desventaja es la toxicidad de sus componentes [31].

Los dendrímeros o dendrímeros poliméricos, son moléculas con grandes ramificaciones que pertenecen a una clase de macromoléculas con dimensiones nanométricas. El uso de estos materiales abarca distintos campos como catálisis, enzimas sintéticas, así como sensores ópticos [32]. Los dendrímeros consisten de tres componentes básicos, por un lado, un núcleo con las unidades que

generan la ramificación, y los grupos funcionales terminales en el exterior de la molécula. El mayor atractivo de este material para ser utilizado en el sensado es la morfología externa que posee, al ser ramificaciones de grupos funcionales estas “terminales” son las que permiten la interacción del sensor óptico con los analitos en cuestión. Asimismo, dada la morfología, los dendrímeros pueden transportar otros materiales que mejoren la detección de dichos analitos, y por ende, mejorar la funcionalidad del material y la selectividad y sensibilidad ante los materiales a detectar [33].

Recientemente, se ha reportado el uso de nitruro de carbono grafitico ($g\text{-C}_3\text{N}_4$) como sensor luminiscente con un alto rango de detección y capacidad de interacción con distintas especies ya sean orgánicas o inorgánicas [8,10,28]. Además, este material ha llamado mucho la atención al ser estable, tener una fácil ruta de síntesis, y además de emitir amplias señales en los espectros de luminiscencia [34].

1.4 Nitruro de carbono grafitico $g\text{-C}_3\text{N}_4$

El estudio de la familia de compuestos de nitruro de carbono data desde 1830, cuando Berzelius y Liebig reportaron la formula general de $(\text{C}_3\text{N}_3\text{H})_n$. Desde 1989, Liu y Cohen predijeron de manera teórica un alótropo, con estructura similar al diamante, libre de hidrógeno con nomenclatura C_3N_4 , el cual sería un material de gran dureza [10]. Cabe resaltar que no se ha probado con certeza la estequiometría de este material y se afirma que la ruta de síntesis y los

precursores que se utilizan, así como el método de síntesis tiene un efecto directo en la obtención del material.

En una discusión más detallada sobre este material, se le reconoce como un polímero semiconductor, el cual está constituido en su mayoría por carbono y nitrógeno, por lo que la química orgánica provee reacciones y herramientas que permiten modificar su reactividad sin la necesidad de cambiar, de manera considerable, la composición general del material [35].

El nitruro de carbono en su forma grafitica es el polimorfo más estable de este compuesto, y ha sido motivo de intensas investigaciones dadas sus propiedades. Existen reportes teóricos sobre un polimorfo de este material, el cual posee una estructura similar al diamante, β -C₃N₄, el cual es referido a tener una alta dureza y baja compresibilidad. Sin embargo, no posee la misma estabilidad, a condiciones ambiente [36].

El g-C₃N₄ posee una estructura compuesta entre anillos de s-triazina y heptazina los cuales forman un polímero bidimensional de s-triazina o heptazina, el cual tiende a formar un plano con enlaces π conjugados, similar al grafito, ver Figura 1. Esta característica se ha comprobado mediante patrones en difracción de rayos X (XRD), y observaciones en imágenes por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) [37]. La estructura de los anillos de heptazina y su alto grado de condensación lo vuelven un polímero con alta estabilidad tanto térmica como química, al no deteriorarse o descomponerse en presencia de ácidos, bases y solventes orgánicos, al mismo

tiempo que mantiene una estructura que favorece su utilización en aplicaciones electrónicas, al tener un intervalo medio de banda prohibida, la cual se define como la diferencia de energía entre la banda de conducción y la banda de valencia, dando un comportamiento como un semiconductor [38].

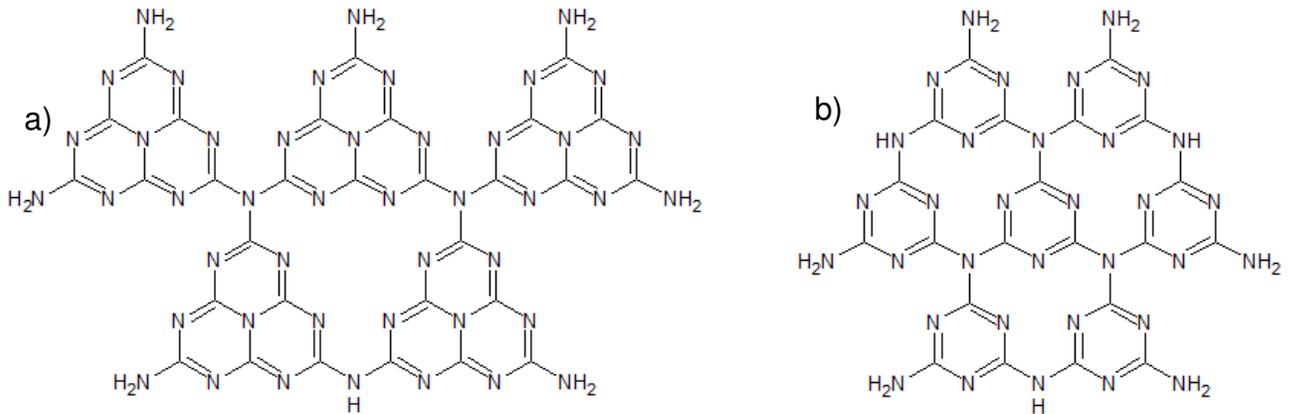


Figura 1.4.1. Estructura de g-C₃N₄ compuesta por unidades de a) heptazina y b) s-triazina.

El atractivo de este material proviene de su fácil síntesis, al igual que las propiedades de este material, comenzando por una alta estabilidad térmica a condiciones de hasta 600 °C, al igual que demostrar una alta intensidad en cuanto a luminiscencia, al mismo tiempo una buena fotoestabilidad y una excelente biocompatibilidad [35]. Así mismo, dichas propiedades han dado lugar a su investigación y posible utilidad en fotocátalisis y degradación de materiales [39]. Demostrando ser un material con gran variedad de aplicaciones y partiendo de

un gran número de síntesis y posibles precursores, enfatizando la versatilidad de material y su fácil ruta de síntesis y obtención.

1.4.1 Métodos de síntesis

Una de las ventajas de este material es que su síntesis puede llevarse a cabo de manera relativamente sencilla a partir de diferentes precursores con alto contenido de nitrógeno, entre ellos se resalta el uso de urea, tiourea, cianamida, melamina o dicianamida [40]. La ruta de síntesis de este material es muy versátil y existen distintas maneras de obtener el material con propiedades morfológicas específicas, dependiendo el tratamiento utilizado, además del precursor utilizado.

La calcinación de los precursores es la tendencia para obtener este material, por lo que gran parte de los reportes que se han investigado realizan un tratamiento térmico en crisol de cerámica a distintas temperaturas entre 300 y 600 °C, en tiempo de 2 a 6 h dependiendo el rango de temperatura a usar y el tipo de morfología que se quiere obtener del material. En su mayoría los precursores más utilizados son urea, melamina o tiourea, por ser ricos en grupos nitrógeno, aunque el material final es dependiente del precursor utilizado en cuanto a las unidades de heptazina y triazina que se pueden obtener [27], [41]. La Figura 1.4.2 muestra un esquema de reacción para la obtención de g-C₃N₄.

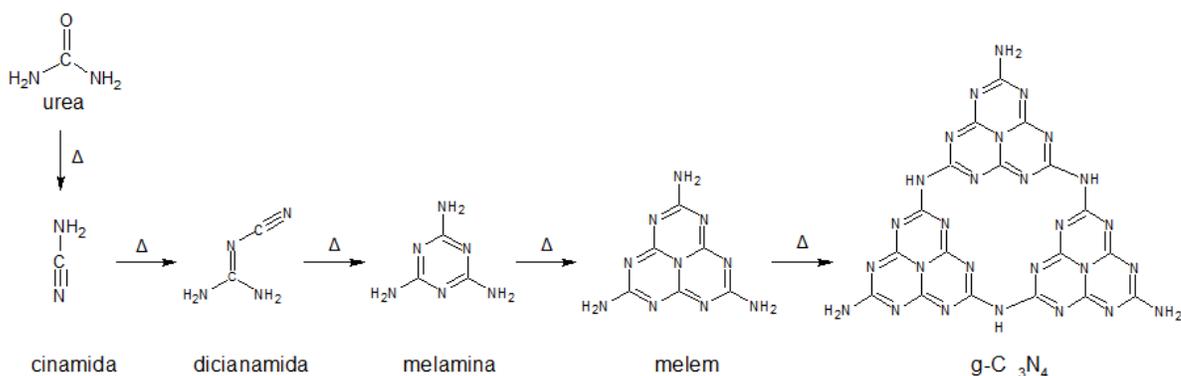


Figura 1.4.2. Esquema de reacción de la obtención de g-C₃N₄.

1.4.2 Aplicaciones de g-C₃N₄

Dentro de las aplicaciones de este material se ha reportado su uso en fotocatalisis, como material para la fotodegradación de contaminantes, como polímero semiconductor, como catalizador, en la evolución de hidrógeno/oxígeno así como la reducción de CO₂, también se ha analizado como material transportador de fármacos, al igual que en aplicaciones biomédicas, y como sensor ya sea de carácter electroquímico, o luminiscente [10], [40].

Así mismo, tiene una potencial aplicación en áreas como la conversión de energía, almacenamiento de hidrógeno y dióxido de carbono, en celdas solares, así como en sensores de humedad y gases [42], [43]. Siendo de particular interés el funcionamiento de este material como sensor luminiscente ya sea en polvo o en depósitos de este material sobre algún tipo de sustrato.

Si bien, la aplicación de dicho material como sensor luminiscente puede llevarse a cabo en dispersión, muchas veces es necesaria la formación de recubrimientos o depósitos que permitan una detección más rápida o incluso crear dispositivos que puedan emplearse en pruebas de campo.

Diferentes técnicas se han usado para crecer películas delgadas de g-C₃N₄, entre las que se destacan la técnica de deposición por haces de iones (IBD), deposición por vapor químico (CVD), pulverización catódica y deposición por láser pulsado (PLD) [44].

En este sentido, la deposición electroforética (EPD, por sus siglas en inglés) se ha utilizado recientemente en la fabricación de diversos tipos de sensores debido a que es una técnica económica, fácil de implementar, permite depositar diferentes materiales y se puede modificar la morfología del depósito controlando los parámetros de deposición [45], [46].

1.5 Deposición electroforética (EPD)

La electroforesis es uno de los llamados fenómenos electrocinéticos, los cuales se producen en fluidos heterogéneos, es decir, un fluido que contiene partículas. La electrocinética se ocupa del comportamiento eléctrico en el límite de fases entre las partículas y el fluido [47]. Algunos de los principales ejemplos de fenómenos electrocinéticos que han sido estudiados son; el movimiento de un líquido a través de un capilar bajo la influencia de una fuerza electromotriz externa, fenómeno que ha sido denominado como electro-osmosis; el

movimiento de partículas bajo la influencia de una fuerza electromotriz externa, denominado como electroforesis; la generación de fuerza electromotriz por el flujo de un líquido a través de un capilar, llamado potencial de transmisión; y la generación de una fuerza electromotriz por la caída de partículas a través de un fluido, conocido como potencial de sedimentación [48]. Además, mediante el estudio de estos fenómenos se dio lugar al concepto de doble capa eléctrica que ha permitido entender la estabilidad coloidal [49].

La EPD es el proceso de formar capas de partículas depositadas sobre un sustrato. En este proceso, las partículas están cargadas eléctricamente y dispersas en un medio líquido. El mecanismo de la EPD involucra dos etapas: en la primera, se aplica un campo eléctrico entre los electrodos, y las partículas cargadas, que se encuentran suspendidas en un líquido adecuado para favorecer el movimiento de las mismas, migran hacia el electrodo de carga opuesta, conocido como el fenómeno de electroforesis. En la segunda etapa, las partículas se acumulan en el electrodo de depósito y crean una película relativamente compacta y homogénea.

Para que sea eficaz la aplicación de esta técnica, es esencial producir una suspensión estable que permita a las partículas cargadas el libre movimiento al momento de aplicar un campo eléctrico. Por lo tanto, esta técnica se puede aplicar a cualquier sólido que esté disponible como polvo fino ($< 30 \mu\text{m}$) o como suspensión coloidal, incluyendo metales, polímeros, cerámicos y vidrios [50]. Así mismo, para poder obtener las películas delgadas se debe mantener un control de los distintos parámetros como pH, concentración de partículas, solvente

utilizado para la dispersión, material del electrodo, y el voltaje utilizado en la fuente de poder.

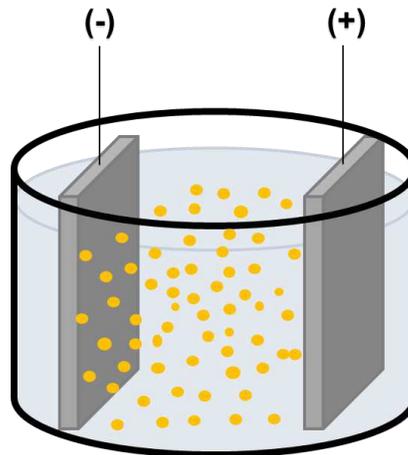


Figura 1.5.1. Esquema de fenómeno de Deposición Electroforética

La técnica de deposición electroforética tiene una amplia rama de aplicación en el procesamiento de materiales cerámicos avanzados y recubrimientos, el cual a su vez ha tenido mucho mayor interés tanto en el sector académico como industrial, no solo por su alta versatilidad de usarse con distintos materiales y combinaciones, sino también por su relación costo-efectividad al requerir aparatos o equipos simples y es de fácil uso, como lo expresan Besra *et al.* en 2007 y Ma *et al.* en 2018 [51], [52]. En este mismo reporte ellos destacan que este proceso tiene la ventaja de utilizar equipos simples, poca o nula limitante ante la forma del sustrato al tener la facilidad de poderse depositar el material sobre sustratos planos, cilíndricos o, de cualquier forma, con solo hacer una ligera modificación al diseño y posicionamiento del electrodo. Además, una de las mayores ventajas que presenta esta técnica es el poder controlar el grosor y la

morfología del material depositado, haciendo ajustes en los tiempos de deposición y el potencial aplicado en el proceso.

En el estudio de Zhitomirsky en 2002 [53], se explica que pueden suceder dos tipos de deposiciones electroforéticas, dependiendo en que electrodo ocurre la deposición. Cuando las partículas están cargadas positivamente, la deposición sucede en el cátodo y el proceso lleva el nombre de deposición electroforética catódica. Mientras que la deposición de las partículas cargadas negativamente en el electrodo positivo, ánodo, es referenciado como deposición electroforética anódica. Haciendo modificaciones apropiadas de las cargas superficiales de las partículas, cualquiera de las dos deposiciones es posible.

Por otro lado, Sakka y *et al.* en 2010 [54] definen que dentro de los factores más importantes que afectan la microestructura del material dentro del proceso de EPD se destaca la preparación de la suspensión y los métodos de aplicación de los campos eléctricos. Una de las ventajas significativas del uso de campo eléctrico es que las partículas cargadas en la solución no migren necesariamente al electrodo más cercano, sino que migrarían a lo largo del gradiente de potencial eléctrico en un espacio lleno de solución y se depositaría.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

La variedad de investigaciones sobre el g-C₃N₄ ha dado como resultado una familia de micro y nanoestructuras que aún sigue extendiéndose. La ruta de síntesis, temperaturas de condensación, composición de materiales y su morfología son algunos de los factores determinantes para la estructura y propiedades adquiridas por el g-C₃N₄, tal como lo reportan Jian Liu, *et al.* [10], en 2016 en un artículo de revisión bibliográfica. Los autores recopilan reportes de este material bajo diferentes morfologías tales como material mesoporoso, nano hojas o películas delgadas, nanotubos, nanocables, compósitos de g-C₃N₄, puntos cuánticos, entre otros. Durante la discusión e investigación en el tema, los distintos autores concluyen en las ventajas de este material, principalmente por ser un compuesto libre de metales, lo que a su vez lo vuelve un material no tóxico. También es importante comprender que en los distintos estudios que se han elaborado y basado en lo que los autores expresan dentro de sus artículos, se define que el material en bulto (“bulk”) posee por sí mismo un buen

funcionamiento y propiedades tanto de semiconductor como para fotocatalisis y las aplicaciones ya previamente mencionadas. Sin embargo, también hablan de cómo este material gráfítico tiene mejores propiedades, las cuales se potencian y aumentan estas características, cuando se encuentra en tamaños nanométricos, comparado con el material en bulto. Además, mencionan que el g-C₃N₄ ha ganado interés al ser el polimorfo más estable y poseer una estructura similar al grafito, con enlaces covalente fuertes entre C-N en lugar de C-C en cada capa.

La estructura de anillos tipo tri-s-triazina y el alto grado de condensación, es decir el alto número de unidades tri-s-triazina enlazadas, brindan al polímero gran estabilidad térmica y resistencia al ataque químico, así como una estructura química de un semiconductor, lo que le permite ser utilizado como catalizador libre de metales. Los autores destacan los avances en investigación de este material en un lapso de 20 años, además, de sus otras aplicaciones emergentes, como por ejemplo en el área biomédica al ser utilizado como marcador fluorescente o incluso en la liberación de fármacos, así como su aplicación en sensores basados en fenómenos electroquímicos y luminiscentes, al ser un material con una señal particular a ciertas longitudes de onda de excitación, y así mismo dar una explicación teórica de cómo se da el comportamiento o la interacción entre el g-C₃N₄, y los distintos iones metálicos, y algunas moléculas orgánicas [10].

En este sentido Zhang *et al.* [55], en 2014, reportaron el uso de nanopuntos poliméricos de g-C₃N₄ para la detección y cuantificación de iones Fe³⁺ y Cu²⁺. La

razón detrás de este estudio radica en la necesidad e importancia de poder rastrear y detectar estos iones en concentraciones pequeñas, para poder así evitar riesgos a la salud. Así mismo, se busca la opción de poder detectar estos metales evadiendo los métodos caros o con equipos complejos que dificultan el poder llevar a cabo la detección de los iones previamente mencionados.

En un primer paso sintetizaron g-C₃N₄ a partir de urea mediante un tratamiento térmico a 600 °C durante 4 h y posteriormente obtuvieron los nanopuntos mediante un proceso hidrotermal a 180 °C por 10 h. Los nanopuntos obtenidos mostraron un tamaño entre 5 y 20 nm, además de una emisión en el visible a 437 nm cuando fueron excitados con una longitud de onda 365 nm, estableciendo que las mejores señales se obtuvieron en los rangos de 300 a 400 nm y lo atribuyen a la uniformidad de la superficie del material. Dicha emisión se vio disminuida al entrar en contacto con soluciones de Fe³⁺ y Cu²⁺ logrando límites de detección de 1.0 y 0.5 nM, respectivamente. Cabe resaltar que de igual manera si hizo la prueba con otro número de iones metálicos y donde sus resultados fueron negativos y no se mostró ninguna o muy poca disminución en la intensidad de luminiscencia. De igual manera, los autores afirman que existe una dependencia en la detección de ion Cu²⁺, al establecer que se necesita la presencia de Fe³⁺ para poder detectarlo. También es importante aclarar que estos autores definen que existe un efecto en cuanto al pH en la solución, y que en medios básicos se obtiene la mejor intensidad, la cual va disminuyendo conforme el pH tiende a condiciones ácidas.

Ese mismo año Rong *et al.* [56], detectaron $K_2Cr_2O_7$ y ácido ascórbico (AA) en muestras acuosas mediante la disminución de la luminiscencia de nanohojas de g-C₃N₄. Bajo las mejores condiciones lograron un límite de detección de 0.15 μ M con un rango lineal de 0.6 a 300 μ M. El g-C₃N₄ fue preparado mediante tratamiento térmico de melamina a 550 °C por 7 h, seguido de un tratamiento a reflujo con HNO₃ a 120 °C por 24 h y finalmente un tratamiento ultrasónico por 16 h. El material obtenido mostró una emisión a 438 nm al ser irradiado con una longitud de onda de 360 nm. La presencia de iones Cr⁶⁺ disminuyó considerablemente dicha emisión, lo que sugiere que el g-C₃N₄ es un buen candidato para la construcción de sensores luminiscentes.

En el experimento realizado por Rong y colaboradores, la prueba de luminiscencia se hizo con las nanohojas en una solución buffer con pH de 4.0. Así mismo, en este estudio se hicieron pruebas de detección en presencia de distintos iones metálicos para determinar la selectividad del material y el efecto de presencia de distintos iones en una misma solución, la concentración de los iones fue de 200 μ M. Otro aspecto importante de lo realizado en este artículo es que se llevaron a cabo pruebas en medios controlados al igual que en pruebas de campo, así como en presencia de diversos iones metálicos, para la detección de Cr⁶⁺. Mientras que para la detección de AA se usaron muestras de fluidos biológicos, con el objetivo reactivar la luminiscencia de g-C₃N₄. El enfoque que le dieron los autores fue que las nanohojas de g-C₃N₄ tiene la función de disminuir su emisión de luminiscencia en presencia de iones Cr⁶⁺, para después reactivar esta misma con la presencia ácido ascórbico.

La mayoría de los estudios que se han realizado sobre este material concluyen en que es un material con amplio campo de investigación debido a las características que posee el g-C₃N₄. Jingqi et al. [57], en 2015, realizaron un reporte sobre el uso de nanofibras ultradelgadas de g-C₃N₄ para la detección de Fe³⁺ por medio del fenómeno de disminución de la luminiscencia. Para sintetizar el material, partieron de la calcinación de melamina en un sistema semi-cerrado, tomando 10 g de melamina en un crisol de aluminio que se calentó a 600 °C por 2 h, después para la obtener las nanofibras, se le dio un tratamiento de hidrólisis, utilizando 200 mg de g-C₃N₄ en bulto en una dispersión de 10 mL de solución acuosa de NaOH (8 M). Dicha detección se realizó dispersando las nanofibras en una solución buffer de tris(hidroximetil)aminometano-HCl (10 mM, pH 7.4). La experimentación se llevó a cabo utilizando 30 µL de la dispersión de nanofibras de g-C₃N₄ y se agregaron a 270 µL de tris-HCl, para posteriormente ir agregando iones de Fe³⁺. Conforme se agregaron los iones de Fe³⁺ se pudo ver un cambio en la intensidad de fluorescencia medida a una longitud de onda de excitación de 365 nm después de 5 min de reacción, disminuyendo así mismo la intensidad conforme aumentaba la concentración de Fe³⁺. Al igual que otros autores, hicieron pruebas de selectividad del material en presencia de distintos iones metálicos, demostrando que existe una inclinación del material hacia la detección de Fe³⁺ debido a la afinidad del ion con la molécula de g-C₃N₄. Las pruebas de luminiscencia que se llevaron a cabo fueron tanto en soluciones controladas, como en cuerpos de agua tomando muestras de una provincia en China. Los autores estimaron primero de manera teórica y después obtuvieron por

experimentación un límite de detección de 0.05 μM y un rango lineal de 0 a 40 μM .

De manera similar, Bian et al. [27], reportaron en 2016 la utilización del g- C_3N_4 como un sensor luminiscente para la detección de iones de Ag^+ . Este trabajo representa una variante para la detección de este ion, debido a que el pretratamiento de muestra y los instrumentos requeridos normalmente para la detección de este ion son de alto costo. Para ello sintetizaron nanohojas de g- C_3N_4 mediante tratamiento térmico de melamina a 550 $^{\circ}\text{C}$ por 4 h, el material obtenido fue homogenizado en un mortero de ágata, para después tomar 15 mg del polvo de g- C_3N_4 y llevar a exfoliar el producto por medio de ultrasonificación durante 16 h en 5.0 mL de agua desionizada. En su proceso se determinó cómo el pH de la solución afecta la sensibilidad y selectividad en la detección, en este caso de los iones de Ag^+ .

El procedimiento analítico partió utilizando una cantidad conocida de las nanohojas de g- C_3N_4 , la cual fue diluida en 2.0 mL de una solución buffer de fosfato, después se agregaron distintas concentraciones de Ag^+ a la solución y se mezcló por 7 min. Los espectros de luminiscencia que se obtuvieron fueron a una longitud de onda de excitación de 320 nm. Dentro de los análisis que realizaron, se estudió la detección de iones de Ag^+ a distintas concentraciones alcanzando un límite de detección de 27 nM. Además, se trató este sensor en presencia no sólo de iones de Ag^+ 2.0 μM , sino también en presencia de otros metales, obteniendo como resultado que la presencia de otros metales no disminuye la luminiscencia del material de la misma manera que el ion Ag^+ . Los

autores atribuyen esta interacción entre el g-C₃N₄ y el ion metálico a que se combinan con el estado basal del material para formar un complejo estable. Este reporte indica que el g-C₃N₄ presenta un comportamiento adecuado para detectar metales en bajas concentraciones.

En otro estudio sobre este polimorfo de nitruro de carbono, Ghasem Shiravand *et al.* [58], reportaron en 2018, la síntesis y utilidad de nanopartículas de g-C₃N₄ ricas en grupos carboxilo para la detección de Hg²⁺ y Fe³⁺ en medio acuoso por medio del fenómeno de disminución de la luminiscencia. A diferencia de otros autores, Shiravand *et al.* [58] sintetizaron nanohojas de g-C₃N₄ a partir de una polimerización termal de diciandiamida bajo atmosfera inerte, para después, preparar las nanopartículas de g-C₃N₄ carboxiladas, por medio de una oxidación vía hidrotermal de las nanohojas previamente obtenidas. Se demostró por análisis de AFM que el material obtenido consistía en 18 capas de g-C₃N₄.

Los resultados mostraron un cambio en la intensidad de fluorescencia del g-C₃N₄ conforme existe una mayor concentración de iones, para este caso específicamente los iones de Hg²⁺ y Fe³⁺. El análisis se llevó a cabo en distintos medios, por un lado, se trabajó en una solución acuosa y también se hizo el análisis a nivel de campo; para ambos análisis se identificaron de manera aislada los iones, así como una situación en presencia de distintos iones de metales, siendo en ambos casos resultados positivos, variando en el aspecto cuantitativo y cualitativo de iones presentes. La respuesta hacia estos iones se le atribuye a la afinidad entre el grupo carboxilo y el ion de Hg²⁺. Los límites de detección obtenidos para estos metales fueron de 12 nM para Hg²⁺, y de 190 nM para Fe³⁺,

siendo el valor obtenido para Hg^{2+} comparable con el permitido por la EPA para el agua potable que equivale a 10 nM.

El uso de g- C_3N_4 como sensor luminiscente ha dado resultados positivos en la detección de distintos iones, aunque cabe señalar que hasta ahora no se han encontrado reportes del uso de g- C_3N_4 como un sensor luminiscente en forma de depósitos bidimensionales. Sin embargo, Hernández-Uresti *et al.* [39], reportaron en 2018, la deposición electroforética (EPD) de g- C_3N_4 para formar recubrimientos fotocatalíticos para la degradación de contaminantes farmacéuticos. La preparación del material se basó en la policondensación de la melamina a 500 °C por 4 h, para obtener el polvo de g- C_3N_4 , y después se realizó la EPD en dispersión acuosa, para lo cual se variaron los voltajes de deposición. La EPD se llevó a cabo en celdas electroforéticas a las cuales se les aplicó un voltaje constante por 24 h, entre dos electrodos que estaban alineados verticalmente y con 1 cm de distancia. Se utilizaron sustratos de aluminio comercial de 0.8 cm x 4 cm como electrodos de deposición. Para cada proceso experimental se utilizaron 20 mg de g- C_3N_4 preparado en una dispersión de 20 mL de agua sin ningún tratamiento previo ni extra, los voltajes utilizados para la deposición estuvieron en el intervalo de 1.00 a 2.00 V, después de llevarse a cabo las 24 h de deposición, se separó los electrodos de la suspensión y se mantuvo el voltaje por 15 min.

Los autores determinaron que la diferencia de potencial tiene un efecto en el control morfológico del material depositado. Al utilizar 1.00 V, se obtuvo una película compacta del material, mientras que a 1.25 V, se obtuvo recubrimiento

más rugoso debido a la aglomeración de partículas de g-C₃N₄. Cuando se cambió el voltaje a 1.50 V o superior, la EPD promovió la formación de recubrimiento de g-C₃N₄ con morfología de punta de lanza en los aglomerados. Sin embargo, para voltajes superiores de 1.50 V, los recubrimientos obtenidos no cumplieron con la función que buscaban, que es la degradación del antibiótico. Las estructuras como nanopelículas favorecen una mayor área de contacto, por lo que podrían representar una ventaja en el material para funcionar como sensores y poder identificar las especies iónicas de los metales con mayor facilidad [59]. Cabe señalar que en la literatura existen reportes sobre la modificación morfológica de otros materiales, además del g-C₃N₄, utilizando la técnica de deposición electroforética.

En el trabajo reportado por Obregón, *et al.* [60] en 2018, explican el uso de materiales como óxidos metálicos, semiconductores, grafenos, partículas metálicas y biomateriales para deposición electroforética, en este mismo reportaron la deposición de molibdato de plomo, un fotocatalizador para la degradación de compuestos orgánicos complejos. En este artículo se analiza el efecto de un solvente como isopropanol a 8, 10, 12 y 14 V por 30 min. La forma de comprobar el efecto de la variante en los parámetros fue medida por medio de la respuesta fotocatalítica del material. Conforme se aumentó el voltaje de 8 a 12 V, se observó un aumento en la actividad fotocatalítica, sin embargo, llegando a 14 V, se ve una disminución en la actividad fotocatalítica del material.

Vázquez, *et al.* [61], en 2015 llevaron a cabo la deposición electroforética de sulfuro de cadmio, con distintas proporciones, a distintos voltajes para evaluar el

efecto de esta variación en la morfología de la película, utilizando valores de 300, 600 y 900 mV por 24 horas, para las partículas denominadas CdS tipo A. Así mismo se analizó el efecto del ambiente iónico en la morfología característica de las películas de CdS a 600 mV por 24 h para las partículas CdS tipo A, B y C. En este estudio se definió que existe una diferencia en morfología obtenida según la relación de los precursores, obteniendo menor tamaño de partícula para diferentes muestras; así como una diferencia en la morfología del material dados los tiempos de depósito.

Con base en la literatura revisada, existen diferentes reportes del uso g-C₃N₄ como material para detectar diferentes iones metálicos como Ag⁺, Cu²⁺, Hg²⁺, Fe³⁺ y Cr⁶⁺ mediante el fenómeno de disminución de la luminiscencia. La ruta de síntesis del material tiene un efecto directo en el nitruro de carbono que se utilizará, primero que nada, en la morfología del material a utilizar, así como en el funcionamiento de este, ya sea como puntos cuánticos, nanohojas, o nanopartículas. Sin embargo, gran parte de dichos reportes utilizan al material en suspensión acuosa lo que complicaría su uso en pruebas de campo, además, los métodos de síntesis requieren una modificación morfológica para lograr una respuesta del material.

No se han encontrado reportes de depósitos bidimensionales de g-C₃N₄ para su uso como sensores luminiscentes, lo cual permitiría una aplicabilidad más sencilla en pruebas de campo o en la construcción de dispositivos. La técnica de EPD ha resultado ser una opción viable para la obtención de depósitos bidimensionales de diversos materiales, gracias a su bajo costo y fácil

implementación, incluyendo el g-C₃N₄. Además, presenta la ventaja de poder modificar la morfología del depósito, lo que podría resultar en la obtención de depósitos con propósitos específicos según la aplicación que se le quiere dar al material y en este caso resulta en un método más sencillo para la obtención de sensores luminiscentes.

2.1 Hipótesis

Los depósitos de g-C₃N₄ obtenidos mediante deposición electroforética presentan cambios en las propiedades ópticas al entrar en contacto con iones de metales pesados lo que permite su utilización como sensores luminiscentes.

2.2 Objetivo general

Obtener depósitos electroforéticos de g-C₃N₄ y evaluar su uso como sensores luminiscentes.

2.3 Objetivos específicos

- Sintetizar g-C₃N₄ mediante diferentes precursores, melamina y urea.
- Caracterizar el g-C₃N₄, mediante XRD, FT-IR, PL, DRS, SEM y TEM.
- Evaluar la respuesta luminiscente de los materiales frente a diferentes iones de metálicos (Ca²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺).

- Depositar electroforéticamente el g-C₃N₄ que presente la mejor respuesta luminiscente.
- Caracterizar los depósitos de g-C₃N₄ mediante SEM y PL.
- Evaluar el uso de los depósitos de g-C₃N₄ como sensores luminiscentes de iones de metales pesados.

CAPITULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

En el presente capítulo se describe el procedimiento empleado para la síntesis del g-C₃N₄, por medio de un tratamiento térmico, así como su caracterización por distintas técnicas, tales como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y fotoluminiscencia (PL); así mismo se describe del proceso de deposición electroforética (EPD), utilizado para la formación de los sensores luminiscente de estructura bidimensional, los cuales después de su síntesis también fueron caracterizados por las técnicas de DRS, SEM y PL. Por medio de estas caracterizaciones se determinó la funcionalidad del material como sensor luminiscente tanto en dispersión coloidal como en sustrato bidimensional.

Los reactivos utilizados fueron los siguientes: melamina (Sigma-Aldrich pureza > 99%) y urea (Sigma-Aldrich pureza > 95%), etanol (Sigma-Aldrich pureza > 99.8%), isopropanol anhidro (Sigma-Aldrich pureza > 99.5%), Ca(NO₃)₂ · 4H₂O (Sigma-Aldrich pureza ≥ 99%), Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (Sigma-Aldrich pureza 99-104%), Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (Sigma-Aldrich pureza ≥ 98%), Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (Sigma-

Aldrich pureza $\geq 97\%$), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich pureza $\geq 99\%$), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich pureza 98%). Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación previa a su uso.

Los equipos que se utilizaron fueron: espectrofotómetro de ultravioleta-visible por reflectancia difusa Thermo Scientific modelo Evolution 220 ubicado en la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas (FCFM) de la UANL; espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier Perkin-Elmer Modelo Spectrum One ubicado en el laboratorio de instrumentación analítica, microscopio electrónico de barrido por Emisión de Campo JEOL modelo JSM 6701F ubicado en el laboratorio de microscopía, el equipo de Difracción de rayos X Bruker modelo D2 Phaser ubicado en el laboratorio de materiales II en la División de Estudios de Posgrado, y espectrofotómetro de fotoluminiscencia Perkin Elmer modelo LS 55 ubicado en el laboratorio de biología molecular, todos pertenecientes a la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la UANL; Además, se empleó un Microscopio electrónico de transmisión FEI modelo Tecnai F30 ubicado en el Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica IPICYT. Los trabajos experimentales fueron llevados a cabo en las instalaciones del Centro de Laboratorios Especializados y el Centro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología (CIBYN) de la FCQ.

3.1 Síntesis de nitruro de carbono gráfico (g-C₃N₄)

Para obtener este material se siguió la metodología reportada por Hernández-Uresti, et al. [39], donde la síntesis del g-C₃N₄, se llevó a cabo por medio de una

policondensación térmica, en la cual se tomaron 5.0 g de un precursor rico en nitrógeno y este se colocó en un crisol con tapa, para así evitar la sublimación del material, el cual entró a un tratamiento térmico a 500 °C por 4 h. Para la síntesis de este material se evaluó el uso de dos precursores distintos: melamina y urea, el polvo obtenido de cada precursor fue caracterizado para evaluar la respuesta de cada uno y se seleccionó el de mayor funcionalidad.

3.2 Caracterización de nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄)

El material obtenido se homogenizó utilizando un mortero de ágata, para su posterior caracterización. El material se caracterizó por medio de DRX, empleando la radiación de Cu K α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) a una velocidad de 0.5° cada 0.5 s con un barrido de 5° a 90° para conocer las fases cristalinas presentes del g-C₃N₄. Así mismo, el material se analizó por FT-IR para conocer los modos vibracionales del material, buscando la señal para las unidades de triazina y heptazina. También se realizó la caracterización por medio de DRS, donde se buscó corroborar su comportamiento como material semiconductor.

Con el objetivo de obtener información estructural y morfológica del material, este mismo fue analizado mediante imágenes de SEM y TEM. Por último, se hizo el análisis de PL, donde se observó el comportamiento del material y las bandas de emisión bajo distintas longitudes de excitación.

3.3 Evaluación de luminiscencia de g-C₃N₄

Una vez sintetizados los materiales con los diferentes precursores, se evaluó su respuesta luminiscente en presencia de los iones metálicos (Ca²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺). Para ello se realizó una dispersión acuosa utilizando 1.5 mg de g-C₃N₄ dispersos en 50 mL, a continuación, se sometió a un baño ultrasónico durante 30 min. Posteriormente, se tomaron 3 mL de esta dispersión para medirse como blanco del material, y obtener los valores de respuesta de luminiscencia con una $\lambda_{exc} \sim 250$ nm. Finalmente se adicionaron los distintos iones de metales pesados, en una concentración de 50 μ M, para medir la respuesta luminiscente del material en presencia de cada uno de los metales. Dado que el sistema mostró mayor sensibilidad para el ion Fe³⁺, se realizó un análisis de linealidad entre un rango de concentraciones de 10 a 100 μ L.

3.4 Deposición electroforética de g-C₃N₄

Para la EPD de g-C₃N₄ se realizaron dispersiones del g-C₃N₄ en diferentes solventes (agua, etanol e isopropanol) con el fin de evaluar cuál de ellos permite una deposición adecuada, es decir un depósito que cubra la superficie de manera uniforme con la morfología que permita una mejor interacción con los iones metálicos. Para lo cual, se aplicó un voltaje constante entre dos electrodos con 1 cm de distancia entre ellos, durante un tiempo determinado. Cada dispersión se realizó con 60 mg de g-C₃N₄ dispersos en 40 mL de solvente. Las deposiciones en alcohol se llevaron a cabo a una diferencia de potencial de 14 V durante un tiempo de 30 min. Dichas condiciones son similares a las reportadas por el grupo

de investigación para otros materiales [60]. Por otro lado, la deposición acuosa se realizó a una diferencia de potencial de 1.5 V durante 24 h. Esto debido a que, si las condiciones sobrepasan por mucho el potencial normal de electrólisis del agua (1.2 V), la formación de gases H_2 y O_2 , en los electrodos puede impedir la formación del depósito. A su vez, la utilización de una diferencia de potencial tan baja, requiere tiempos de deposición relativamente altos [61].

Una vez obtenidos los depósitos, se caracterizaron mediante SEM y PL con el fin de corroborar sus propiedades ópticas; además se analizaron sus características morfológicas mediante SEM.

Debido a que los depósitos obtenidos por medio de EPD mostraron una supresión de la fotoluminiscencia debido a una transferencia electrónica desde el g- C_3N_4 hacia el sustrato metálico, se realizó una EPD de esferas de SiO_2 de 200 nm que pudieran servir como material dieléctrico y evitar la transferencia de energía entre el g- C_3N_4 y el sustrato de aluminio. Para ello se realizó una dispersión de SiO_2 en agua a una concentración de 1.5 mg/mL y se depositó a 1.5 V durante 15 min. Posteriormente, se depositó g- C_3N_4 a 900 mV durante 24 h, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente.

3.5 Evaluación de aplicación en sustrato bidimensional

Debido a los resultados obtenidos, la aplicación de g- C_3N_4 como sensor luminiscente bidimensional no puede llevarse a cabo sobre un sustrato

conductor. Por otro lado, la EPD requiere la utilización de un sustrato conductor. Por lo tanto, con la finalidad de demostrar la utilidad del g-C₃N₄ en la construcción de un sensor bidimensional se decidió soportar dicho material sobre un papel filtro, el cual fue utilizado como sensor luminiscente.

Para la obtención del sustrato bidimensional se dispersaron 1.5 mg de g-C₃N₄ en 50 mL de agua destilada y se sometió a un baño de ultrasonido durante 30 min. Posteriormente se filtraron a vacío 15 mL de dicha dispersión empleando un papel filtro whatman® #42, el cual se dejó secar al aire. Posteriormente se tomó un círculo de 6 mm de diámetro del papel y se midió su PL a una λ_{exc} de 250 nm. Finalmente se añadieron 20 μ L de una solución de Fe³⁺ 3 mM, se dejó secar y se midió la PL nuevamente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Caracterización de nitruro de carbono grafítico (g-C₃N₄)

4.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Figura 4.1, se observa el difractograma de la muestra correspondiente al g-C₃N₄ sintetizado por ambos precursores, urea y melamina, en color negro y rojo respectivamente. Por medio del análisis de difracción, se puede corroborar la identidad del nitruro de carbono grafítico, al observar las señales a 13° y 27° en 2θ, correspondientes a los planos (100), (002), respectivamente. El plano (100) indica la repetición de unidades de heptazina, mientras que el plano (002) indica la repetición de hojas gráficas [39]. En los difractogramas obtenidos, se puede observar que el patrón de melamina posee señales bien definidas con poco ruido de fondo y mayor intensidad, mientras que el patrón de urea presenta menor intensidad en ambos planos. La diferencia entre las señales indica una mayor cristalinidad para el caso de la síntesis a partir de melamina, esto es un ordenamiento de un mayor número de unidades de heptazina y a su vez de un mayor número de hojas gráficas apiladas. Esta diferencia se atribuye a la ruta de síntesis del material según el precursor utilizado

ya que, en este caso la melamina, produce un ordenamiento de una mayor cantidad de unidades de heptazina que la urea.

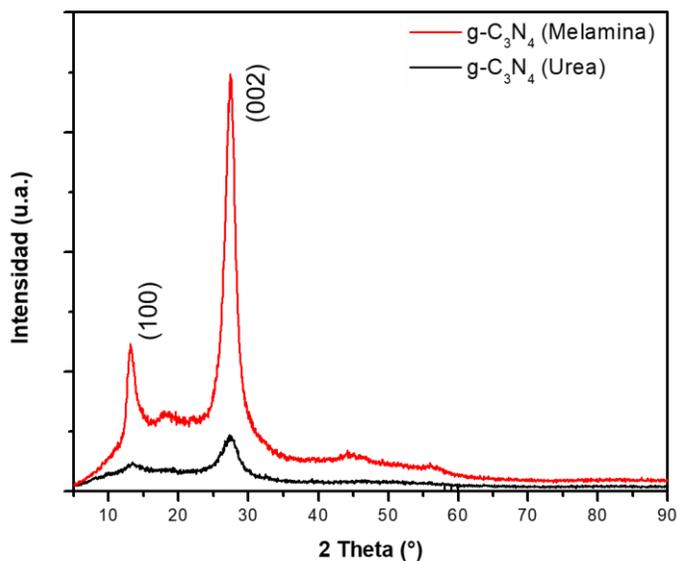


Figura 4.1. DRX de g-C₃N₄ sintetizado a partir de melamina y urea como precursores

4.1.2 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

El espectro de FT-IR de la muestra en polvo de g-C₃N₄ se muestra en la Figura 4.2. Se observa una banda entre 3000-3400 cm⁻¹, atribuida a los modos de estiramiento de los enlaces -NH y NH₂. Las bandas localizadas entre 1200 y 1600 cm⁻¹ se atribuyen a vibraciones de las unidades de heptazina, dentro de las cuales se incluyen: una banda en 1240-1640 cm⁻¹, atribuida al modo de estiramiento de los enlaces C-N y C=N y una banda entre 1580-1650 cm⁻¹, que se atribuye al modo de flexión del enlace -NH₂. Por otro lado, las bandas

localizadas entre 800 y 850 cm^{-1} , se atribuyen a las vibraciones “fuera del plano” de las unidades de triazina [62]. Cabe resaltar que ambos espectros son muy similares, sin importar el precursor utilizado. Esto indica que la identidad química de ambos materiales es muy similar, aunque no sea así para su identidad cristalográfica.

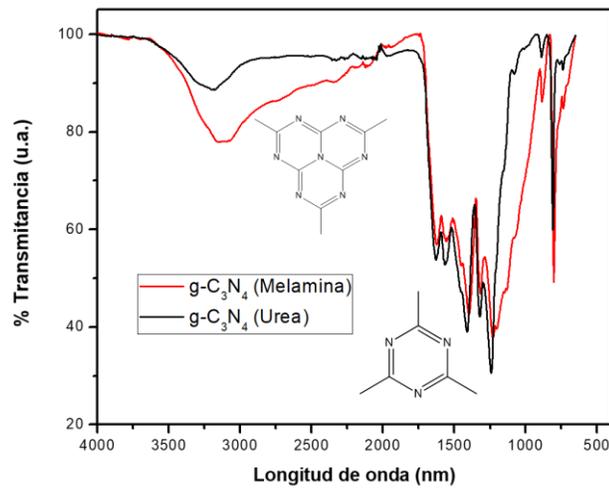


Figura 4.2. FT-IR de g-C₃N₄ sintetizado a partir de melamina y urea como precursores

4.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS)

A través del análisis de espectroscopía de reflectancia difusa, se puede corroborar su comportamiento como un material semiconductor con una absorción por debajo de los 450 nm, lo cual se presenta en la Figura 4.3. En esta imagen, se observan valores de energía de banda prohibida de 2.8 eV (correspondientes a una longitud de onda de 447 nm) para la urea y una energía

de banda prohibida de 2.7 eV (correspondientes a una longitud de onda de 456 nm) para melamina, lo cual corresponde a los valores reportados en literatura por Shaowen Cao, *et. al* [63]. Esta ligera diferencia entre ambos valores, indica un desplazamiento hacia el azul (“*blue shift*”) para el material sintetizado a partir de urea, lo cual puede deberse a un efecto de confinamiento cuántico ocasionado por un menor tamaño de partícula [55]. Estos hechos están en concordancia con lo observado en XRD, pues un menor tamaño de partícula resultaría en una menor cristalinidad debido a que el arreglo periódico de átomos sería a menor alcance en la muestra sintetizada a partir de urea, en comparación con la muestra sintetizada a partir de melamina.

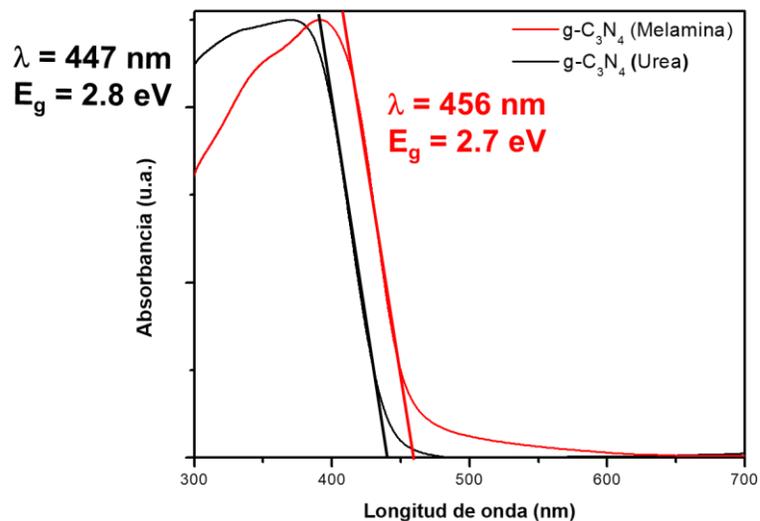


Figura 4.3. DRS de g-C₃N₄ sintetizado a partir de melamina y urea como precursores

4.1.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las muestras obtenidas se analizaron mediante SEM a 20,000X y 100,000X aumentos. La Figura 4.4 presenta las micrografías para el material sintetizado por medio de melamina donde se pueden observar aglomerados de tamaños alrededor de 1 μm . Bajo una mayor magnificación se puede apreciar la estructura de tipo laminar, característica del compuesto tipo grafitico.

La Figura 4.5 muestra micrografías del material obtenido a partir de urea. En la imagen tomada a 20,000X aumentos se puede observar un aglomerado de tamaño superior a los observados en la Figura 4.4; sin embargo, se aprecia una estructura menos ordenada. A 100,000X aumentos de magnificación, es evidente que se trata de un material menos denso que el sintetizado mediante melamina, con una estructura más exfoliada e incluso con porosidad. Por un lado, la exfoliación del material provoca una baja cristalinidad, lo cual concuerda con los resultados de XRD y por otro lado, la porosidad provoca una interrupción en la extensión del sistema conjugado, lo cual ocasionaría el desplazamiento hacia el azul del borde de absorción observado mediante UV-Vis.

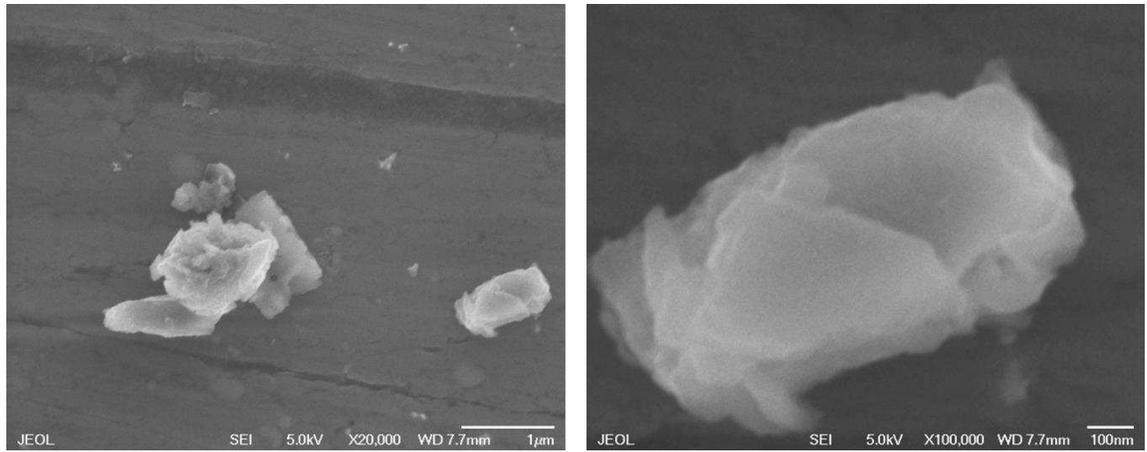


Figura 4.4. Imágenes de SEM de g-C₃N₄ sintetizado a partir de melamina como precursor

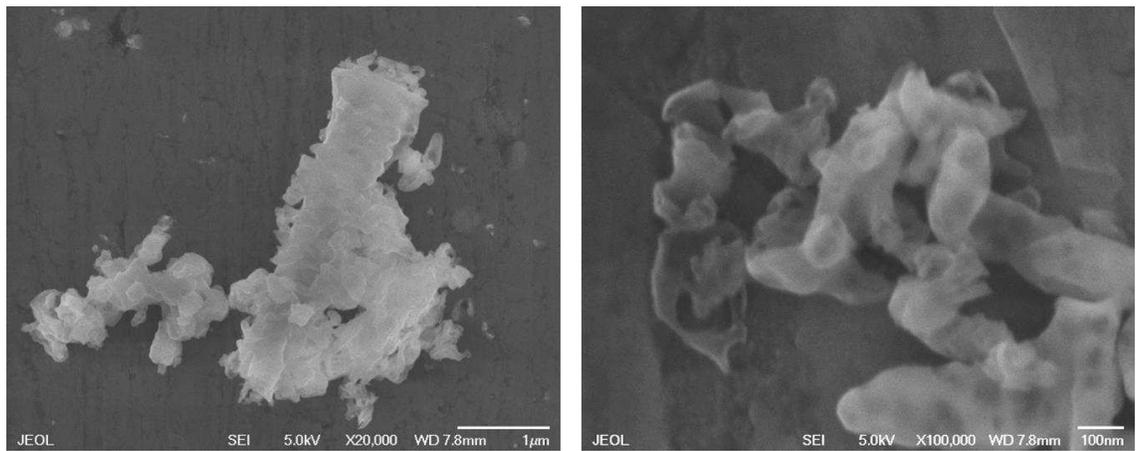


Figura 4.5. Imágenes de SEM de g-C₃N₄ sintetizado a partir de urea como precursor

4.1.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para cada precursor se realizó, además, un análisis por imágenes de TEM, los resultados se observan en la Figura 4.6, en las imágenes (a) y (b) se presenta el g-C₃N₄ obtenido a partir de la melamina como precursor, mientras que las imágenes (c) y (d) son para el material obtenido a partir de urea. La particularidad en cada imagen es la coincidencia con lo mostrado en resultados anteriores, al observar que el material obtenido por medio de melamina presenta una estructura más uniforme y por ende más denso en las imágenes tanto de SEM como de TEM. Mientras que, por otro lado, el g-C₃N₄ obtenido a partir de urea, se observa como un material menos uniforme, y se puede apreciar como su estructura se muestra exfoliada, siendo congruente con los resultados obtenidos por las distintas caracterizaciones previamente descritas.

Para el material obtenido por melamina en la imagen (a) se observa la uniformidad del material, lo cual corresponde con la señal en el plano (001) obtenido por difracción de rayos x, mientras que en la imagen (b), se puede apreciar de mejor manera las capas que se obtienen del material, lo cual está estrictamente ligado al plano (002) obtenido por medio de DRX. De la misma manera, las imágenes (c) y (d), que corresponden al material obtenido mediante la urea, se observa que el apilamiento del material no es uniforme, dejando algunas partes más densas que otras a través del mismo, dando la apariencia de ser un material exfoliado.

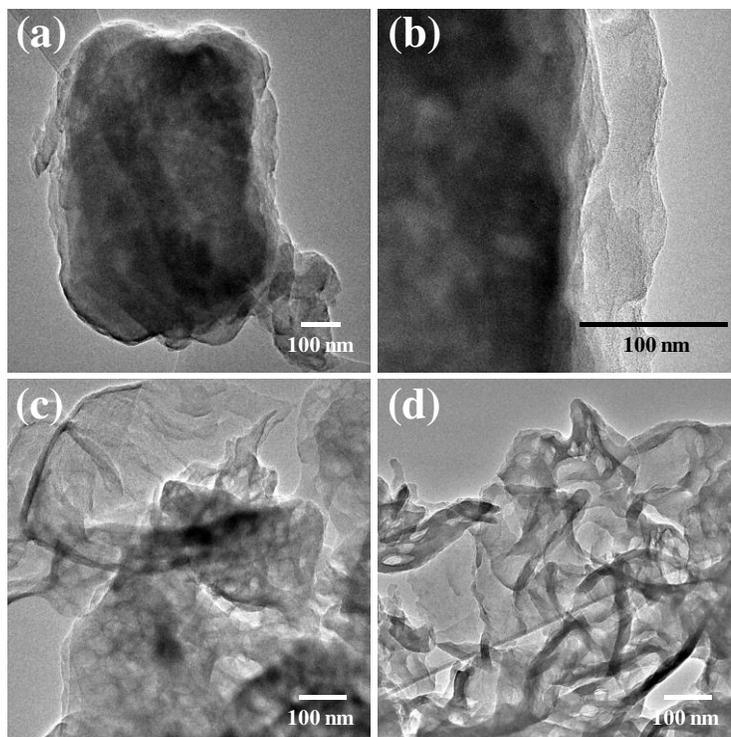


Figura 4.6. Imágenes de TEM de g-C₃N₄ sintetizado por Melamina (a) y (b) y Urea (c) y (d) como precursor

4.1.6 Evaluación de la luminiscencia de g-C₃N₄

Los materiales obtenidos fueron analizados mediante PL bajo excitación a distintas longitudes de onda. Los espectros de emisión del material obtenido a partir de melamina se muestran en la Figura 4.7, donde se observan tres bandas de emisión, a 371, 437 y 457 nm. La posición de las bandas no se ve afectada por la longitud de onda de excitación, sólo la intensidad de las bandas, siendo más intensas cuando se emplea una longitud de onda de 250 nm.

Para materiales formados por enlaces carbono-nitrógeno las múltiples bandas de emisión están relacionadas con transiciones entre los niveles energéticos atribuidos a los orbitales moleculares σ y π , así como los pares de electrones libres de los átomos de nitrógeno [64]. De acuerdo a reportes previos, la banda de emisión localizada a 457 nm es atribuida a transiciones electrónicas entre la banda de valencia y los pares de electrones libres del nitrógeno interno de las unidades tri-s-triazina [65]. Además, las transiciones π^* a π , así como σ^* a pares de electrones libres, están en el orden de ~ 3 eV, lo cual puede corresponder tanto con la banda localizada a 371 nm como con la banda localizada a 437 nm [66].

En la Figura 4.8 se muestra el análisis de PL para la muestra de g-C₃N₄ obtenida a partir de urea. Las mismas tres bandas a 371, 437 y 457 nm aparecen en este material, y se aprecia un comportamiento similar al cambiar la longitud de onda de excitación, esto es, la posición de las bandas no se ve afectada, sólo su intensidad. Sin embargo, la relación de intensidades es diferente a la observada en el material sintetizado a partir de melamina. La banda situada a 371 nm tiene una intensidad menor, incluso similar a las bandas a 437 y 457 nm.

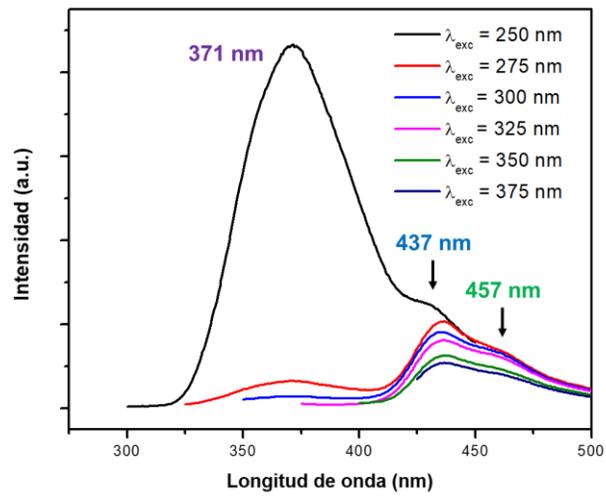


Figura 4.7. PL de g-C₃N₄ sintetizado a partir de melamina como precursor

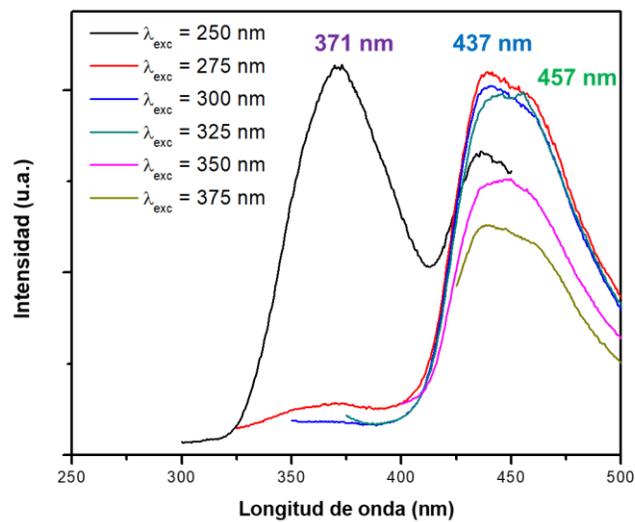


Figura 4.8. PL de g-C₃N₄ sintetizado a partir de urea como precursor

Al hacer una comparación entre la luminiscencia mostrada por ambos materiales al ser excitados con una longitud de onda de 250 nm, como se

presenta en la Figura 4.9, se puede observar que la intensidad en la señal de luminiscencia obtenida por el material sintetizado a partir de melamina es mucho mayor que la señal de luminiscencia obtenida por el material sintetizado a partir de urea. La disminución de intensidad de PL para el material obtenido a partir de urea, podría estar relacionada con una menor extensión del sistema conjugado, conectando una menor cantidad de unidades tri-s-triazina.

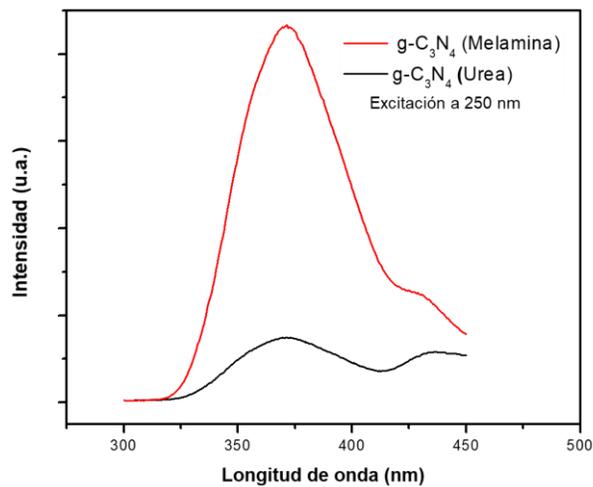


Figura 4.9. Comparación de PL de g-C₃N₄ sintetizado a partir de melamina y urea como precursores ($\lambda_{exc} = 250$ nm).

Después de analizar la respuesta de ambos materiales se decidió continuar el proyecto empleando el material sintetizado a partir de melamina debido a la mayor intensidad de PL mostrada; además, se tomó el valor de longitud de onda de excitación de 250 nm, ya que con esta condición se obtuvo la mayor intensidad en las bandas de emisión.

4.1.7 Evaluación de luminiscencia frente a metales

Para el análisis de detección de metales, se realizaron primero pruebas en dispersión acuosa de g-C₃N₄. En la Figura 4.10 a) se observan los resultados obtenidos para la respuesta luminiscente del material g-C₃N₄, así como la respuesta obtenida por la dispersión acuosa del material tras la adición de los distintos iones metálicos (Ca²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺). A partir de los resultados obtenidos se puede observar que el máximo de intensidad, centrado a 371 nm, presenta una ligera disminución cuando se adicionan los distintos metales, siendo mayor la disminución en la respuesta luminiscente del material al estar en presencia del ion Fe³⁺, esta selectividad se atribuye a que este ion tiene una mayor afinidad de enlace, así como una cinética de quelación más rápida para los grupos funcionales de N y O presentes en la estructura de heptazina y triasina [58].

En la Figura 4.10 b), se pueden observar los valores de intensidad de luminiscencia del material frente a los distintos iones metálicos, estos medidos con respecto a la respuesta a 371 nm de longitud de onda. El material sintetizado a partir de melamina mostró una disminución al 65% en la banda de emisión, cuando fue puesto en contacto con iones Fe³⁺ a una concentración de 50 μM. Mientras que la disminución no fue tan significativa al estar en contacto con iones Ca²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ y Zn²⁺. Por lo que se puede establecer que dicho material puede ser utilizado para el sensado fotoluminiscente de iones Fe³⁺.

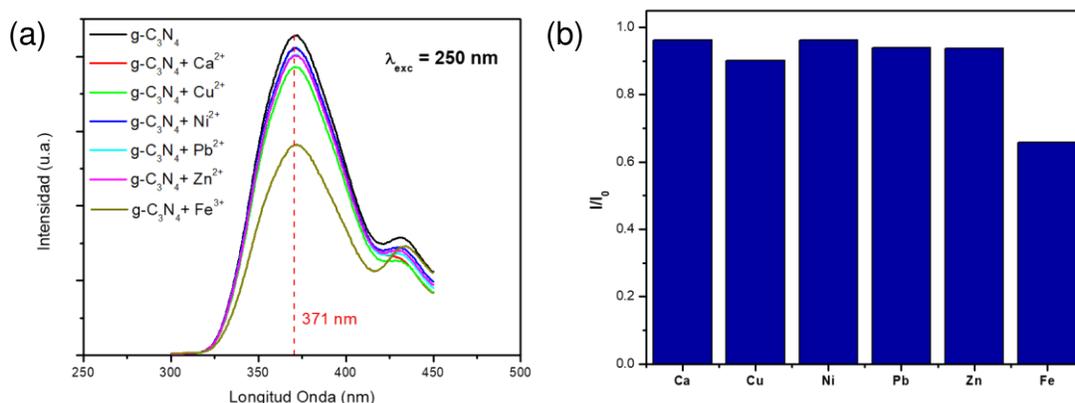


Figura 4.10. a) PL de g-C₃N₄ en presencia de iones metálicos ($\lambda_{exc} = 250$ nm), b) Relación de intensidades de PL en presencia (I) y ausencia (I_0) de iones metálicos.

A partir de los resultados obtenidos en presencia de iones metálicos, se decidió por trabajar la respuesta de g-C₃N₄ en presencia del ion Fe³⁺ a distintas concentraciones entre 0 y 50 μ M. En la Figura 4.11 a), se presentan los resultados de la respuesta luminiscente del material sin la adición de Fe³⁺, así como después de la adición de Fe³⁺ a diferentes concentraciones. En dicha gráfica se aprecia que la intensidad de PL disminuye conforme se aumenta la concentración de Fe³⁺. Esta disminución se atribuye a una transferencia electrónica que se entre el g-C₃N₄ y los distintos iones metálicos, sin embargo, el ion de Fe³⁺ tiene una disminución mayor en comparación a los otros iones metálicos, lo cual se puede atribuir a que el valor de potencial de reducción de Fe³⁺/Fe²⁺, se encuentra entre la banda de conducción y banda de valencia del g-C₃N₄, es por esto que los electrones foto inducidos pueden transferirse de la

banda de conducción a los huecos existente en las estructuras de heptazina y triazina, dado los tamaños de los huecos [57], [58].

Basado en los resultados obtenidos a distintas concentraciones de Fe^{3+} , se hizo una prueba de linealidad presentada en la Figura 4.11 b). Para ello, se siguió la ecuación de Stern Volmer:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV}C_q \quad \text{Ec (1)}$$

donde I e I_0 son la intensidad de luminiscencia en presencia y ausencia de Fe^{3+} , respectivamente; K_{SV} es la constante de Stern-Volmer, dada por la pendiente de la recta obtenida de la regresión lineal; y C_q es la concentración molar del ion Fe^{3+} . Se obtuvo la regresión lineal de los valores a las distintas concentraciones de 0 a 50 μM , de esta regresión se obtuvo el valor de la constante de Stern-Volmer $K_{SV} = 0.00703$. Además, de un valor de $R^2=0.9874$, indicando una linealidad en el comportamiento del sistema.

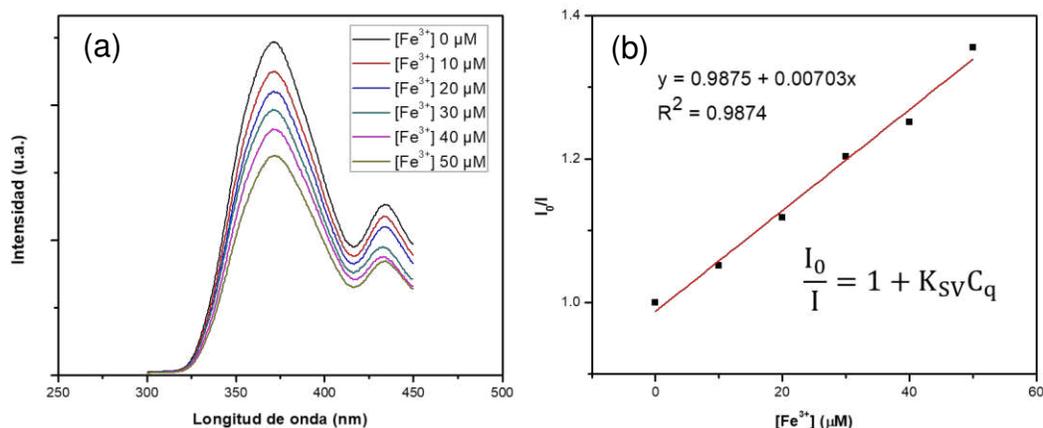


Figura 4.11. a) PL de g-C₃N₄ en presencia de Fe³⁺ ($\lambda_{exc} = 250$ nm), b) Linealidad de la relación de intensidades de PL en ausencia (I_0) y presencia (I) de distintas concentraciones de Fe³⁺.

4.2 Caracterización de depósitos electroforéticos de g-C₃N₄

4.2.1 Imágenes SEM

Los depósitos electroforéticos se caracterizaron a través de imágenes de SEM, para observar la morfología del depósito obtenido. Se analizaron las deposiciones realizadas con etanol, isopropanol y agua, como medio dispersante. Para esto, se emplearon los mismos parámetros de deposición para los depósitos usando como solvente distintos alcoholes (14 V, 30 min), mientras que la deposición en agua se llevó a cabo con distintos parámetros (1.5 V, 24 h). En todos los casos, la carga del material en la dispersión fue de 1.5 mg/mL.

La imagen de SEM en la Figura 4.12 corresponde a la deposición llevada a cabo usando etanol. Como se puede observar en la imagen con 250 aumentos,

la deposición fue escasa, observándose solo pequeños rastros de depósitos, pero la mayoría de la superficie del aluminio quedó sin depósito.

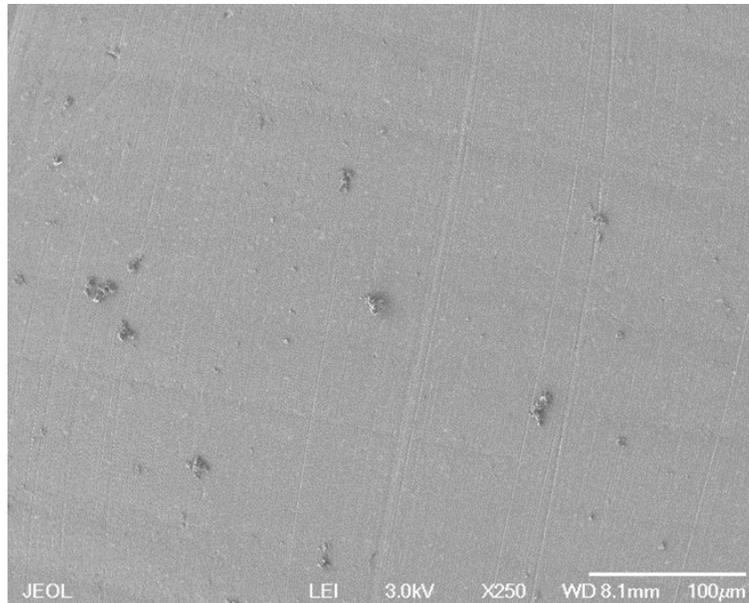


Figura 4.12. Imagen de SEM del depósito obtenido por EPD de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en etanol.

Para la deposición llevada a cabo bajo los mismos parámetros, pero empleando isopropanol, se obtuvieron resultados similares, los cuales se muestran en la Figura 4.13. La baja deposición obtenida con los distintos alcoholes puede deberse a que dichos solventes no permiten una estabilización adecuada de las cargas eléctricas en la superficie del material.

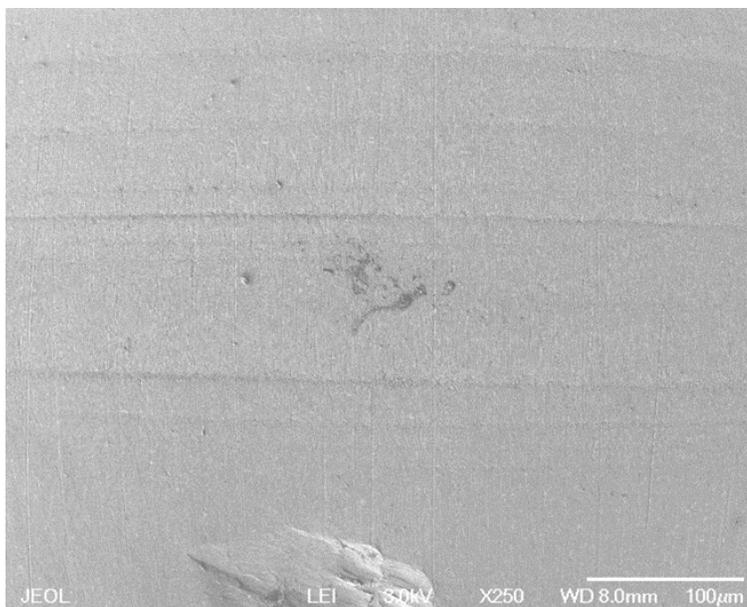


Figura 4.13. Imagen de SEM del depósito obtenido por EPD de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en isopropanol.

La deposición electroforética llevada a cabo usando agua como solvente presentó resultados distintos, en la Figura 4.14 se puede observar que en este caso sí se realizó un depósito que cubre en su totalidad la superficie del sustrato de aluminio. A diferencia de las deposiciones llevadas a cabo en alcohol, es muy probable que la dispersión acuosa sí permita una estabilización electrostática del material, lo que a su vez permite que la EPD se lleve a cabo.

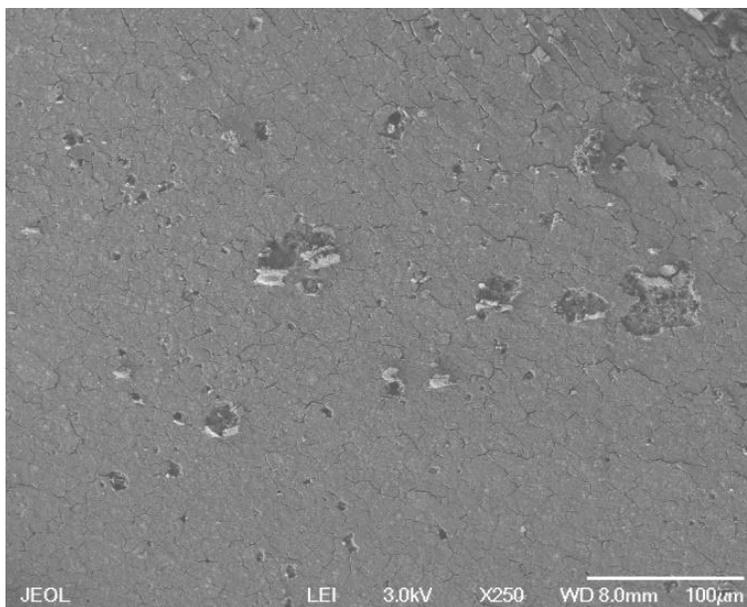


Figura 4.14. Imagen de SEM del depósito obtenido por EPD de $g\text{-C}_3\text{N}_4$ en agua.

Dados los resultados mostrados anteriormente se realizó la deposición de dispersiones acuosas durante 24 h, bajo las distintas condiciones mostradas en la siguiente tabla

Tabla 4.1. Condiciones de deposición de dispersiones acuosas.

| Concentración (mg/mL) | Diferencia de potencial (V) |
|-----------------------|-----------------------------|
| 0.5 | 1.00 |
| | 1.25 |
| | 1.50 |
| 1.0 | 1.00 |
| | 1.25 |
| | 1.50 |
| 1.5 | 1.00 |
| | 1.25 |
| | 1.50 |

Las imágenes de SEM de los depósitos obtenidos se muestran en la Figura 4.15. La serie de depósitos obtenidos con una concentración de 0.5 mg/mL y una diferencia de potencial de 1.00 V, 1.25 V y 1.50 V se muestran en la Figura 4.15 a-c, respectivamente. En dichas imágenes podemos apreciar depósitos bastante homogéneos con presencia de algunos aglomerados, pero en general una superficie formada por lo que podrían ser hojas exfoliadas de g-C₃N₄.

Por otro lado, La serie de depósitos obtenidos con una concentración de 1.0 mg/mL y diferencias de potencial de 1.00 V, 1.25 V y 1.50 V se muestran en la Figura 4.15 d-f, respectivamente. En dicha serie podemos apreciar que un incremento en la diferencia de potencial sí conlleva a diferencias morfológicas significativas, logrando la obtención de estructuras tipo “punta de lanza” a 1.50 V, lo cual concuerda con lo reportado anteriormente [39].

Finalmente, la serie de depósitos obtenidos con una concentración de 1.5 mg/mL y diferencias de potencial de 1.00 V, 1.25 V y 1.50 V son mostradas en la Figura 4.15 g-i, respectivamente. Esta serie de deposiciones muestra un comportamiento muy similar al observado por la serie anterior (obtenida a 1.0 mg/mL) pero con depósitos menos homogéneos y estructuras tipo “puntas de lanza” más grandes.

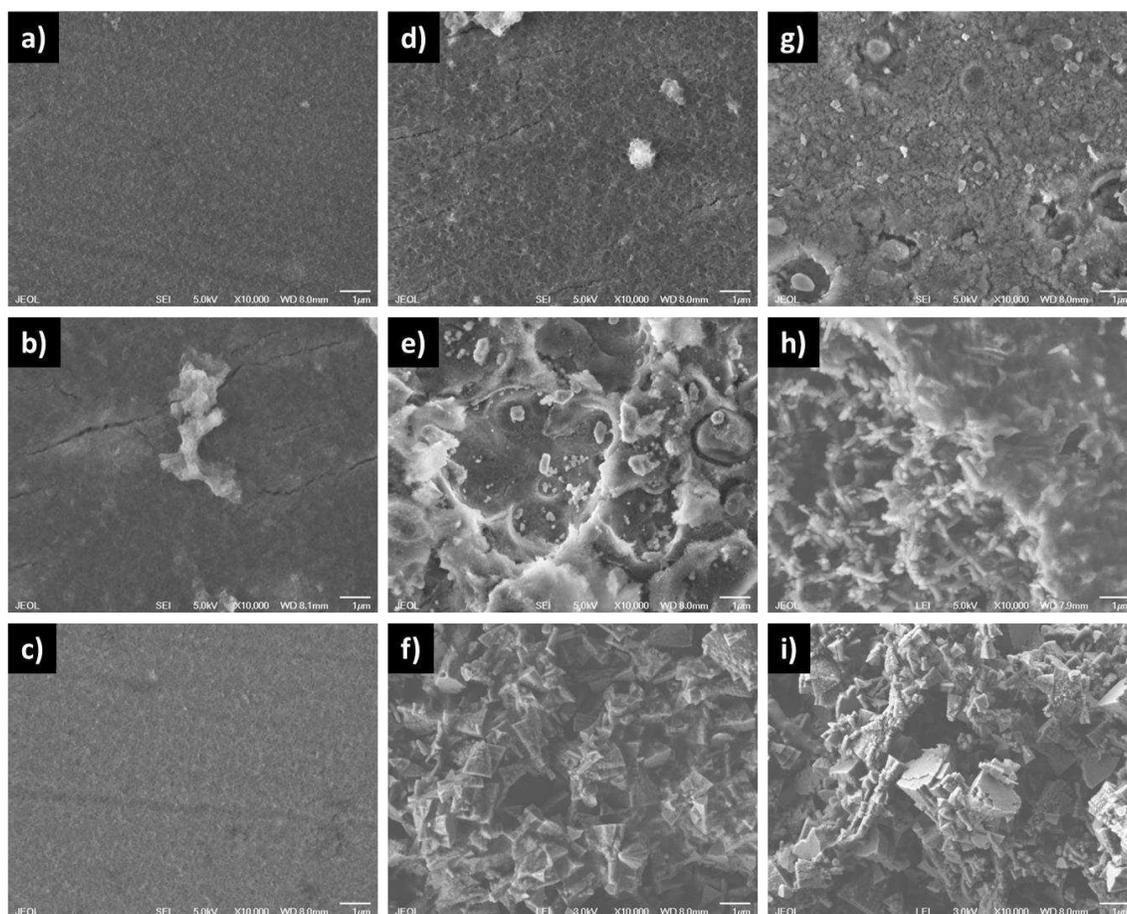


Figura 4.15. Imágenes de SEM de los depósitos obtenidos con una concentración de: 0.5 mg/mL y una diferencia de potencial de a) 1.00 V, b) 1.25 V y c) 1.50 V; 1.0 mg/mL y una diferencia de potencial de d) 1.00 V, e) 1.25 V y f) 1.50 V; y 1.5 mg/mL y una diferencia de potencial de g) 1.00 V, h) 1.25 V y i) 1.50 V.

Estos resultados indican que un aumento en la concentración produce menor efecto que un aumento en la diferencia de potencial aplicada. Además, podría modularse la rugosidad del depósito de acuerdo a la aplicación deseada, siendo evidentes dos morfologías muy diferentes mostradas en la Figura 4.16. Una de ellas obtenida a baja concentración y bajo voltaje (Figura 4.16 a), la cual podría

ser útil en la construcción de dispositivos LED y otra obtenida a alta concentración y alto voltaje (Figura 4.16 b), la cual ha demostrado ser útil para degradaciones fotocatalíticas de contaminantes [39].

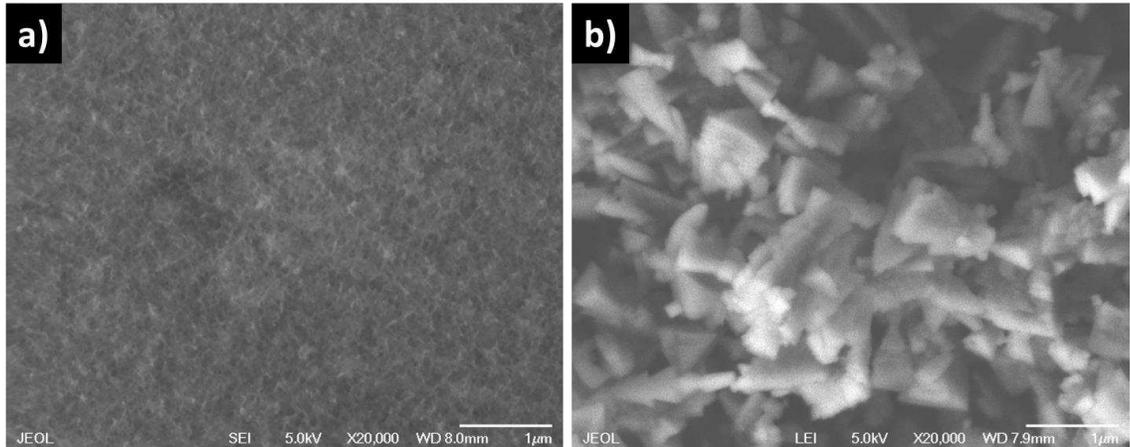


Figura 4.16. Imágenes de SEM de los depósitos obtenidos con a) una concentración de 0.5 mg/mL y una diferencia de potencial de 1.00 V y b) una concentración de 1.5 mg/mL y una diferencia de potencial de a) 1.50 V.

4.2.2 PL de depósito de g-C₃N₄

Dados los resultados obtenidos por las imágenes SEM, se optó por hacer la caracterización por luminiscencia al depósito obtenido por EPD en dispersión acuosa a una concentración de 1.5 mg/mL, empleando 1.5 V y durante 24 h. Los resultados se presentan en la Figura 4.15, en donde se observa, que a una longitud de onda de excitación de 250 nm, la banda de emisión a 371 nm desapareció por completo; sin embargo, la banda de emisión centrada a 437 nm sí se observa.

Debido al comportamiento inusual, se decidió registrar el espectro de emisión excitando a 350 nm. Como se puede observar en la misma figura 4.15, las bandas de emisión centradas a 437 nm y a 457 nm aparecen con una mayor intensidad que al excitar a 250 nm.

Estos resultados pueden deberse a que el g-C₃N₄ presenta una interacción con el sustrato de aluminio sobre el cual se encuentra depositado. Entre el aluminio y el g-C₃N₄ debe ocurrir una transferencia electrónica, que impide la relajación radiativa de los electrones excitados por la luz a 250 nm, los cuales deben estarse transmitiendo al sustrato de aluminio, suprimiendo así la PL.

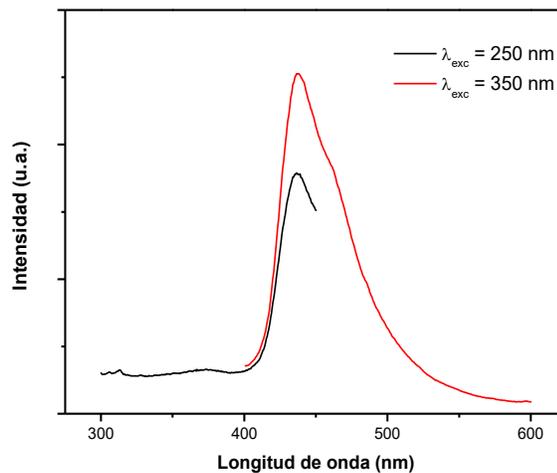


Figura 4.17. PL del depósito obtenido por EPD de g-C₃N₄ en agua.

Después de los resultados obtenidos, se decidió repetir la respuesta de PL en dispersión acuosa frente a los iones metálicos, cambiando la longitud de onda de

excitación de 250 nm a 350 nm. Esperando obtener una linealidad similar que la observada para las muestras excitadas a 250 nm.

Los resultados de PL para el g-C₃N₄ excitado a una longitud de onda de 350 nm, así como la respuesta de PL para el material en presencia de distintas concentraciones de Fe³⁺, se muestran en la Figura 4.16 a). En estos espectros se observan las bandas de emisión localizadas a 437 y 457 nm, y a excepción de la muestra a 10 μM, se observa una disminución de la intensidad de PL. Sin embargo, al hacer el análisis de linealidad, mostrado en la Figura 4.16 b), se puede observar que no cumplió con el comportamiento deseado. Esto puede estar relacionado con la baja intensidad de las bandas de emisión, por lo que su respuesta a estímulos externos, si bien sí es detectada, no presenta una dependencia lineal con la concentración del ion Fe³⁺.

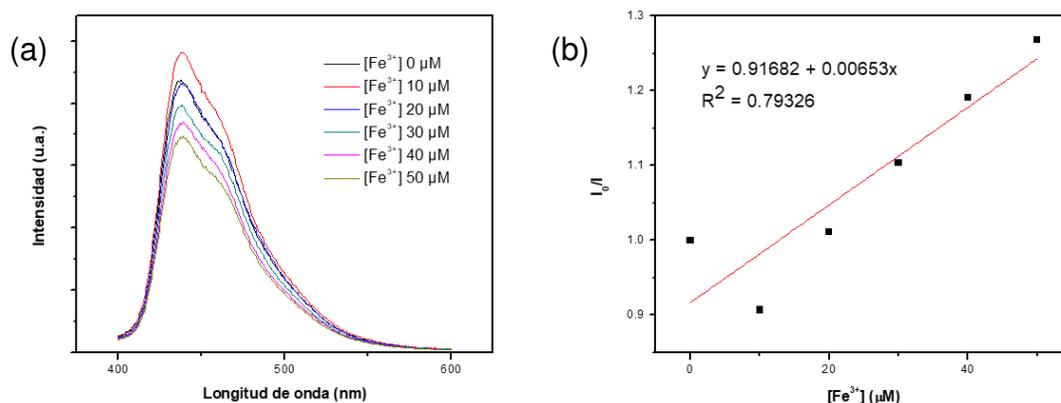


Figura 4.18. a) PL de g-C₃N₄ en presencia de Fe³⁺ ($\lambda_{exc} = 350$ nm), b) Linealidad de la relación de intensidades de PL en ausencia (I_0) y presencia (I) de distintas concentraciones de Fe³⁺.

Debido al indicio de que ocurre una transferencia electrónica entre el g-C₃N₄ y el sustrato de aluminio, se decidió implementar una estrategia diferente. Se depositó una capa de un material dieléctrico, que evite esta transferencia electrónica, y después depositar el g-C₃N₄. El material seleccionado fue SiO₂, en morfología de esferas submicrométricas sintetizadas por el método de Stöber [67].

4.3 Caracterización de depósitos electroforéticos de g-C₃N₄ con capa dieléctrica de SiO₂

4.3.1 Imágenes SEM

Se realizó la deposición de la capa dieléctrica de SiO₂, utilizando la misma metodología que se siguió para la deposición electroforética de g-C₃N₄, esto se realizó aprovechando las características aislantes de este material con el objetivo de evitar la interacción entre el sustrato de aluminio y el g-C₃N₄ a depositar. Los parámetros de deposición fueron consistentes con la metodología al utilizar agua como solvente, un voltaje de 1.5 V, una carga de 1.5 mg/mL de SiO₂ y un tiempo de deposición de 15 min.

A través de las imágenes de SEM obtenidas, las cuales se presentan en la Figura 4.17, donde se puede observar en la imagen a) como después de los parámetros, la deposición del material es visible, y se obtiene un recubrimiento

que abarca el sustrato y se aprecia como un depósito no homogéneo del SiO_2 sobre el sustrato. Mientras que en la imagen b) se observa el depósito de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sobre la capa de material dieléctrico, de igual manera se observa un depósito no homogéneo del material, dando como positiva la deposición de este material, así como el uso de una capa aislante y poder depositar el material deseado, en este caso $\text{g-C}_3\text{N}_4$, para desarrollar una estructura bidimensional como posible sensor.

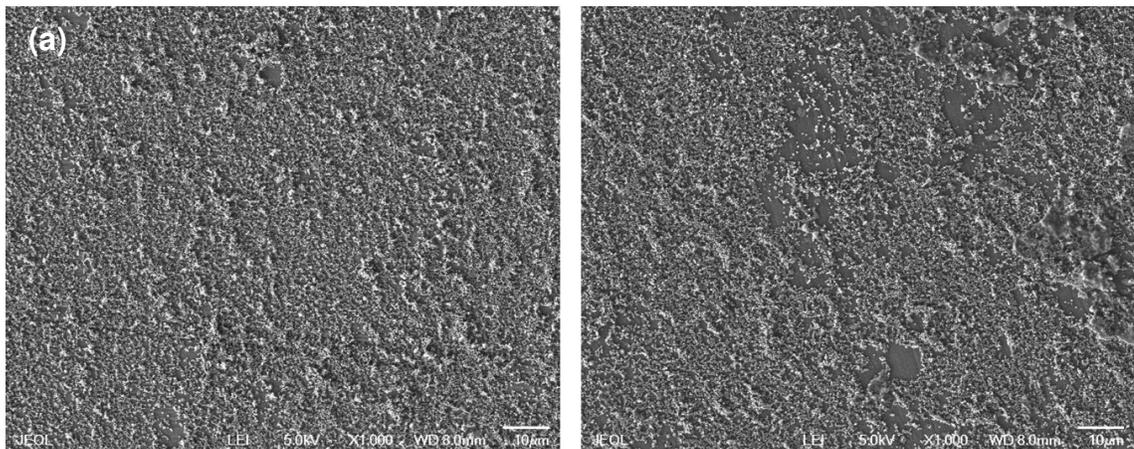


Figura 4.19. a) Imagen SEM de depósito de capa dieléctrica de SiO_2 b) Imagen SEM de depósito de $\text{g-C}_3\text{N}_4$ sobre SiO_2 .

Al observar las imágenes obtenidas en la Figura 4.17, se procedió a realizar imágenes de SEM con mayor magnificación para observar de manera mas específica la interacción entre el sustrato de aluminio con la capa dieléctrica de SiO_2 y con la deposición del $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Dichas imágenes se presentan en la Figura 4.18, donde se puede observar la deposición de los materiales. En la imagen a) se observa cómo para la deposición del material dieléctrico, las esferas

de SiO₂ esta depositadas en el sustrato de aluminio, sin embargo, la deposición no recubre el sustrato en su totalidad, ya que se pueden observar huecos entre las esferas de SiO₂ y el sustrato. Para la imagen b) se observa el mismo depósito de las esferas de SiO₂ en el sustrato de aluminio y de la misma manera, se puede apreciar como el g-C₃N₄ también se depositó, tanto en las esferas de SiO₂ que recubren el sustrato, como entre los huecos, los cuales permiten que el g-C₃N₄ se deposite directamente sobre el sustrato de aluminio.

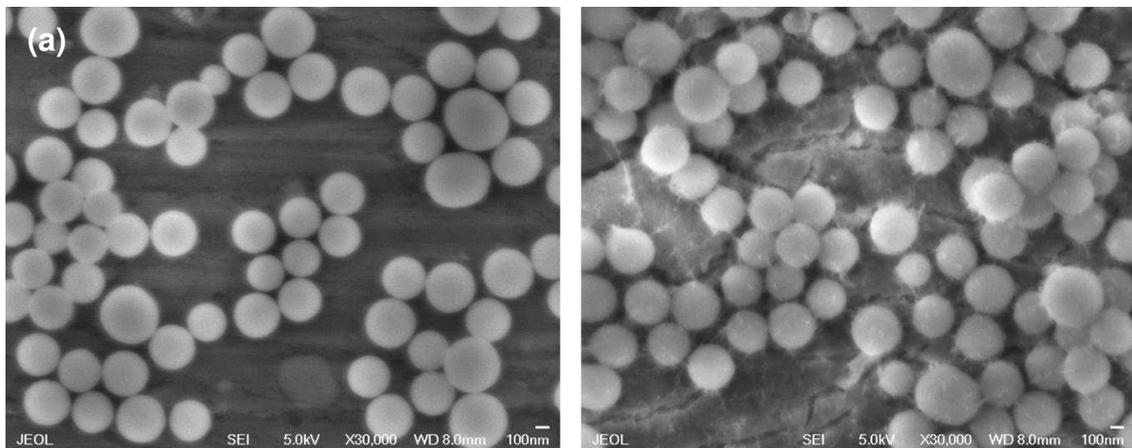


Figura 4.20. a) Imagen SEM aumentada de depósito de capa dieléctrica de SiO₂ b) Imagen SEM aumentada de depósito de g-C₃N₄ sobre SiO₂.

Después de analizar los resultados de ambas imágenes obtenidas por SEM se realizó la caracterización por medio de PL, para corroborar su posible aplicación como sensor luminiscente. Dada la investigación y resultados anteriores se realizó esta prueba usando un valor de $\lambda_{exc} = 350$ nm, para buscar observar las emisiones de banda de las transiciones previamente explicadas.

4.3.2 PL de depósito de g-C₃N₄ con capa de SiO₂.

Los resultados de la prueba de PL se muestran en la Figura 4.19, donde se presentan las emisiones de banda que mostró el material a una excitación de 250 nm. En estos resultados se puede observar cómo las bandas de emisión muestran un incremento en comparación con los resultados obtenidos previamente. De manera más específica, la banda de emisión a 371 nm se ve incrementada, sin embargo, este aumento en la intensidad no es suficiente para la aplicación deseada. Mientras que, la banda de emisión a 437 nm da una señal que sobresale del límite de tolerancia del equipo.

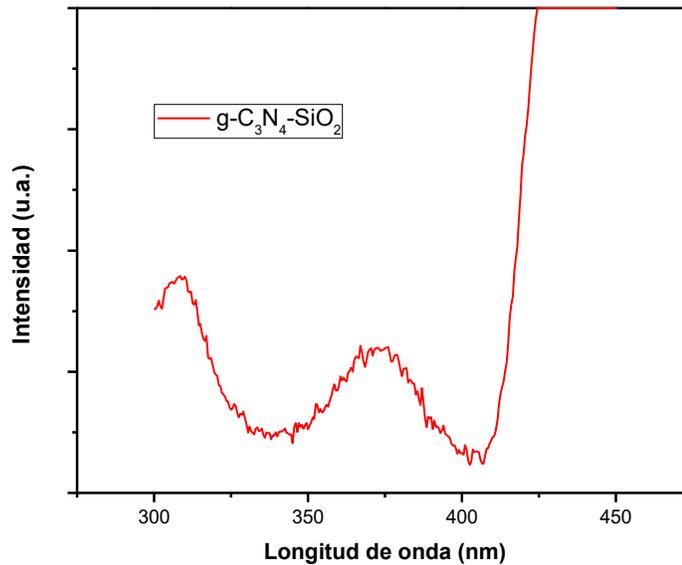


Figura 4.21. PL de depósitos obtenidos por EPD de g-C₃N₄/SiO₂

4.4 Obtención de sensores bidimensionales de g-C₃N₄.

De acuerdo con los resultados obtenidos, el uso de la EPD como técnica de formación de depósitos presenta el inconveniente de la transferencia electrónica entre el g-C₃N₄ y el sustrato conductor. Además, el uso de una capa dieléctrica requiere del uso de un material que permita una cobertura completa de la superficie del sustrato.

De cualquier manera, con el fin de cubrir con el propósito de la presente tesis, se realizó el soporte de g-C₃N₄ sobre un sustrato no conductor para evidenciar que dicho material podría ser utilizado como un sensor luminiscente, aunque no sea depositado bajo la técnica de EPD. Para ello se filtró a vacío una dispersión de g-C₃N₄ y se tomó un círculo de 6 mm de diámetro de papel filtro impregnado con el material y se dejó secar a temperatura ambiente. Se midió la PL de la pieza de papel filtro antes y después de entrar en contacto con 20 μ L de solución de Fe³⁺ 3 mM. Los espectros de PL obtenidos con una λ_{exc} de 250 nm se muestran en la Figura 4.22, donde se puede apreciar una banda de emisión centrada a 380 nm, la cual se ve disminuida en un 40% cuando se pone en contacto con la solución de Fe³⁺. Estos resultados demuestran que el material g-C₃N₄ puede ser utilizado como sensor luminiscente mientras esté soportado sobre un sustrato no conductor.

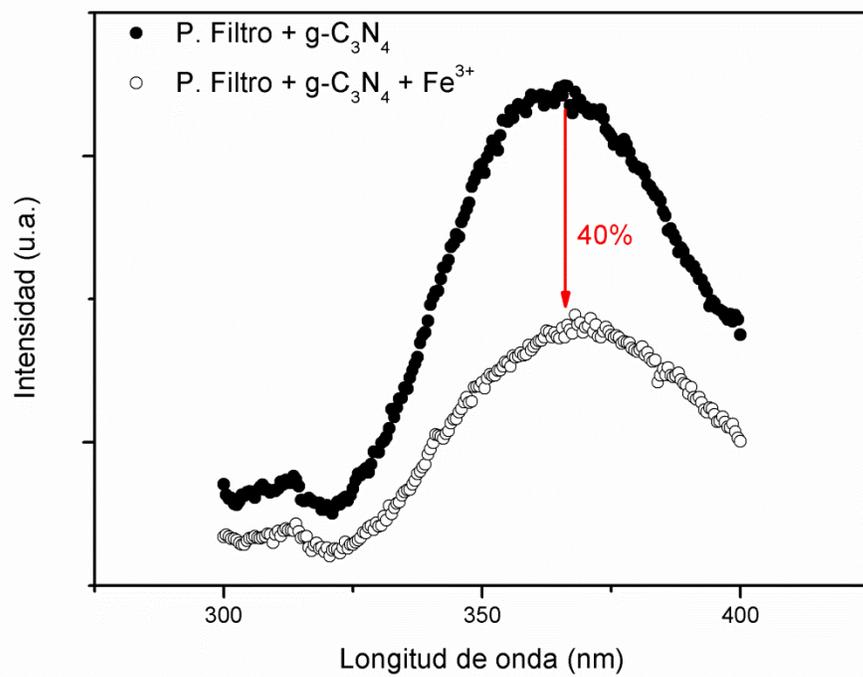


Figura 4.22. Espectros de fotoluminiscencia de g-C₃N₄ soportado sobre papel filtro antes y después de estar en contacto con una solución de Fe³⁺.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se logró la síntesis del material propuesto, g-C₃N₄, a partir de melamina y urea, lo cual fue confirmado mediante difracción de rayos x, con las difracciones en 2θ a 13.1° y 27.4° asignadas a los planos (100) y (002), los cuales se atribuyen a la distancia interplanar entre las unidades de triazina y heptazina obtenidas respectivamente. Además, mediante FTIR, se observan señales características de grupos -NH, triazina y heptazina, dando mayor valor en intensidad para el material obtenido por melamina que por urea. Es importante resaltar que ambos precursores muestran espectros son muy similares. Esto indica que la identidad química de ambos materiales es muy similar, mientras que su identidad cristalográfica no presente la misma similitud.

Por medio de los resultados de la caracterización de reflectancia difusa se concluye que la síntesis a partir de melamina produce un material con mayor cristalinidad y una E_g de 2.7 eV, mientras que la síntesis a partir de urea produce un material de baja cristalinidad y un E_g de 2.8 eV. Dichas diferencias se atribuyen

a un menor tamaño de partícula, observado a través de SEM. Así mismo, por medio de las imágenes de SEM se puede apreciar como el material obtenido por medio de melamina es más denso y las capas de material más definidas, mientras que para el g-C₃N₄ obtenido por medio de urea, el material muestra un alto grado de exfoliación y por ende mayor área superficial.

Estos resultados se pueden corroborar con las imágenes obtenidas por las imágenes de TEM, en dichas imágenes se aprecia las diferentes morfologías obtenidas para cada precursor, siendo consistente en la aseveración de que se obtiene mayor grado de condensación al utilizar melamina como precursor.

Los espectros de luminiscencia muestran tres bandas de emisión centradas a 371, 437 y 457 nm, atribuidas a transiciones σ^* - pares de electrones libres, π^* - π y π^* - pares de electrones libres, respectivamente. Estas bandas de emisión se obtienen a la misma longitud de onda para ambos precursores, a la misma onda de excitación, ya sea 250 o 350 nm, la diferencia entre ambos precursores radica en la intensidad en la señal de luminiscencia.

El g-C₃N₄ sintetizado a partir de melamina mostró una mayor luminiscencia, al ser excitado con una longitud de onda de 250 nm, que el material sintetizado a partir de urea. Esto se atribuye a la mayor cristalinidad mostrada por el material sintetizado a partir de melamina.

El g-C₃N₄ sintetizado a partir de melamina mostró una disminución del 65% en la banda de emisión centrada a los 371 nm cuando fue puesto en contacto con iones Fe³⁺ a una concentración de 50 μ M. Mientras que la disminución no

fue tan significativa al estar en contacto con iones Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} y Zn^{2+} . Lo cual se atribuye a una afinidad de enlace que posee este material ante ciertos iones o moléculas en las cuales esta el ion de Fe^{3+} , también, se puede atribuir a que el potencial de reducción de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ se encuentra entre la banda de conducción y banda de valencia del g- C_3N_4 .

La disminución en la banda de emisión centrada en 371 nm mostró una dependencia lineal con la concentración de iones Fe^{3+} en el rango de 0 a 50 μM . Por lo que dicho material puede ser utilizado para un sensado de iones Fe^{3+} .

La EPD de g- C_3N_4 sintetizado a partir de melamina no fue exitosa empleando etanol ni isopropanol como solventes, mientras que la deposición se lleva a cabo de manera satisfactoria en agua, esto se atribuye a que, al usar alcoholes, estos no permiten la estabilidad adecuada de cargas en la superficie del sustrato donde se quiere obtener el depósito.

La EPD llevada a cabo con 1.5 mg/mL de carga de partículas y un voltaje aplicado de 1.50 V utilizando agua como solvente, produce depósitos sobre toda la superficie del aluminio, aunque con presencia de grietas, después de 24 h de deposición, lo cual se corrobora por las imágenes obtenidas por SEM. Estos depósitos varían según los parámetros que se establezcan de voltaje, solvente y carga de material por mL, sin embargo, para estos depósitos los parámetros que registraron el mejor depósito fueron utilizando agua como solvente, con una carga de 1.5 mg/mL del material y con un voltaje de 1.5 V.

Por el otro lado, la caracterización por medio PL mostró una supresión en la intensidad de las bandas de emisión que se obtuvieron en dispersión atribuida a la interacción entre el sustrato y el material.

Para evitar una interferencia entre el sustrato y el g-C₃N₄ depositado se depositó una capa de SiO₂ y sobre esta capa se depositó el g-C₃N₄, lo cual se corrobora por imágenes SEM, por lo que se puede definir que si hubo un depósito de este material y así mismo, la capa dieléctrica evita una interacción entre el sustrato y el material, sin embargo, al hacer el análisis de PL se observa que este depósito de capa dieléctrica no permite que la banda de emisión sea suficiente para el propósito deseado.

Finalmente, el soporte del material g-C₃N₄ sobre un sustrato no conductor como papel filtro, permite su utilización como un sensor luminiscente, lo cual se corroboró al producirse una disminución de la PL al entrar en contacto con una solución de Fe³⁺.

A pesar de que la hipótesis planteada en el presente trabajo no se cumplió debido a la interacción entre el sustrato metálico y el g-C₃N₄, la técnica de EPD permite un control morfológico sobre los depósitos, lo cual puede ser explotado en otras aplicaciones como la construcción de dispositivos LED o la degradación fotocatalítica de contaminantes. Además, dicho material puede ser empleado en la construcción de sensores fotoluminiscentes siempre y cuando se encuentre soportado sobre un sustrato no conductor.

REFERENCIAS

- [1] Y. Li *et al.*, “Efficient water disinfection with Ag₂ WO₄-doped mesoporous g-C₃N₄ under visible light,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 338, no. 9, pp. 33–46, 2017.
- [2] L. Jing *et al.*, “Novel magnetic CoFe₂O₄/Ag/Ag₃VO₄ composites: Highly efficient visible light photocatalytic and antibacterial activity,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 199, pp. 11–22, 2016.
- [3] L. Joseph, B. M. Jun, J. R. V. Flora, C. M. Park, and Y. Yoon, “Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review,” *Chemosphere*, vol. 229, pp. 142–159, 2019.
- [4] F. Fu and Q. Wang, “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 3, pp. 407–418, 2011.
- [5] A. T. Paulino, F. A. S. Minasse, M. R. Guilherme, A. V Reis, E. C. Muniz, and J. Nozaki, “Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters,” vol. 301, pp. 479–487, 2006.
- [6] P. Devi, P. Rajput, A. Thakur, K. H. Kim, and P. Kumar, “Recent advances in carbon quantum dot-based sensing of heavy metals in water,” *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 114, pp. 171–195, 2019.
- [7] M. Li, H. Gou, I. Al-Ogaidi, and N. Wu, “Nanostructured sensors for

- detection of heavy metals: A review,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 1, no. 7, pp. 713–723, 2013.
- [8] F. Liu, S. Li, D. Yu, Y. Su, N. Shao, and Z. Zhang, “Template-Free Synthesis of Oxygen-Doped Bundlelike Porous Boron Nitride for Highly Efficient Removal of Heavy Metals from Wastewater,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 12, pp. 16011–16020, 2018.
- [9] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, and K. N. Beeregowda, “Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals,” *Interdiscip. Toxicol.*, vol. 7, no. 2, pp. 60–72, 2014.
- [10] J. Liu, H. Wang, and M. Antonietti, “Graphitic carbon nitride ‘reloaded’: emerging applications beyond (photo)catalysis,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 8, pp. 2308–2326, 2016.
- [11] P. Madhu and P. Sivakumar, “Selective and sensitive detection of Fe³⁺ ions using quinoline-based fluorescent chemosensor: Experimental and DFT study,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1193, pp. 378–385, 2019.
- [12] D. Jiang *et al.*, “Removal of the heavy metal ion nickel (II) via an adsorption method using flower globular magnesium hydroxide,” *J. Hazard. Mater.*, pp. 131–140, 2019.
- [13] W. Lin, Z. Li, and M. A. Burns, “A Drinking Water Sensor for Lead and Other Heavy Metals,” 2017.
- [14] K. Wojtunik-Kulesza, A. Oniszczyk, and M. Waksmundzka-Hajnos, “An attempt to elucidate the role of iron and zinc ions in development of Alzheimer’s and Parkinson’s diseases,” *Biomedicine and Pharmacotherapy*, vol. 111, pp. 1277–1289, 2019.

- [15] V. Ilbeigi, Y. Valadbeigi, and M. Tabrizchi, "Ion Mobility Spectrometry of Heavy Metals," *Anal. Chem.*, vol. 88, no. 14, pp. 7324–7328, 2016.
- [16] L. Zhang, D. Peng, R. P. Liang, and J. D. Qiu, "Graphene-based optical nanosensors for detection of heavy metal ions," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 102. pp. 280–289, 2018.
- [17] M. Kazem, M. Payehghadr, M. Shamsipur, and A. Ahmadalinezhad, "Solid phase extraction of ultra traces silver (I) using octadecyl silica membrane disks modified by 1, 3-bis (2-cyanobenzene) triazene (CBT) ligand prior to determination by flame atomic absorption," vol. 168, pp. 1184–1187, 2009.
- [18] G. Shtenberg, N. Massad-Ivanir, and E. Segal, "Detection of trace heavy metal ions in water by nanostructured porous Si biosensors," *Analyst*, vol. 140, no. 13, pp. 4507–4514, 2015.
- [19] J. Janata, *Principles of Chemical Sensors*, Second. Atlanta, Georgia: Springer, 2009.
- [20] J. Fraden, *HANDBOOK OF MODERN SENSORS*, Third. San Diego, California: Springer, 2004.
- [21] X. Yan, H. Li, and X. Su, "Review of optical sensors for pesticides," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 103. pp. 1–20, 2018.
- [22] M. Anju and N. K. Renuka, "Graphene–dye hybrid optical sensors," *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 17. pp. 194–217, 2019.
- [23] Z. Yan, M. F. Yuen, L. Hu, P. Sun, and C. S. Lee, "Advances for the colorimetric detection of Hg²⁺ in aqueous solution," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 89, pp. 48373–48388, 2014.

- [24] N. Steinke, S. Döring, R. Wuchrer, C. Kroh, G. Gerlach, and T. Härtling, "Plasmonic sensor for on-site detection of diclofenac molecules," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 288, no. February, pp. 594–600, 2019.
- [25] V. M. Szlag *et al.*, "Molecular Affinity Agents for Intrinsic Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Sensors," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 38, pp. 31825–31844, 2018.
- [26] C. Yang *et al.*, "An inner filter effect fluorescent sensor based on g-C₃N₄ nanosheets/chromogenic probe for simple detection of glutathione," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 248, pp. 639–645, 2017.
- [27] W. Bian *et al.*, "Detection of Ag⁺ using graphite carbon nitride nanosheets based on fluorescence quenching," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 169, pp. 122–127, 2016.
- [28] M. S. Kwon *et al.*, "Design principles of chemiluminescence (CL) chemodosimeter for self-signaling detection: luminol protective approach.," *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 46488–46493, 2014.
- [29] Y. Tang, Y. Su, N. Yang, L. Zhang, and Y. Lv, "Carbon nitride quantum dots: A novel chemiluminescence system for selective detection of free chlorine in water," *Anal. Chem.*, vol. 86, no. 9, pp. 4528–4535, 2014.
- [30] Q. Li, J. Wang, and Y. He, "Selective chemiluminescent sensor for detection of mercury(II) ions using non-aggregated luminol-capped gold nanoparticles," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 231, pp. 64–69, 2016.
- [31] M. Safari, S. Najafi, E. Arkan, S. Amani, and M. Shahlaei, "Facile aqueous synthesis of Ni-doped CdTe quantum dots as fluorescent probes for detecting pyrazinamide in plasma," *Microchem. J.*, vol. 146, pp. 293–299,

2019.

- [32] E. Soršak, J. V. Valh, S. K. Urek, and A. Lobnik, "Application of PAMAM dendrimers in optical sensing," *Analyst*, vol. 140, no. 4, pp. 976–989, 2015.
- [33] M. Baghayeri, H. Alinezhad, M. Tarahomi, M. Fayazi, M. Ghanei-Motlagh, and B. Maleki, "A non-enzymatic hydrogen peroxide sensor based on dendrimer functionalized magnetic graphene oxide decorated with palladium nanoparticles," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 478, pp. 87–93, 2019.
- [34] T. Xiong, W. Cen, Y. Zhang, and F. Dong, "Bridging the g-C₃N₄ Interlayers for Enhanced Photocatalysis," *ACS Catal.*, vol. 6, no. 4, pp. 2462–2472, 2016.
- [35] H. Huang *et al.*, "Graphitic carbon nitride solid nanofilms for selective and recyclable sensing of Cu²⁺ and Ag⁺ in water and serum" *Chem. Commun.*, vol. 50, pp. 15415–15418, 2014.
- [36] J. Luo, B. Wen, and R. Melnik, "Relative stability of nanosized β-C₃N₄ and graphitic C₃N₄ from first principles calculations," *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 45, pp. 190–193, 2012.
- [37] M. Wu, J. M. Yan, X. W. Zhang, and M. Zhao, "Synthesis of g-C₃N₄ with heating acetic acid treated melamine and its photocatalytic activity for hydrogen evolution," in *Applied Surface Science*, 2015, vol. 354, pp. 196–200.
- [38] J. Feng *et al.*, "Comparing the photocatalytic properties of g-C₃N₄ treated by thermal decomposition, solvothermal and protonation," *Results Phys.*, 2018.
- [39] D. B. Hernández-Uresti, A. Vázquez, D. Sanchez-Martinez, and S.

- Obregón, "Performance of the polymeric g-C₃N₄ photocatalyst through the degradation of pharmaceutical pollutants under UV-vis irradiation," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 324, pp. 47–52, 2016.
- [40] Z. Zhao, Y. Sun, and F. Dong, "Graphitic carbon nitride based nanocomposites: a review," *Nanoscale*, vol. 7, no. 1, pp. 15–37, 2015.
- [41] H. Jung, T. T. Pham, and E. W. Shin, "Effect of g-C₃N₄ precursors on the morphological structures of g-C₃N₄/ZnO composite photocatalysts," *J. Alloys Compd.*, pp. 1084–1092, 2019.
- [42] X. Wang, S. Blechert, and M. Antonietti, "Polymeric Graphitic Carbon Nitride for Heterogeneous Photocatalysis," 2012.
- [43] F. Wang, Y. Ye, Y. Cao, and Y. Zhou, "The favorable surface properties of heptazine based g-C₃N₄ (001) in promoting the catalytic performance towards CO₂ conversion," *Appl. Surf. Sci.*, 2019.
- [44] J. Safaei *et al.*, "Facile fabrication of graphitic carbon nitride, (g-C₃N₄) thin film," *J. Alloys Compd.*, vol. 769, pp. 130–135, 2018.
- [45] S. Obregón, G. Amor, and A. Vázquez, "Electrophoretic deposition of photocatalytic materials," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 269, pp. 236–255, 2019.
- [46] M. Diba, D. W. H. Fam, A. R. Boccaccini, and M. S. P. Shaffer, "Electrophoretic deposition of graphene-related materials: A review of the fundamentals," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 82, pp. 83–117, 2016.
- [47] D. L. Oatley-Radcliffe, N. Aljohani, P. M. Williams, and N. Hilal, *Electrokinetic Phenomena for Membrane Charge*. Elsevier B.V., 2017.
- [48] L. Zhang and M. Wang, "Electro-osmosis in inhomogeneously charged

- microporous media by pore-scale modeling,” *J. Colloid Interface Sci.*, 2017.
- [49] L. Mendoza, T. Gunawardhana, W. Batchelor, and G. Garnier, “Nanocellulose for gel electrophoresis,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 540, pp. 148–154, 2019.
- [50] L. Vogt, M. Schäfer, D. Kurth, and F. Raether, “Usability of electrophoretic deposition for additive manufacturing of ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 11, pp. 14214–14222, 2019.
- [51] L. Besra and M. Liu, “A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD),” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 1–61, 2007.
- [52] Y. Ma, J. Han, M. Wang, X. Chen, and S. Jia, “Electrophoretic deposition of graphene-based materials: A review of materials and their applications,” *Journal of Materiomics*, vol. 4, no. 2, pp. 108–120, 2018.
- [53] I. Zhitomirsky, “Cathodic electrodeposition of ceramic and organoceramic materials . Fundamental aspects,” 2002.
- [54] Y. Sakka and T. Uchikoshi, “Forming and microstructure control of ceramics by electrophoretic deposition (EPD),” *KONA Powder Part. J.*, vol. 28, no. 28, pp. 74–90, 2010.
- [55] S. Zhang, J. Li, M. Zeng, J. Xu, X. Wang, and W. Hu, “Polymer nanodots of graphitic carbon nitride as effective fluorescent probes for the detection of Fe^{3+} and Cu^{2+} ions,” *Nanoscale*, vol. 6, no. 8, pp. 4157–4162, 2014.
- [56] M. Rong *et al.*, “Fluorescence sensing of chromium (VI) and ascorbic acid using graphitic carbon nitride nanosheets as a fluorescent ‘switch,’” *Biosens. Bioelectron.*, vol. 68, pp. 210–217, 2015.

- [57] J. Tian, Q. Liu, A. M. Asiri, X. Sun, and Y. He, "Ultrathin graphitic C₃N₄ nanofibers: Hydrolysis-driven top-down rapid synthesis and application as a novel fluorosensor for rapid, sensitive, and selective detection of Fe³⁺," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 216, pp. 453–460, 2015.
- [58] G. Shiravand, A. Badiei, and G. Mohammadi Ziarani, "Carboxyl-rich g-C₃N₄ nanoparticles: Synthesis, characterization and their application for selective fluorescence sensing of Hg²⁺ and Fe³⁺ in aqueous media," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 242, pp. 244–252, 2017.
- [59] D. B. Hernández-Uresti, A. Vázquez, S. Obregón, and M. A. Ruíz-Gómez, "Novel g-C₃N₄ photocatalytic coatings with spearhead-like morphology prepared by an electrophoretic deposition route," *Mater. Lett.*, vol. 200, pp. 59–62, 2017.
- [60] S. Obregón and A. Vázquez, "Electrophoretic deposition of PbMoO₄ nanoparticles for photocatalytic degradation of tetracycline," *Appl. Surf. Sci.*, 2018.
- [61] A. Vázquez, T. Serrano, B. Kharisov, and I. Gómez, "Morphological control of cadmium sulfide nanostructures by electrophoretic deposition," *Particuology*, pp. 1–5, 2015.
- [62] E. Z. Lee, Y. S. Jun, W. H. Hong, A. Thomas, and M. M. Jin, "Cubic mesoporous graphitic carbon(IV) nitride: An all-in-one chemosensor for selective optical sensing of metal ions," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 50, pp. 9706–9710, 2010.
- [63] S. Cao, J. Low, J. Yu, and M. Jaroniec, "Polymeric Photocatalysts Based on Graphitic Carbon Nitride," *Adv. Mater.*, pp. 1–27, 2015.

- [64] Y. Zhang *et al.*, "Synthesis and luminescence mechanism of multicolor-emitting g-C₃N₄ nanopowders by low temperature thermal condensation of melamine," *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–8, 2013.
- [65] Z. Gan *et al.*, "The origins of the broadband photoluminescence from carbon nitrides and applications to white light emitting," *Nano Res.*, vol. 9, no. 6, pp. 1801–1812, 2016.
- [66] Y. Iwano *et al.*, "Study of Amorphous Carbon Nitride Films Aiming at White Light Emitting Devices," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 10, pp. 7842–7844, Oct. 2008.
- [67] A. L. Bai *et al.*, "Facile synthesis of core–shell structured ZrO₂@SiO₂ via a modified Stöber method," *Ceram. Int.*, pp. 1–36, 2016.