

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**AJUSTE DE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE PUNTOS
CUÁNTICOS DE GRAFENO SINTETIZADOS POR ABLACIÓN CON
LÁSER PULSADO EN MEDIO LÍQUIDO**

Por

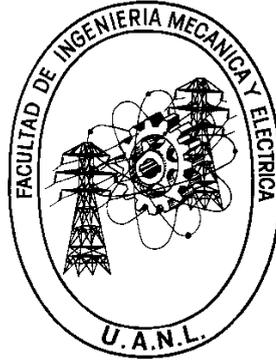
L.C.Q. Celia Aguilar Flores

Como requisito para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

Octubre, 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**AJUSTE DE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE PUNTOS
CUÁNTICOS DE GRAFENO SINTETIZADOS POR ABLACIÓN CON
LÁSER PULSADO EN MEDIO LÍQUIDO**

Por

L.C.Q. Celia Aguilar Flores

Como requisito para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA
CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO Octubre, 2020



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

**Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Subdirección de Estudios de Posgrado**

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis "AJUSTE DE LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ÓPTICAS DE PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO SINTETIZADOS POR ABLACIÓN CON LÁSER PULSADO EN MEDIO LÍQUIDO", realizada por el alumno CELIA AGUILAR FLORES, con número de matrícula 1985266, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES.

El Comité de Tesis

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán
Director

Dr. Rodolfo Cruz-Silva
Co-Director

Dr. Domingo I. García Gutiérrez
Revisor

Dra. Edith Luévano Hipólito
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Sifón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



046

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Octubre de 2020



Ciudad Universitaria Pedro de Alba s/n. C.P. 66455. A.P. 076 Suc. "F"
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Tels: (81) 8332 0903 /
Conn.: 8329 4020 / Fax: (81) 8332 0904

AGRADECIMIENTOS

Mis sinceros agradecimientos para,

Mis directores de tesis, Dra. Selene Sepúlveda Guzmán y Dr. Rodolfo Cruz Silva, por su asesoramiento y dirección durante este trabajo.

MC. Ilse C. Novoa de León, por su asesoramiento, colaboración y disponibilidad.

Mis profesores, Dr. Domingo Ixcoatl y Dra. Sofía Vázquez.

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada en mi periodo como estudiante.

Centro de Investigación Innovación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología (CIIDIT), de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), por permitirme el uso de sus instalaciones para la realización de este trabajo.

Dr. Simón Martínez Martínez, subdirector de estudios de posgrado.

Dr. Azael Martínez de la Cruz, coordinador académico de posgrado.

Beca de Movilidad extranjera-CONACYT y Fundación UANL, por el apoyo otorgado para realizar una estancia de investigación en la Universidad de Shinshu en la ciudad de Nagano Japón.

Dr. Mauricio Terrones y Dr. Aaron Morelos Gómez, por permitirme colaborar en su grupo de trabajo.

Universidad de Shinshu, por proporcionar su apoyo para el trámite de mi estancia y el término de esta, por permitirme el uso de sus instalaciones.

Kurata San y Masayo San, por su apoyo para el trámite de mi estancia en la Universidad de Shinshu.

Mis amigos y colegas de laboratorio, Laura, Paulina, Dulce, Lucero, Paloma, Giovanni y Alexis.

A mi familia, mi amado esposo Amilcar Morales, mi madre Eulogia Flores, mis hermanas Nancy y Agustina y a todos mis sobrinos.

DEDICATORIA

A Dios, mi esposo y mi familia

ABREVIATURAS

GQDs	Puntos cuánticos de grafeno	S	Azufre
PLA	Ablación con láser pulsado	LED	Diodos emisores de luz
PLAL	Ablación con láser pulsado en medio líquido	IR	Infrarrojo
ACE-GQDs	Puntos cuánticos de grafeno en acetona	B	Boro
DMF-GQDs	Puntos cuánticos de grafeno en dimetilformamida	N	Nitrógeno
ISO-GQDs	Puntos cuánticos de grafeno en isopropanol	N-GQDs	Puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno
REH	Reacción de evolución de hidrógeno	DETA	Diétilentriamina
0D	Cero dimensional	Ar	Argón
1D	Uno dimensional	Nd:YAG	Granate de itrio y aluminio dopado con neodimio
2D	Dos dimensional	HRTEM	Microscopía electrónica de

3D	3 dimensional	SAED	transmisión de alta resolución Difracción de electrones de área selecta
GO	Óxido de grafeno	FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
CDs	Puntos cuánticos de carbón	ATR	Reflectancia total atenuada
NaCl	Cloruro de sodio	FWHM	Ancho de medio completo máximo
TEM	Microscopía electrónica de transmisión	QY	Rendimiento cuántico
VC	Voltametría cíclica	XRD	Difracción de rayos X
UV-Vis-NIR	Ultravioleta-Visible-Infrarrojo cercano		

CONTENIDO

ABREVIATURAS	7
RESUMEN	13
1. INTRODUCCIÓN	15
2. MARCO TEÓRICO	16
2.1 Grafeno.....	16
2.2 Puntos cuánticos de grafeno (GQDs)	18
2.2.1 Excitón.....	20
2.2.2 Confinamiento cuántico	21
2.2.3. Aplicaciones de los GQDs.....	23
2.3 ABLACIÓN CON LÁSER PULSADO EN MEDIO LÍQUIDO (PLAL) ...	24
3. ANTECEDENTES	27
3.1 SINTESIS DE GQDs	27
4. JUSTIFICACIÓN.....	29
5. HIPÓTESIS.....	30
6. OBJETIVOS.....	31
6.1 Objetivo General.....	31
6.2 Objetivos específicos.....	31
7. PROCESO EXPERIMENTAL	32
7.1 Materiales	32
7.2 Síntesis de GQDs	32
7.3 Caracterización de GQDs.....	33
7.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	33
7.3.9 POTENCIAL Z	34
7.3.2 Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	34
7.3.4 Espectroscopia de Dispersión Raman.....	35
7.3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS).....	35
7.3.6 Espectrofotometría UV-Vis	36
7.3.7 Fotoluminiscencia.....	36
7.3.8 Análisis electroquímico	37

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
8.1 Caracterización morfológica	39
8.2 Caracterización estructural	43
8.3 Caracterización óptica	50
8.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	60
9. CONCLUSIONES	65
10. REFERENCIAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura del grafito (a) y grafeno (b)	16
Figura 2. Modelo de la estructura química del óxido de grafeno (GO).....	18
Figura 3. Estructura de bandas para un conductor, semiconductor y aislante	19
Figura 4. Representación del radio de excitón de Bohr	20
Figura 5. Densidad de estados para un material 3D, 2D, 1D y 0D.....	22
Figura 6. Representación de la configuración de la técnica PLA	26
Figura 7. SAED de ACE-GQDs (a), ISO-GQDs (d) y DMF-GQDs (g). HRTEM de ACE-GQDs (b,c), ISO-GQDs (e,f) y DMF-GQDs (h,i). Histogramas de ACE-GQDs (j), ISO-GQDs (k) y DMF-GQDs (l)	41
Figura 8. FTIR de GQDs obtenidos en diferentes medios líquidos	43
Figura 9. Espectros XPS survey de las muestras de ACE-GQDs (a), ISO-GQDs (b) y DMF-GQDs (c).....	45
Figura 10. Espectros XPS de alta resolución deconvolucionados. C1s de ACE-GQDs (a), ISO-GQDs (b), DMF-GQDs (c) y N1s de DMF-GQDs (d)..	46
Figura 11. Estructura química propuesta para la muestra DMF-GQDs tomando en cuenta las especies de N presentes según los resultados de XPS.....	48
Figura 12. Espectros Raman de GQDs obtenidos en diferentes medios líquidos	49
Figura 13. Fotografías (a) y espectros UV-Vis de ACE-GQDs, ISO-GQDs y DMF-GQDs (b).....	51
Figura 14. Transición de n a σ^* para una amina [75].	52
Figura 15. Transiciones electrónicas de π a π^* y de n a π^* de un grupo carbonilo [75].	52
Figura 16. Comparación de la energía en la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, por aumento del número de conjugaciones [75]	55
Figura 17. Incremento del sistema π por efecto de resonancia	56
Figura 18. Incremento del sistema π por hiperconjugación [75]	56
Figura 19. Espectros de fluorescencia para ACE-GQDs (a), DMF-GQDs (b) e ISO-GQDs.....	57
Figura 20. Voltametrías cíclicas de GQDs obtenidos en diferentes medios líquidos. Electrolito KCl (0.1 M), 50 mV/s.....	61
Figura 21. HER en H ₂ SO ₄ (1M) sobre GQDs en condiciones de luz y oscuridad	63
Figura 22. Etapas de la reacción de evolución de hidrógeno bajo condiciones ácidas. Adaptado de la referencia de Wei et al. [83].....	64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Características de los solventes utilizados para la síntesis de GQDs por PLAL.....	33
Tabla 2. Valores obtenidos en la brecha de energía y rendimiento cuántico, en los GQDs obtenidos en diferentes medios líquidos	54
Tabla 3. Capacitancia de los GQDs obtenidos en diferentes medios líquidos, calculados a partir de la CV	60

RESUMEN

Los puntos cuánticos de grafeno (GQDs), son nanomateriales con propiedades fisicoquímicas atractivas, y pueden aplicarse en diferentes disciplinas. Los GQDs se han sintetizado por diversas rutas. La técnica de ablación con láser pulsado en medio líquido (PLAL), destaca por ser simple, rápida y genera pocos desechos. En este trabajo, se realizó la síntesis de GQDs por la técnica de PLAL usando diferentes medios líquidos, acetona (ACE-GQDs), DMF (DMF-GQDs) e isopropanol (ISO-GQDs). Se estudió el efecto de los medios líquidos sobre la estructura, características morfológicas y propiedades ópticas. Además, fueron evaluadas sus propiedades electroquímicas. El estudio morfológico y estructural mediante microscopía electrónica de transmisión, permitió comprobar la obtención de nanopartículas de carbono con estructura cristalina hexagonal. Este tipo de morfología se obtuvo en los tres medios líquidos, presentan tamaños menores a 20 nm, menor que su radio de excitón de Bohr. Estas características y los resultados de las propiedades ópticas, donde las dispersiones presentan una alta emisión de luz en la región visible de 440 nm para ACE-GQDs, en 516 nm para DMF-GQDs y en 436 nm para ISO-GQDs. Además, los resultados del potencial Z permitió conocer cuál fue la dispersión con partículas más estable, en este caso ACE-GQDs. La morfología de las nanopartículas fue dependiente de las condiciones del medio, por ejemplo, el tamaño aumentó cuando el IR del medio líquido aumentó, en este caso, las obtenidas con DMF presentaron tamaño promedio de 15 nm. Los resultados de espectroscopia de

dispersión Raman muestran una relación de las intensidades de la banda D y G (I_D/I_G), muy similares en los tres casos. La presencia de la banda G es representativo de un material altamente cristalino u ordenado. Con respecto a la estructura química de los GQDs también es dependiente del medio, ya que se obtienen materiales ricos en oxígeno o nitrógeno si el solvente es rico en alguno de estos elementos. Estos resultados fueron corroborados mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X. Con respecto a las propiedades electroquímicas, se observó un incremento en la capacitancia en los DMF-GQDs debido a la estructura dopada con N que permitió modificar las características superficiales. Con respecto a la REH, fue realizada en condiciones de luz y oscuridad, siendo las pruebas realizadas con luz las que presentaron mayor intensidad de corriente.

1. INTRODUCCIÓN

Los puntos cuánticos de grafeno (GQDs), son materiales 0D con propiedades fisicoquímicas atractivas. Los GQDs son fragmentos pequeños de grafeno que exhiben una alta emisión de luz visible tras la excitación UV; pero sus propiedades ópticas como la absorción UV-Vis, la fluorescencia y el rendimiento cuántico, pueden ajustarse cambiando su superficie química y su morfología. Los GQDs han sido utilizados para la fabricación de diversos dispositivos para la detección de iones, biomateriales y moléculas orgánicas pequeñas. Además, sus propiedades pueden ser modificadas y mejoradas cambiando su estructura electrónica [1].

Por otro lado, las rutas de síntesis de GQDs son diversas. La técnica de ablación con láser pulsado en medio líquido (PLAL), es una técnica que destaca por ser fácil y sencilla, y además, se pueden obtener productos con alta pureza. El medio líquido en la técnica de PLAL, tiene una importante función en el producto obtenido [2]. En este trabajo, se realizó la síntesis de GQDs por la técnica de PLAL usando diferentes solventes, acetona, isopropanol y DMF. Los GQDs fueron caracterizados morfológica y estructuralmente. Además, fueron evaluadas sus propiedades ópticas y electroquímicas.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Grafeno

El carbono es uno de los elementos que existe en la naturaleza en varias formas alotrópicas. El carbono amorfo, el grafito y el diamante, son las formas alotrópicas más comunes cuando el material se encuentra a granel. Por otro lado, existe otra gran diversidad de materiales cuando el carbono constituye estructuras con tamaños menores a los 100 nm; los cuáles se denominan nanomateriales de base carbono. De acuerdo a la dimensión en la que el material esté confinado en la escala manométrica, se clasifican como: materiales cero-dimensionales (0D), cuando 3 de sus dimensiones se encuentran en escala manométrica; material uno-dimensional (1D), cuando dos de sus dimensiones se encuentra en escala nanométrica; material dos-dimensional (2D), cuando 1 de sus dimensiones se encuentra en estado nanométrico, y material tres-dimensional (3D), cuando se ensamblan diferentes nanoestructuras para formar un material nanoestructurado [3].

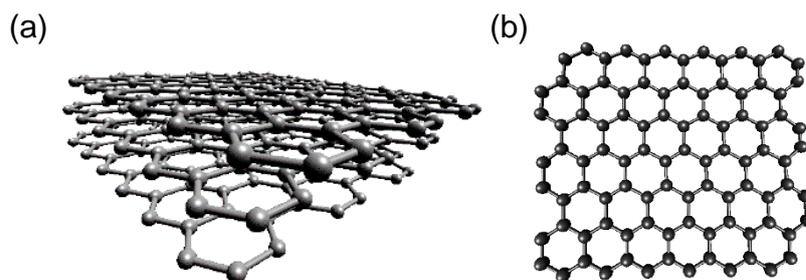


Figura 1. Estructura del grafito (a) y grafeno (b)

Muchos de los nanomateriales de base carbono provienen de materiales a granel. El grafito por ejemplo, es un material con una estructura cristalina de tipo hexagonal, constituido por láminas de carbono unidas por enlaces secundarios (**Figura 1a**), y a partir del cual se han obtenido estructuras 2D llamadas grafeno. El grafeno es un material que tiene el grosor de un átomo de carbono [3]. Posee una estructura laminar, constituida por una red de átomos de carbono unidos covalentemente con hibridación sp^2 (**Figura 1b**). Fue aislado por primera vez por Novoselov *et al.* (2004), a partir de exfoliación mecánica en el grafito [4]. El grafeno posee propiedades atractivas y muy diferentes en comparación con el grafito. Por ejemplo, su alta conductividad, resistencia mecánica y área superficial [5]. Gracias a estas propiedades, ha sido amplio su empleo en la fabricación de diversos dispositivos, aunque cabe mencionar que la fabricación de muchos de estos, dispositivos no es precisamente con grafeno, sino con óxido de grafeno (GO). El GO conserva en su mayoría la hibridación sp^2 , característica del grafeno, pero con grupos funcionales oxigenados, tales como grupos hidroxilo, ácidos carboxílicos, éteres, ésteres, entre otros (**Figura 2**). La presencia de grupos funcionales permite hacer más procesable al grafeno, ya que lo hace soluble en solventes polares como el agua, y puede ser combinado con otros materiales al generarse algún tipo de enlace o interacción [6]. Actualmente, el uso de grafeno y GO, también ha sido encaminado al confinamiento de las dimensiones que posee fuera de la escala nanométrica. Estos materiales 0D son llamados, puntos cuánticos de grafeno (GQDs).

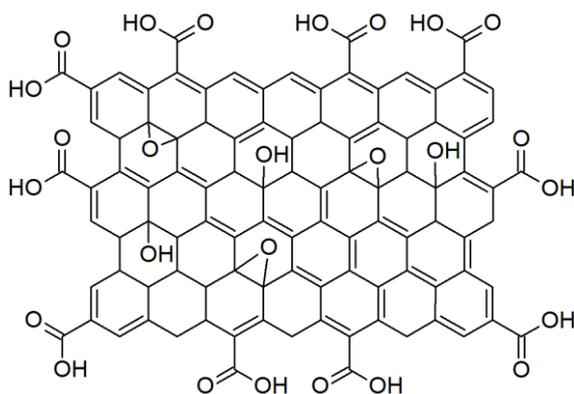


Figura 2. Modelo de la estructura química del óxido de grafeno (GO)

2.2 Puntos cuánticos de grafeno (GQDs)

Los GQDs fueron obtenidos por primera vez por Ponomarenko y Geim (2008), basados en el trabajo sobre puntos de carbón (CDs) de Xu *et al.* (2004) [7,8,9].

Los GQDs al igual que el grafeno, poseen una estructura cristalina hexagonal, y un espaciamiento interplanar de 0.24 nm [10]. Los GQDs son semiconductores; materiales que presentan propiedades intermedias entre un aislante y un conductor. Los semiconductores poseen una estructura electrónica particular, cuya función en el proceso de conducción eléctrica ha sido explicado por la teoría de bandas (**Figura 3**).

La teoría de bandas explica que los electrones se mueven libremente a través de orbitales moleculares, pero lo hacen de distinta forma dependiendo la naturaleza conductora, semiconductor o aislante del material. Los orbitales moleculares son formados por la unión de orbitales atómicos, cuando se combinan para formar un enlace, poseen energías próximas entre sí y forman bandas. Los electrones se acomodan ocupando primero los orbitales de menor energía hacia los de mayor energía, y la

agrupación de los orbitales de menor energía forma la banda de valencia, mientras que los orbitales de mayor energía, forman la banda de conducción.

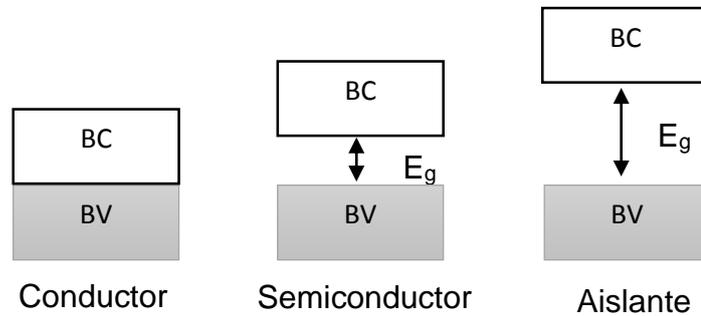


Figura 3. Estructura de bandas para un conductor, semiconductor y aislante

En un semiconductor, la conducción eléctrica se efectúa mediante la excitación de los electrones con la energía necesaria para que puedan pasar de su estado basal, desde la banda de valencia (BV), al estado excitado en la banda de conducción (BC). Sin embargo, en este tipo de materiales, estas bandas se encuentran separadas por una brecha de energía (E_g), la cual deben superar para poder conducir electricidad. Esta brecha de energía comienza en el máximo de la banda de valencia, y finaliza en el mínimo de la banda de conducción. El espacio vacío que dejan los electrones en la banda de valencia cuando pasan a la banda de conducción es llamado hueco. Los huecos poseen una carga igual a la de los electrones en magnitud, pero positiva, y son considerados como una partícula en el material. Por otro lado, la teoría de bandas también considera que la conducción ocurre en las dos bandas. En el caso de la banda de conducción debida a los electrones, y en la banda de valencia a los huecos. Al llevarse a cabo la transición de electrones desde la banda de valencia a la de conducción, se genera una

interacción de tipo coulóbica entre el electrón y el hueco, formándose un excitón.

2.2.1 Excitón

La formación de un excitón se representa mediante un sistema orbitario (**Figura 4**). En la órbita, el electrón y el hueco se encuentran separados a determinada distancia, definida como radio de excitón de Bohr. El radio de excitón de Bohr, es la suma del radio de mayor probabilidad de localización del electrón, más el radio de mayor probabilidad de localización del hueco. El radio del electrón es mayor que el radio del hueco, debido a la menor masa efectiva del electrón [11].

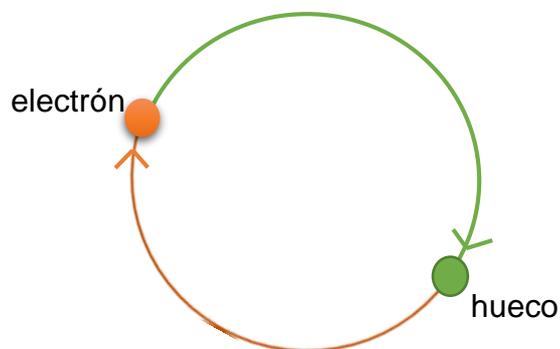


Figura 4. Representación del radio de excitón de Bohr

El radio de excitón de Bohr es un valor referencial importante, para considerar la formación de un punto cuántico de cualquier material. El radio de excitón de Bohr del grafeno es de 20 nm. Para que se considere la formación de GQDs, este debe presentar un tamaño menor a su radio de excitón de Bohr y efecto de confinamiento cuántico [11].

2.2.2 Confinamiento cuántico

Los efectos de confinamiento cuántico se producen cuando existe la limitación en algunas de las dimensiones del material, ocasionando la restricción del movimiento de los electrones en pequeños espacios. El confinamiento cuántico es débil cuando el radio de la partícula es menor que la del radio de excitón de Bohr del material. Es de confinamiento cuántico intermedio cuando el radio de la partícula se encuentra entre el radio del electrón y del radio de Bohr del hueco. En la mayoría de los casos, el radio del Bohr del electrón es mayor que el radio de Bohr del hueco ya que existe menor masa efectiva del electrón en casi todos los materiales. Sin embargo, en materiales con el radio del hueco y del electrón igual, no se presenta confinamiento cuántico intermedio. Cuando el radio de la partícula es menor que los radios de Bohr del electrón y hueco, el confinamiento cuántico es fuerte [12]. Por otro lado, el efecto de confinamiento cuántico genera cambios en la estructura electrónica del material, explicadas por el concepto de densidad de estados (**Figura 5**), y apoyado por la solución de la ecuación de Schrödinger (**Ecuación 1**). Donde la energía de los orbitales moleculares (E), es inversamente proporcional al cuadrado del radio de la partícula (L^2), " m " es la masa del electrón y " n " representa el nivel energético [34].

Para un material 3D, donde el radio de la partícula es muy grande, los valores de energía entre los niveles energéticos son muy pequeños. Lo que conlleva a una representación de la densidad de estados como un continuo. Por otro lado, cuando el radio de la partícula va disminuyendo, los estados se

hacen discretos, tal es el caso de los materiales 0D, en donde existe una separación energética muy grande entre los orbitales.

Es sabido también, que el tamaño de la partícula con respecto al radio de excitón de Bohr, influye en el confinamiento cuántico del material. Por ejemplo, cuando una partícula presenta un radio menor a su radio de excitón de Bohr, la partícula presenta un confinamiento cuántico débil. Cuando el radio de la partícula presenta un tamaño entre el radio del electrón y el hueco, entonces ocurre un confinamiento intermedio. El confinamiento fuerte ocurre cuando el radio de partícula es menor que el radio del hueco y el electrón [12], y está determinado por la naturaleza cuántica de los huecos y los electrones de cada material [13].

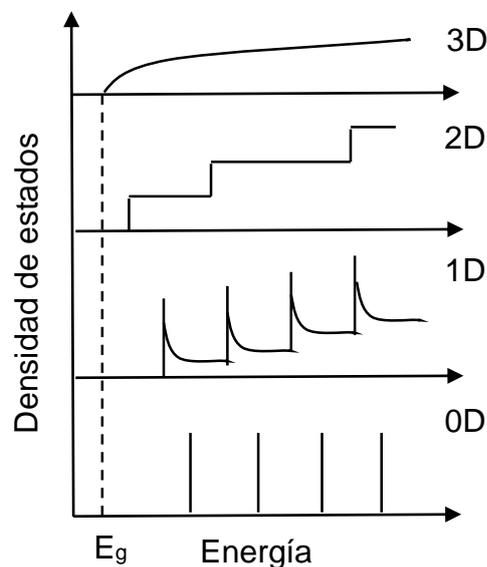


Figura 5. Densidad de estados para un material 3D, 2D, 1D y 0D

$$E = \frac{n^2 \hbar^2 \pi^2}{2mL^2} \quad (1)$$

Desde la primera vez que se obtuvieron GQDs, se observaron propiedades físicas y químicas muy particulares, de las cuales destacan la fotoluminiscencia, baja toxicidad y biocompatibilidad [11].

Las propiedades de fluorescencia de los GQDs abarcan distintas regiones del espectro electromagnético, como la emisión de luz ultravioleta, azul, verde, amarilla o roja. Además, la fluorescencia de GQDs se encuentra influenciada por la longitud de onda de excitación, disolvente o modificación de su brecha de energía. La brecha de energía de los GQDs se puede ver modificada por la presencia de grupos funcionales en la superficie, del tamaño que posean, del confinamiento cuántico, del grado de conjugación por dominios π , por efecto de borde y dopaje [10, 14].

La fluorescencia en GQDs se da principalmente por dos rutas, la fluorescencia de emisión intrínseca y extrínseca. La fluorescencia de emisión, intrínseca es resultado del grado de conjugación con hibridación sp^2 , a las cuales se asocian las transiciones de π a π^* . La ruta de fluorescencia de emisión, extrínseca es debida a la participación de los grupos funcionales oxigenados de la superficie y por efecto de borde, a los cuales se adjudican las transiciones de n a π^* [15].

2.2.3. Aplicaciones de los GQDs

Hasta el momento, se han explorado distintas aplicaciones usando GQDs. Por ejemplo, en la fabricación de dispositivos para la detección de iones, biomateriales y moléculas orgánicas pequeñas. Como es el caso de la fabricación de sensores de fotoluminiscencia para la detección de Fe^{+3} , en

muestras de suero humano. En estos sensores usaron GQDs dopados con S, y fueron probados en un rango de concentración de 0.01-0.7 μM . Su límite de detección fue de 4.2 nM [16]. Otro dispositivo con GQDs que destaca, es el biosensor para la detección de glucosa oxidasa. Este biosensor fue probado en un rango de concentración de 5-1270 mM. Su límite de detección fue de 1.73 mM [17]. Por otro lado, las aplicaciones electroquímicas de GQDs también destacan en este tipo de materiales. Como es el caso de la fabricación de dispositivos de GQDs con nanopartículas de oro, con el cual, realizaron la modificación de electrodos para la determinación de verde malaquita, mediante voltamperometría. Este dispositivo fue evaluado en un rango de concentración de 4.0×10^{-7} M a 1.0×10^{-5} M, con un límite de detección de 1.0×10^{-7} M [18]. Dentro de estas aplicaciones electroquímicas, también destaca el realizado para la determinación electroquímica simultánea de acetaminofén y ácido ascórbico. El rango de concentración que utilizaron para la determinación de acetaminofén y ácido ascórbico fue de 1-200 μM y de 25-1400 μM , respectivamente [19]. Debido a que los GQDs presentan baja toxicidad y buena biocompatibilidad, también se han explorado aplicaciones para la obtención de bioimágenes *in vitro* e *in vivo*. Para la obtención de imágenes de células madre y tumorales [14]. Finalmente, no por menos importantes, se encuentran las aplicaciones en electrónicas, de las cuales destaca la fabricación de diodos emisores de luz (LED) [15].

2.3 ABLACIÓN CON LÁSER PULSADO EN MEDIO LÍQUIDO (PLAL)

La ablación con láser pulsado (PLA), es la remoción con pulsos de láser de cantidades macroscópicas de material de la superficie de un sólido (**Figura 6**). La ablación láser puede efectuarse en vacío, gas y líquido (PLAL).

Las etapas bajo las cuales se efectúa la PLA son principalmente cuatro. La primera etapa comienza cuando el pulso de láser golpea el blanco sólido y, genera la vaporización de una capa delgada de material. Esto genera la formación de plasma. En la segunda etapa, el plasma comienza a ionizarse en un estado de alta presión que genera una onda de expansión que se propaga en el medio. Una vez el pulso finaliza, comienza la tercera etapa, en esta, el láser se descompone en forma de onda acústica. La energía que se transfirió del plasma al, líquido genera una capa de vapor en el plasma, y se forma una burbuja de cavitación. Finalmente, en la cuarta etapa, la burbuja se expande hacia afuera por efecto de la alta presión que se encuentra contenida en ella. Seguido de esto, la burbuja sufre una contracción, rebota y emite el exceso de energía como un choque secundario [16].

La PLA es una técnica que se ha estudiado desde 1980 [20], mientras que en lo que compete a la síntesis de nanopartículas, la PLAL comenzó a llamar el interés de la comunidad científica desde 1990, por ser una técnica experimentalmente fácil y que se puede emplear para la síntesis de un gran rango de materiales [21, 22]. Además, actualmente es sabido que la PLAL permite controlar el tamaño y morfología de las nanopartículas, por un cambio en la viscosidad, densidad, índice de refracción (IR), y polaridad del medio líquido [23].

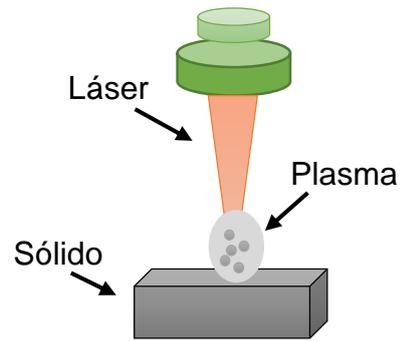


Figura 6. Representación de la configuración de la técnica PLA

3. ANTECEDENTES

3.1 SINTESIS DE GQDs

A raíz del descubrimiento de las propiedades mejoradas de los GQDs por efecto del tamaño, superficie química y dopaje; se ha evaluado la obtención de GQDs en diferentes solventes por distintas técnicas. El dopaje de GQDs con heteroátomos, ha permitido modular el band gap, densidad electrónica, mejorar su actividad química y rendimiento cuántico, como se mencionó anteriormente. El rendimiento cuántico, es la relación que existe entre fotones emitidos y absorbidos por parte del material cuando este es irradiado. Su incremento genera mayor capacidad de absorción de radiación por parte de los GQDs [14]. Con respecto a los trabajos que destacan con dopaje, son los GQDs dopados con boro (B) y nitrógeno (N). Los GQDs dopados con estos heteroátomos permitieron mejorar las corrientes de detección de algunos compuestos mediante la técnica de voltametría cíclica [24]. También existe otro trabajo reportado de GQDs con N piridínico (N-GQDs), el N con esta funcionalidad dotó al material de gran actividad electrocatalítica. Estos N-GQDs, tienen potencial campo de aplicación en el área de catalizadores y sensores [25]. Por otra parte, el dopaje con heteroátomos también ha sido estudiado en la técnica de PLAL. Por mencionar algunos trabajos, se encuentra el realizado para la obtención de N-GQDs, utilizando como medio líquido a la dietilentriamina (DETA). Los puntos cuánticos que, obtuvieron poseían un tamaño alrededor de 3.4 nm y una

relación N/C del 26 %. [20]. Así mismo, existe el reporte de otro trabajo en donde obtuvieron GQDs, con grupos funcionales oxigenados y nitrogenados, con un tamaño de 3 nm [26], y el trabajo reportado sobre la obtención de GQDs con actividad fotoluminiscente en 445 nm [27].

En resumen, la modificación del tamaño, estructura química y dopaje de los GQDs, han permitido la obtención de estructuras con propiedades fisicoquímicas interesantes. La PLAL por su parte, es una técnica que ofrece una gran oportunidad de obtención de GQDs modificados de manera sencilla y rápida.

4. JUSTIFICACIÓN

Los GQDs, tienen aplicaciones que destacan en el área de los catalizadores, obtención de bioimágenes, sensores y dispositivos electrónicos. Existen distintos procesos bajo los cuales se pueden obtener estructuras modificadas y con propiedades mejoradas, de entre las que destaca la PLAL. La PLAL es una técnica limpia, sencilla y no genera muchos desechos. Además, diversos trabajos han reportado la obtención de GQDs en diferentes medios líquidos, y han obtenido GQDs con diferentes propiedades. Es por ello, que realizar el estudio y comparación de GQDs en diferentes medios líquidos, permitirá evaluar la influencia de las características del medio líquido en las propiedades de los GQDs resultantes.

5. HIPÓTESIS

Las características fisicoquímicas tales como viscosidad, el IR y el momento dipolar del medio líquido modificará la composición, morfología y estructura de los GQDs sintetizados por PLAL que eventualmente impactarán las propiedades ópticas de los GQDs.

6. OBJETIVOS

6.1 Objetivo General

Estudiar la morfología, estructura, la química de superficie y propiedades ópticas de los GQDs sintetizados en diferente medio líquido por PLAL.

6.2 Objetivos específicos

- Sintetizar los GQDs por PLAL en diferentes medios líquidos (DMF, acetona e isopropanol)
- Estudiar la estructura, morfología, la química de superficie y las propiedades optoelectrónicas de los GQDs sintetizados por PLAL en diferentes medios líquidos.
- Estudiar las propiedades electroquímicas de los GQDS obtenidos usando diferentes medios durante la PLAL.

7. PROCESO EXPERIMENTAL

7.1 Materiales

Hojuelas de grafito natural con tamaño de partícula < 200 μm de Sigma Aldrich. Acetona grado reactivo, CTR Scientific (M = 58,08 g/mol, $P_b = 56,5\text{ }^\circ\text{C}$, $P_f = -94\text{ }^\circ\text{C}$, densidad = 0.791 g/cm³). Alcohol isopropílico grado reactivo, CTR Scientific (M = 60.10 g/mol, $P_f = -88.9\text{ }^\circ\text{C}$, densidad = 0.785 g/cm³). N,N-dimetilformamida grado reactivo, Fisher Chemical (M = 73.09 g/mol, $P_b = 153\text{ }^\circ\text{C}$, $P_f = -61\text{ }^\circ\text{C}$, densidad = 0.945 g/cm³).

7.2 Síntesis de GQDs

La síntesis de GQDs fue realizada de acuerdo al método de Novoa y colaboradores con algunas modificaciones [26]. Una pastilla de grafito fue preparada con 1 g de grafito previamente criomolido, en un criomolino 6770 Spex SamplePrep a condiciones criogénicas. El polvo se prensó a 0.0165 GPa y fue sometido a tratamiento térmico a una temperatura de 800 ° C durante 3 h, bajo un flujo de Argón (Ar). Los puntos cuánticos fueron obtenidos mediante ablación con láser pulsado en medio líquido (PLAL) utilizando un láser de Nd:YAG de 1064 nm, con un pulso de 10 ns, y una frecuencia de repetición de pulso de 10 Hz. Como blanco de ablación, la pastilla de grafito. Los experimentos fueron realizados, utilizando tres solventes: acetona,

dimetilformamida (DMF) e isopropanol. Los GQDs obtenidos en acetona fueron etiquetados como ACE-GQDs, para los obtenidos en DMF, como DMF-GQDs, y los obtenidos en isopropanol, como ISO-GQDs. Las características de los solventes utilizados, tales como la viscosidad, momento dipolar, IR y densidad son diferentes (**Tabla 1**). La energía de fluencia fue de 0.95 J/cm² y la distancia focal fue de 10 cm utilizando una lente convexa. El tiempo total de ablación fue de 3 minutos. Finalizado esto, los GQDs obtenidos en los tres medios líquidos fueron purificados por centrifugación a 4000 rpm durante 10 min.

Tabla 1. Características de los solventes utilizados para la síntesis de GQDs por PLAL

Características	DMF	Acetona	Isopropanol
Viscosidad (Cp)	0.92	0.316	1.92
Momento dipolar	3.86	2.88	1.66
Densidad (kg/m ³)	944	784	789
I.R.	1.428	1.3614	1.3851

7.3 Caracterización de GQDs

7.3.1 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La caracterización morfológica y estructural de los GQDs, fue realizada en el Microscopio electrónico de Transmisión FEI-Titán G2 80-300

con resolución de 0.7 Å. Se obtuvieron imágenes de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) y los patrones de difracción por difracción de electrones de área selecta (SAED, por sus siglas en inglés). Las muestras de GQDs purificadas fueron depositadas sobre rejillas de cobre cubierta con una película de silicio discontinua. Previo al depósito de los GQDs, las rejillas fueron preparadas sumergiéndolas 10 segundos en acetona y 20 segundos en cloroformo para remover la película de formvar. Las imágenes fueron procesadas mediante el software de Gatán, Digital Micrograph

7.3.2 POTENCIAL Z

El potencial zeta fue obtenido usando un analizador de tamaño de partícula y potencial zeta, Zetasizer Nano ZS. La temperatura de análisis fue de 25 °C, utilizando una celda Zeta dip.a una posición de análisis de 4.5 mm, y un atenuador de 10, 8 y 9 para ISO-GQDs, ACE-GQDs y DMF-GQDs respectivamente. Los resultados fueron analizados en el Software Zetasizer versión 7.13.

7.3.3 Espectrofotometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los grupos funcionales de los GQDs fueron analizados con esta técnica de caracterización; el equipo utilizado fue el espectrofotómetro infrarrojo de transformada de Fourier Shimadzu IRTracer-100, equipado con un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). Las muestras fueron corridas sobre un

crystal de diamante y los espectros fueron obtenidos en el rango de 4000-600 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} .

7.3.4 Espectroscopia de Dispersión Raman

Se obtuvieron espectros de dispersión Raman de los GQDs para identificar modos vibracionales; que corresponden a algunos grupos funcionales de los GQDs. El equipo utilizado fue el Microscopio Thermo Scientific DXR Raman, usando un láser de 532 nm y un objetivo de 10x. Los espectros colectados con 30 exposiciones, cada una de un segundo, con una potencia de láser de 4.3 mW. Previo al análisis, las muestras fueron secadas sobre sustratos de silicio para su análisis. En el caso de ACE-GQDs e ISO-GQDs, estas fueron secadas a condiciones ambientales, mientras que para DMF-GQDs, esta fue secada a vacío.

7.3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Los GQDs fueron analizados por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, utilizando un sistema de espectrómetro de fotoelectrones de rayos X K-Alpha marca Thermo Scientific. Se adquirieron los espectros de baja resolución usando un paso de energía de 200 eV y espectros de alta resolución de C1s, O1s y N1s adquiridos a un paso de energía de 50 eV. La corrección del efecto de carga, se llevó a cabo desplazando la señal de C1s a 284.6 eV [29]. En los espectros de alta resolución fue realizada la

sustracción de la línea base y la deconvolución utilizando el software Peak Fit versión 4.12, siguiendo el ajuste no lineal utilizando la función de Gauss, manteniendo el ancho de medio completo máximo (FWHM) constante para los componentes de un mismo espectro y con un ajuste $r^2 = 0.99$.

7.3.6 Espectrofotometría UV-Vis

Las propiedades ópticas de los QGDs fueron estudiadas adquiriendo espectros de absorción UV-Vis de cada una de las dispersiones obtenidas utilizando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 6000i. Los espectros fueron colectados en el rango de 200-800 nm, se utilizó una celda de cuarzo de 3 mL, se colocaron las dispersiones obtenidas sin realizar dilución y utilizando como referencia el medio de dispersión de los QGDs. Con respecto al rendimiento cuántico, este fue calculado con la ecuación (2). Donde I , es la intensidad de la emisión de la fluorescencia integrada; n , es el índice de refracción; y A es la absorbancia óptica. Los subíndices X y R, corresponden a la muestra y a la referencia respectivamente, en este caso se utilizó sulfato de quinina en H_2SO_4 (0.1 M), con un QY=0.54 a 340 nm como referencia.

$$QY = QY_r \times \frac{I_x}{I_R} \times \frac{A_R}{A_X} \times \frac{n_x^2}{n_R^2} \quad (2)$$

7.3.7 Fotoluminiscencia

Las propiedades de fotoluminiscencia de los GQDs, fueron obtenidas utilizando el espectrómetro de luminiscencia PerkinElmer LS55. Los espectros de emisión y excitación fueron obtenidos utilizando una celda de cuarzo de 3 mL. Se utilizó una longitud de excitación para DMF-GQDs de 443 nm, para ISO-GQDs de 368 nm y para ACE-GQDs de 369 nm. Las aperturas de excitación y emisión para obtener los espectros fueron de 10 μm con 100 escaneos. Los espectros de emisión fueron obtenidos en el rango de 350-600 nm.

7.3.8 Análisis electroquímico

Los estudios electroquímicos fueron realizados en un sistema de tres electrodos, usando un alambre de platino como contraelectrodo y uno de Ag/AgCl (3M NaCl) como electrodo de referencia. Los electrodos de trabajo se prepararon depositando el material de las dispersiones sobre carbón vítreo (GCE, disco de 3 mm) de la siguiente manera, 2 mL de dispersión de GQDs se mezclaron con 5 mg de carbón black durante 5 min de ultrasonido. Finalmente, 200 μL de cada dispersión de carbón fueron secadas sobre las superficie de GCE a temperatura ambiente. Los estudios se realizaron mediante voltamperometría cíclica utilizando un electrolito de KCl (0.1M), en un rango de potencial (E/V) de 0.1 V a 0.6 V a una velocidad de 50 mV/s. Por otro lado, también fue realizada la reacción de evolución de hidrógeno (HER, por sus siglas en inglés) en condiciones de oscuridad y luz utilizando una lámpara UV de 365 nm. El electrolito utilizado para esta prueba fue de H_2SO_4 (1M) a una velocidad de 50 mV/s. La reacción de evolución de hidrógeno se

llevó a cabo en un rango de potencial (E/V) de -0.8 V a 0 V a una velocidad de 50 mV/s. El equipo utilizado fue el Epsilon BASi potencióstato/galvanostato, y antes de cada análisis se realizaron purgas con N₂ (99.999%). Se midió la capacitancia de los materiales a partir de la ecuación 3.

$$C = \frac{A}{2(E_2 - E_1)V} \quad (3)$$

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los GQDs obtenidos en diferentes medios líquidos, fueron caracterizados estructural y morfológicamente. Además, fueron evaluadas sus propiedades ópticas y electroquímicas.

8.1 Caracterización morfológica

Los GQDs obtenidos en los diferentes medios por PLAL fueron analizados mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM) y los resultados se presentan en la **Figura 7**. Primeramente, durante la observación de cada una de las muestras se analizó la microestructura mediante la adquisición de patrones de difracción de electrones de área selecta (SAED) para las tres muestras (**Figura 7a,d,g**). Este análisis muestra spots de difracción en los GQDs obtenidos en los tres medios líquidos lo que indica que las muestras presentaron cristalinidad. Los spots de difracción pueden relacionarse a la estructura hexagonal del carbono, es decir la estructura gráfica. Los spots se asociaron al plano (101), (102), (002) y (110) de dicha estructura cristalina. No todos los spots de difracción se observaron para los patrones de difracción de todas las muestras solo los planos (002) y (110) fueron constantes, mientras que el plano (101) se observó en particular en la muestra ACE-GQDs, mientras que los planos (102) se observaron en la muestra DMF-GQDs y la muestra ISO-GQDs. La cristalinidad en los

materiales obtenidos, comprueba que es posible obtener partículas cristalinas haciendo uso de estos solventes por la técnica de PLAL, a pesar de que estos solventes presentan distintas propiedades. Algunos trabajos han reportado la síntesis de partículas amorfas de carbono mediante PLAL, usando grafito cristalino como blanco y agua como medio líquido [30]. Es posible que en este trabajo, la naturaleza cristalina del blanco utilizado (pastilla de grafito), haya favorecido la obtención de estructuras principalmente cristalinas. Cabe mencionar, que una de las razones por las que se presentaron diferentes familias de planos en los tres casos, pudo estar relacionado con el efecto de la presencia de defectos estructurales, tales como un apilamiento diferente o de dopaje con algún átomo que genere un cambio en las distancias interplanares. Para que se genere un cambio considerable en las distancias interplanares de los GQDs, los átomos dopantes deben poseer un radio atómico mayor que el del C. Pero, en el caso de que estos presenten menor tamaño pero menor electronegatividad, generan apilamientos π diferentes. Esto fue comprobado anteriormente con un trabajo sobre GQDs dopados con N y B, en donde observaron pequeños desplazamientos en el plano (002) [11].

Por otro lado, se adquirieron imágenes de la morfología de las muestras, y como era de esperarse las nanopartículas de carbono presentan un bajo contraste bajo las condiciones de observación en TEM. Sin embargo, fue posible obtener la distribución de tamaño de partícula en el software DigitalMicrograph, y se graficaron los histogramas correspondientes. El tamaño promedio para ACE-GQDs, fue de 5 nm; mientras que para ISO-GQDs fue de 7 nm, y para DMF-GQDs, fue de 15 nm (**Figura 7j,k,l**). Esto permite deducir que las propiedades de los solventes utilizados en este

trabajo, tienen una relación muy estrecha, con el tamaño de partícula obtenida. En específico, este efecto podría asociarse al IR. Por ejemplo, en la

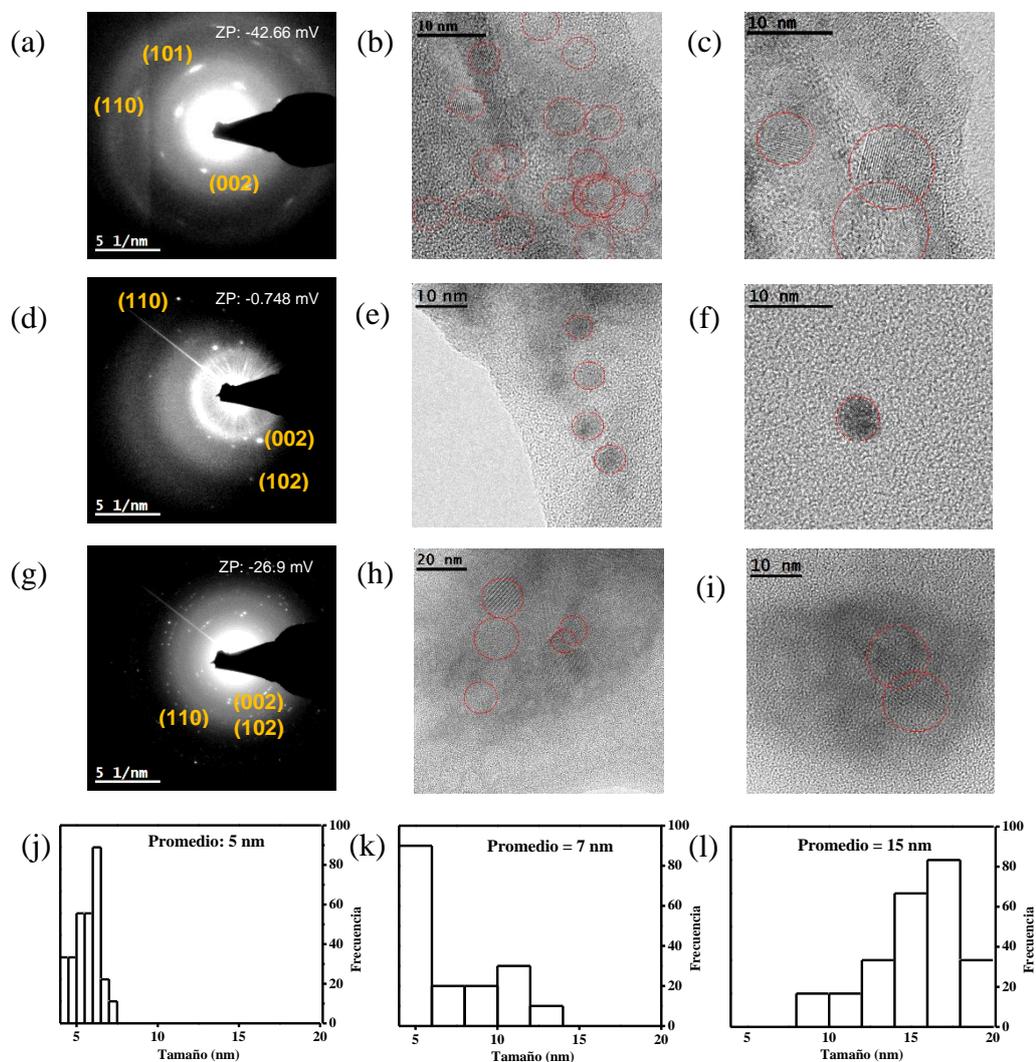


Figura 7. SAED de ACE-GQDs (a), ISO-GQDs (d) y DMF-GQDs (g). HRTEM de ACE-GQDs (b,c), ISO-GQDs (e,f) y DMF-GQDs (h,i). Histogramas de ACE-GQDs (j), ISO-GQDs (k) y DMF-GQDs (l)

síntesis efectuada en el solvente con mayor IR (**Tabla 1**), se observaron partículas de mayor tamaño (DMF-GQDs), posiblemente debido a que la energía que interacciona con el sólido se encuentra más restringida en su

propagación [22]. En comparación con otros trabajos, los tamaños obtenidos son comparables a los ya reportados por otras rutas. Por ejemplo, los GQDs obtenidos por síntesis electroquímica, en donde reportaron estructuras con tamaños entre 3-5 nm [29], y los reportados por la técnica de nano-cutting, con un tamaño de diámetro promedio de 4.6 nm [33]. Por otro lado, a parte de la cristalinidad que presentan los GQDs en este trabajo, algunas nanopartículas son muy uniformes, comparable con el trabajo de GQDs obtenidos por métodos hidrotermales [34].

Con respecto al estudio del potencial Z de los GQDs, estos presentaron un valor de -42.66 mV para ACE-GQDs, de -26.9 mV para DMF-GQDs y de -0.748 mV para ISO-GQDs. Es sabido que valores altos de potencial Z, permite la repulsión entre las partículas, haciendo que las dispersiones de estos sean más estables. A diferencia de las que presentan un potencial Z pequeño en donde se genera la acumulación o aglomeración entre las partículas. En este caso, la estabilidad entre partículas de las ACE-GQDs es la más estable, mientras que la dispersión en isopropanol es la más inestable.

Cabe resaltar que los solventes presentan otras propiedades físicas y químicas que no se discuten en este trabajo, sin embargo, la viscosidad, IR y momento dipolar, son suficientes para discutir los efectos del tamaño y morfología.

8.2 Caracterización estructural

Para continuar con los estudios de la estructura química de los GQDs obtenidos, se llevó a cabo un análisis mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), y los espectros obtenidos se presentan en la **Figura 8**. En los espectros se observaron bandas de absorción que corresponden a la vibración de alargamiento O-H (3287 cm^{-1}), vibración sp^3

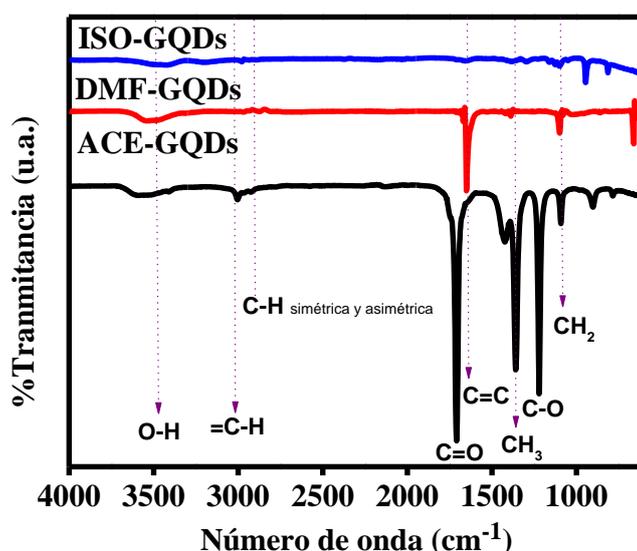


Figura 8. FTIR de GQDs obtenidos en diferentes medios líquidos

C-H (2920 cm^{-1} , 2851 cm^{-1}), C=O (1731 cm^{-1}), anillo aromático (1601 cm^{-1}), vibración de flexión $-\text{CH}_3$ (1371 cm^{-1}), C-O (1259 cm^{-1}) y CH_2 (1021 cm^{-1}). Sin embargo, en algunos casos más pronunciadas. Por ejemplo, las bandas de absorción más intensas para ACE-GQDs fueron C=O, CH_3 , C-O y CH_2 , mientras que para DMF-GQDs e ISO-GQDs, C=C y CH_2 . Sin embargo, la

mayoría de las absorciones que se presentaron en todos los espectros corresponden también a las del solvente en el cual fueron sintetizados, salvo algunas excepciones, como la vibración C=C en DMF-GQDs, y la de C=O en ISO-GQDs, las cuales no corresponden a algún enlace propio del solvente. Estas bandas de absorción son importantes porque se comprueba la presencia de la estructura aromática por parte del enlace C=C, y de la presencia de grupos funcionales oxigenados, por parte de C=O. La presencia de grupos oxigenados abre la posibilidad de que los GQDs sean solubles en agua, y ser más procesables para la generación de diversos dispositivos. Sin embargo, debido al traslape de las señales por parte del propio solvente y de los GQDs, no es posible adjudicar que las bandas de absorción son propias de los GQDs, es por ello por lo que fue apoyado con otra técnica de caracterización, por XPS.

Para complementar los estudios estructurales se presentan los resultados obtenidos de la caracterización realizada por XPS para determinar las especies químicas presentes en los GQDs. La **Figura 9** muestra los espectros de baja resolución de los GQDs obtenidos en diferentes medios líquidos. En los 3 casos, se encontró la presencia de Si 2s (104 eV), Si 2p (153 eV), C1s (284.0 eV), O1s (530.8 eV), O KLL (1000 eV) y C KLL (1200 eV). Sin embargo, en el caso particular de DMF-GQDs, además de C1s y O1s, se encontró la presencia de N1s (399.9 eV). Esto es importante porque el N puede proporcionar en los GQDs, una mayor conjugación en el estado π y conferirle propiedades interesantes. Estos resultados demuestran que la naturaleza del solvente puede afectar la composición de las partículas obtenidas mediante la técnica de PLAL. Muchos trabajos mencionan que la

composición final de las nanopartículas obtenidas mediante dicha ruta es mayormente influenciada por la composición del blanco de ablación. Sin embargo, estos resultados demuestran que el rol del solvente no solo es crucial para la dispersión de las partículas influenciando las propiedades de estabilidad y manejo, sino que además impacta en la estructura y la química superficial de los materiales.

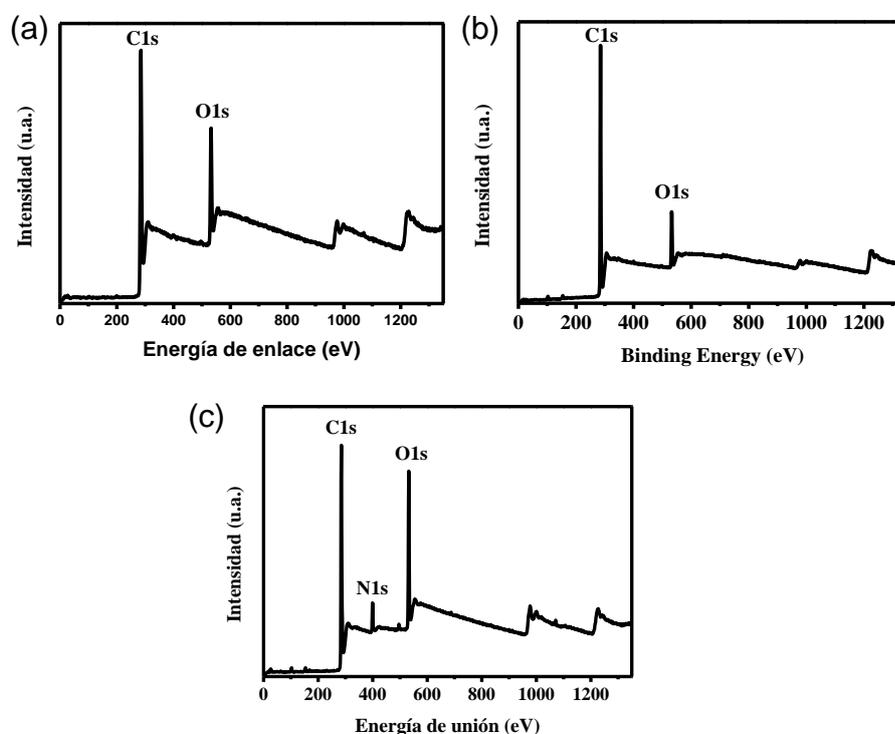


Figura 9. Espectros XPS survey de las muestras de ACE-GQDs (a), ISO-GQDs (b) y DMF-GQDs (c)

Para corroborar esta suposición, se analizaron los espectros de alta resolución obteniendo las componentes. Los espectros de C1s y N1s deconvolucionados, permitieron asociar las componentes al estado químico y las especies correspondientes en los GQDs (**Figura 10**). La deconvolución de

C1s para la muestra de ACE-GQDs, dio como resultado la presencia de especies tales como C=C sp², C-C sp³ (284.4 eV), C-OH (285.7 eV), C-O (287.0 eV), C=O (288.3 eV), COO⁻ (289.8 eV) y π-π* (291.6 eV). En el caso de ISO-GQDs, fueron presentes las especies C=C sp², C-C sp³, C-O y C=O. Para DMF-GQDs, se presentaron también las especies C=C sp², C-C sp³, C-O, C=O y COO⁻, y además la presencia de C-N (285.3 eV). Con base en estos resultados se deduce que, en los tres medios líquidos se encuentran presentes grupos funcionales oxigenados.

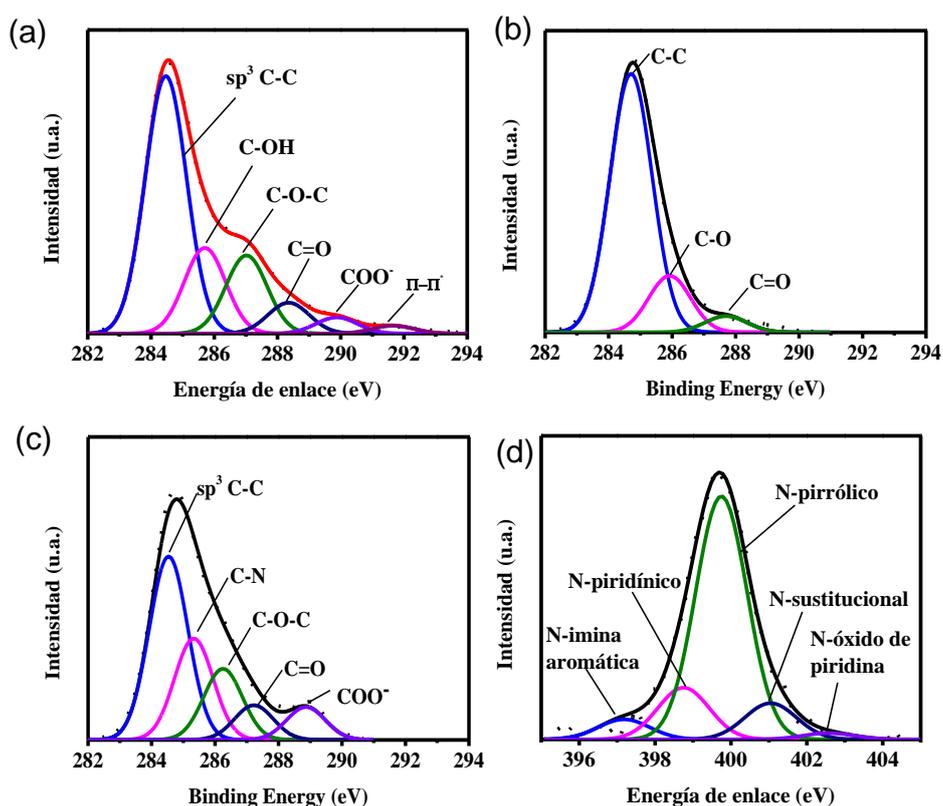


Figura 10. Espectros XPS de alta resolución deconvolucionados. C1s de ACE-GQDs (a), ISO-GQDs (b), DMF-GQDs (c) y N1s de DMF-GQDs (d).

En el caso particular de la componente COO^- , esta no se encontró presente en el espectro de ISO-GQDs. Esto se debe a que el isopropanol es el medio líquido con menor grado de oxidación. El grado de oxidación de una molécula está determinado por la presencia de grupos funcionales oxigenados y con el número de enlaces asociados entre el oxígeno con el carbono. En este caso la molécula de DMF y acetona presentan un enlace doble $\text{C}=\text{O}$, en comparación con el enlace sencillo $\text{C}-\text{O}$ que posee el isopropanol. Sin embargo, la presencia de N en la estructura del solvente DMF, decrece el poder oxidante. Debido a esto suponemos que en ACE-GQDs, al utilizarse un medio líquido más oxidante, permitió la presencia de la componente $\text{C}-\text{OH}$, que no fue observada en los otros casos. Por su parte, la deconvolución del $\text{N}1s$ solo se llevó a cabo para la muestra DMF-GQDs, ya que fue la única muestra que presentó contenido de N. El espectro presentó los siguientes componentes asociados a las especies químicas, N-imino aromático (397.0 eV), N-piridínico (398.7 eV), N-pirrólico (399.7 eV), N-grafítico (401.0 eV) y N-óxido piridino (402.5 eV). Los diferentes estados químicos en el que el N se presentó, permite corroborar que existió dopaje y funcionalización con N en DMF-GQDs y que no solo es debido a la adsorción física del solvente (Figura 11).

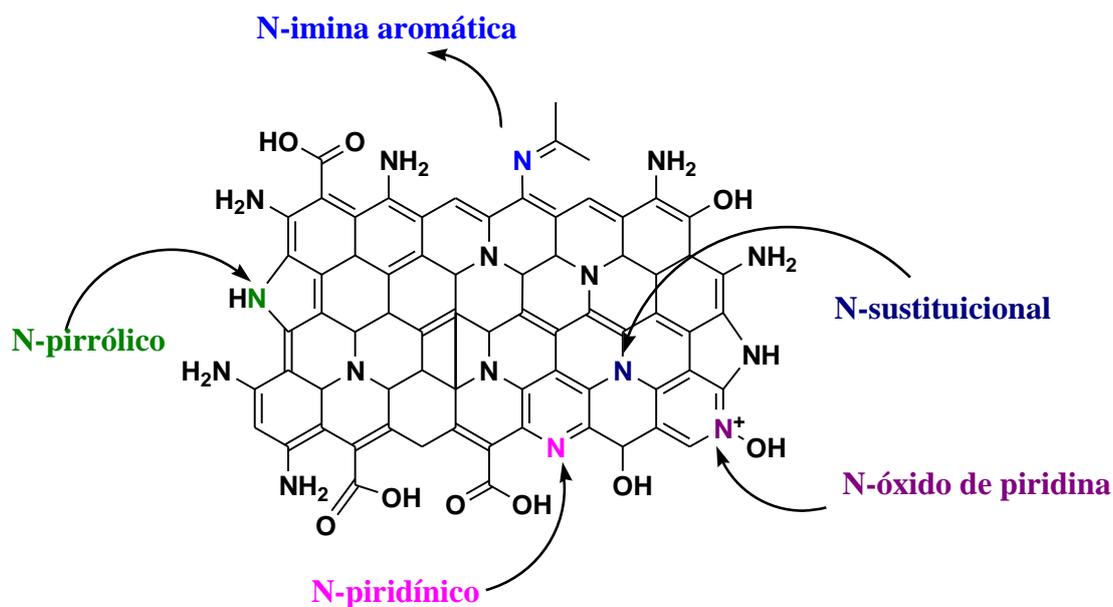


Figura 11. Estructura química propuesta para la muestra DMF-GQDs tomando en cuenta las especies de N presentes según los resultados de XPS

Finalmente, caracterización estructural adicional fue llevada a cabo mediante espectroscopia por dispersión Raman de los GQDs. Los espectros obtenidos se muestran en la **Figura 12** y se observan las bandas características para los materiales carbonáceos. La banda G a 1590 cm^{-1} y la banda D a 1350 cm^{-1} de desplazamiento Raman. La banda D está relacionada con el grado de extensión de los defectos estructurales, pérdida de la conjugación de la estructura, mientras que la banda G se asocia al fonón E_{2g} de los átomos de carbono con hibridación sp^2 [24]. La relación entre las intensidades de las bandas D y G, permite tener idea de la cantidad de dominios sp^2 y sp presentes en los materiales carbonáceos. Para una muestra altamente conjugada con grande dominios sp^2 , la relación sería muy pequeña, esto representaría también a un material altamente cristalino u ordenado. Se

obtuvo la relación I_D/I_G para cada uno de los espectros y se encontraron las siguientes relaciones. 0.79, para ISO-GQDs; 0.77, para DMF-GQDs, y de 0.74 para el caso de ACE-GQDs. En los tres casos, es posible observar que la banda G es mucho más intensa y los valores son muy similares lo que indica un alto grado de orden y la presencia de grandes dominio sp^2 . Estos resultados son consistentes con el estudio microestructural hecho por TEM confirmando que a pesar de que estos solventes presentan diferentes propiedades, su uso en la síntesis por PLAL permite la obtención de nanopartículas de carbono con cristalinidad reconocidas como GQDs.

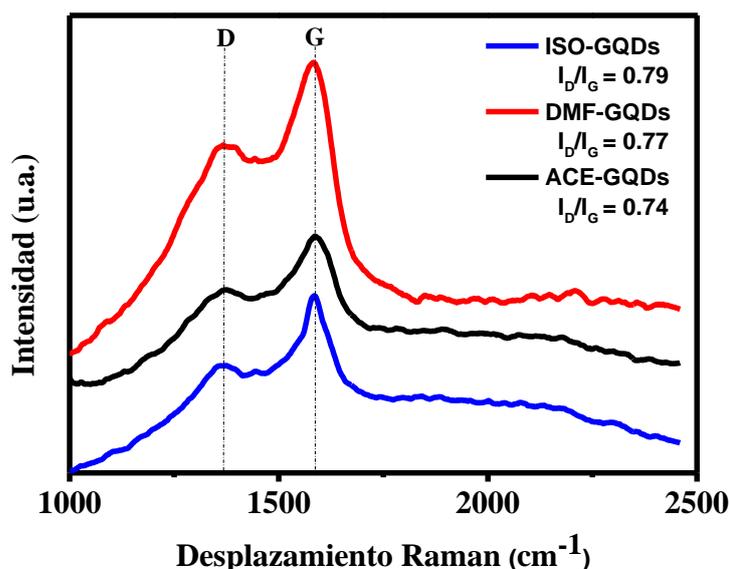


Figura 12. Espectros Raman de GQDs obtenidos en diferentes medios líquidos

8.3 Caracterización óptica

En el análisis de resultados correspondiente a la caracterización por TEM, se pudo corroborar que las nanoestructuras de carbono obtenidas poseían un tamaño menor a su radio de excitón de Bohr (20 nm). Sin embargo, para corroborar el efecto de confinamiento cuántico existe otra característica que debe ser evaluada para considerar que se trata de puntos cuánticos. Se trata del cambio en las propiedades optoelectrónicas de los materiales en función al tamaño, si recordamos este cambio se asocia a la brecha de energía (band gap) y las propiedades fotoluminiscentes.

Para esto, los GQDs fueron analizados por espectrofotometría UV-Vis y se adquirieron los espectros de absorción, donde se observó la presencia de absorciones que caen en diferentes regiones (**Figura 13**). El espectro que corresponde a la muestra ISO-GQDs presenta una banda de absorción alrededor de los 200 nm, mientras que el espectro de los DMF-GQDs presentaron absorciones en 280 nm y 320 nm, y el espectro correspondiente a los ACE-GQDs presenta una absorción máxima en 350 nm. Estas bandas se encuentran asociadas a las transiciones de π a π^* (de mayor intensidad) y de n a π^* (las de menor intensidad) y las diferencias en la posición son debido a la influencia del solvente, el tamaño de la partícula y la estructura química de los GQDs. Las transiciones se explican a partir de la teoría de orbitales moleculares. En la teoría de orbitales moleculares, los grupos funcionales con pares de electrones libres como aminas y, alcoholes, presentan transiciones de n a σ^* (**Figura 14**), donde los electrones de no enlace son excitados hacia

el orbital molecular antienlazante σ . Por otra parte, el incremento en las conjugaciones, debido a la generación de dobles y triples enlaces o la generación de ciclos, genera insaturación en las moléculas, y son posibles las transiciones de π a π^* (**Figura 15**). Además, existen grupos funcionales que cuentan con dobles enlaces y átomos con pares de electrones libres, por ejemplo, los grupos funcionales carbonilo. En estos grupos funcionales, la transición de n a π^* es posible (**Figura 15**).

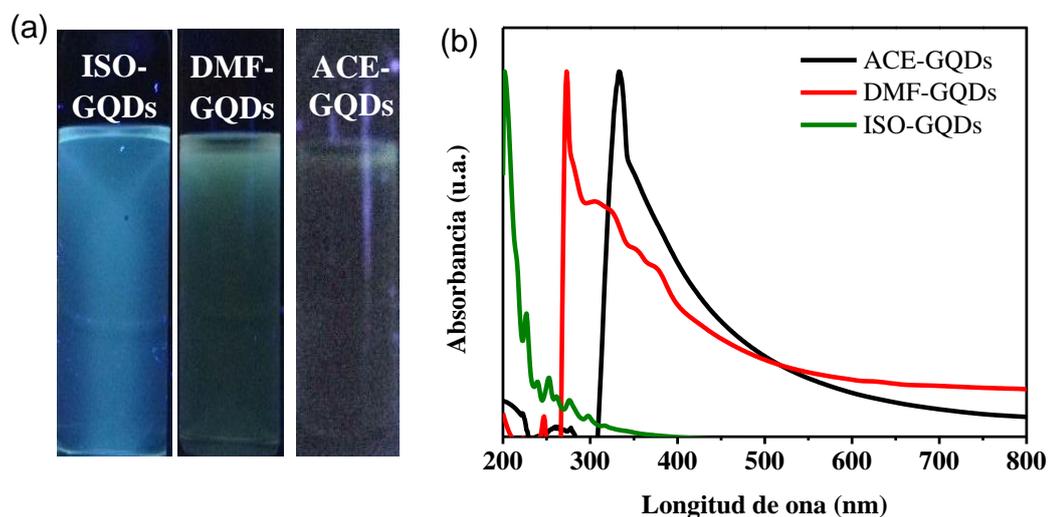


Figura 13. Fotografías (a) y espectros UV-Vis de ACE-GQDs, ISO-GQDs y DMF-GQDs (b).

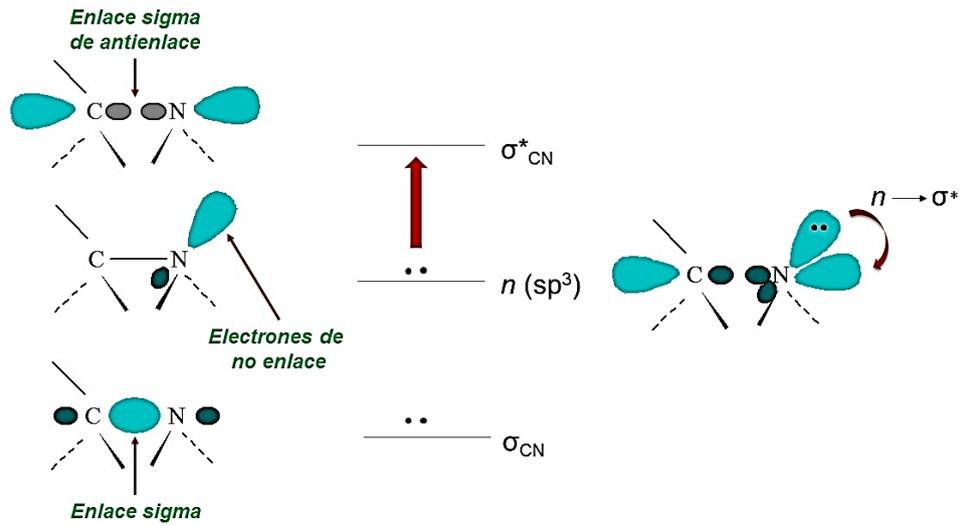


Figura 14. Transición de n a σ^* para una amina [75].

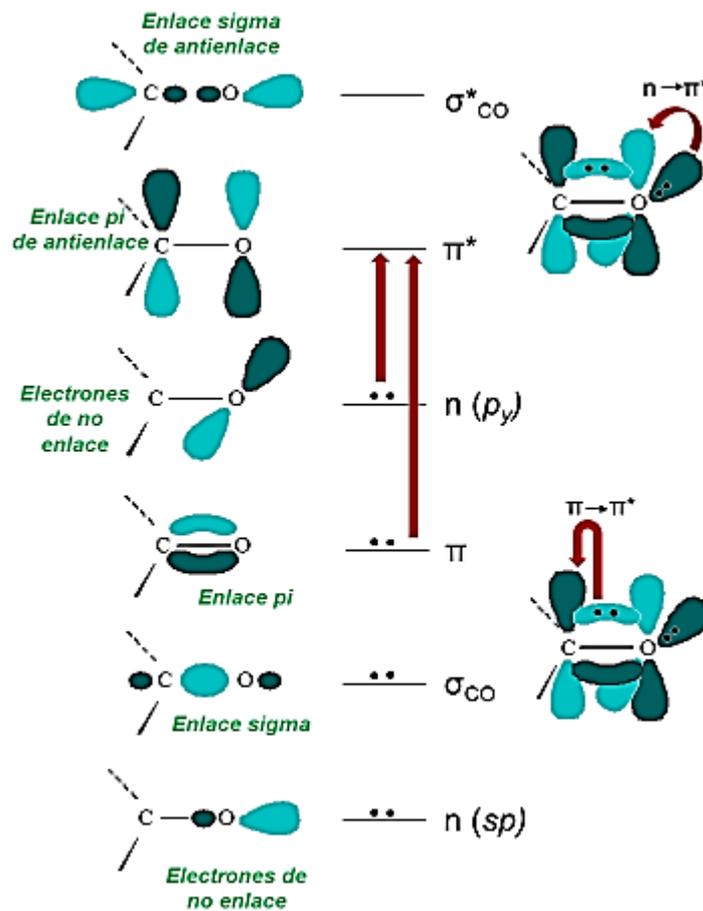


Figura 15. Transiciones electrónicas de π a π^* y de n a π^* de un grupo carbonilo [75].

Por otro lado, los espectros UV-Vis además de corroborar las absorciones de los GQDs, son también una herramienta para conocer la brecha de energía que poseen. Se obtuvieron los valores para todos los sistemas, y los GQDs presentaron una brecha de energía óptica de 3.02 eV en el caso de la muestra preparada en acetona, de 3.94 eV para la muestra en DMF, y 5.69 eV para ISO-GQDs (**Tabla 2**). La brecha de energía óptica está relacionada con el tamaño de los GQDs, a mayor brecha de energía menor el tamaño. Siguiendo esta premisa, los ISO-GQDs debieron ser los GQDs más pequeños, y los ACE-GQDs los más grandes, pero en comparación con los resultados obtenidos en el estudio morfológico, los DMF-GQDs fueron las más grandes y las ACE-GQDs las más pequeñas. La principal razón por la que los resultados no siguen esta tendencia, sugiere que la brecha de energía se vio modificada no solo por el tamaño asociado a efectos de confinamiento cuántico, sino también por la presencia de grupos funcionales en la superficie, del confinamiento cuántico, del grado de conjugación por dominios π , por efecto de borde y dopaje [10, 14]. Además, existen reportes sobre la modificación de la brecha de energía por otros efectos, como es el caso de la modificación de la brecha de energía de nanopartículas de PbS por la presencia de ligandos sobre su superficie, que se vio modificada por la naturaleza de los mismos y de su disposición atómica, los cuales generan también cambios en los niveles de energía HOMO y LUMO [85, 86]. Es de recordar que en los resultados por XPS, ACE-GQDs presenta mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados, lo que lo hace tener mucha presencia de transiciones $n-\pi^*$ y que el espectro esté

recorrido hacia la derecha, a diferencia de los ISO-GQDs que presentan menor cantidad de grupos funcionales oxigenados, y su espectro se encuentra recorrido hacia la izquierda.

Tabla 2. Valores obtenidos en la brecha de energía óptica y rendimiento cuántico, en los GQDs obtenidos en diferentes medios líquidos

Solvente	Brecha de energía (eV)	Rendimiento cuántico (%)
Acetona	3.02	0.04
DMF	3.94	0.38
Isopropanol	5.69	0.29

En los espectros UV-Vis, el corrimiento de las bandas de absorción en distintas regiones, además de por el tamaño y tipo de transición, también se da por efecto auxocrómico, concepto muy importante para comprender porque el band gap no corresponde a lo esperado. Los auxocromos, son grupos funcionales con la capacidad de modificar la absorción. Entre los que destacan los grupos metilo, grupos amino, hidroxilos, alcóxidos, y halógenos, los 3 primeros grupos funcionales se encuentran presentes en los GQDs obtenidos en este trabajo. Por otro lado, el desplazamiento hacia longitudes de onda mayor, por disminución de la energía necesaria para generar la absorción, es llamado efecto batocrómico (desplazamiento al rojo). El efecto batocrómico se da por el aumento en la conjugación ya que se genera una disminución en la energía necesaria para que ocurra la transición (**Figura 16**), por efecto de resonancia en el sistema (**Figura17**), y es por ello por lo que se

disminuye la energía necesaria para que se dé la absorción. Por el contrario, cuando el desplazamiento es hacia longitudes de onda menor (desplazamiento hacia el azul), es llamado efecto hipsocrómico, y se da principalmente por grupos con pares de electrones libres. En GQDs, los desplazamientos batocrómicos son los más comunes, principalmente por un incremento en el sistema π . Sin embargo, es posible que el efecto batocrómico también se genere por hiperconjugación (**Figura 18**). Por ejemplo, los grupos metilos no tienen pares de electrones solitarios, y la interacción es el resultado del traslape de los orbitales enlazantes del C-H con el sistema π .

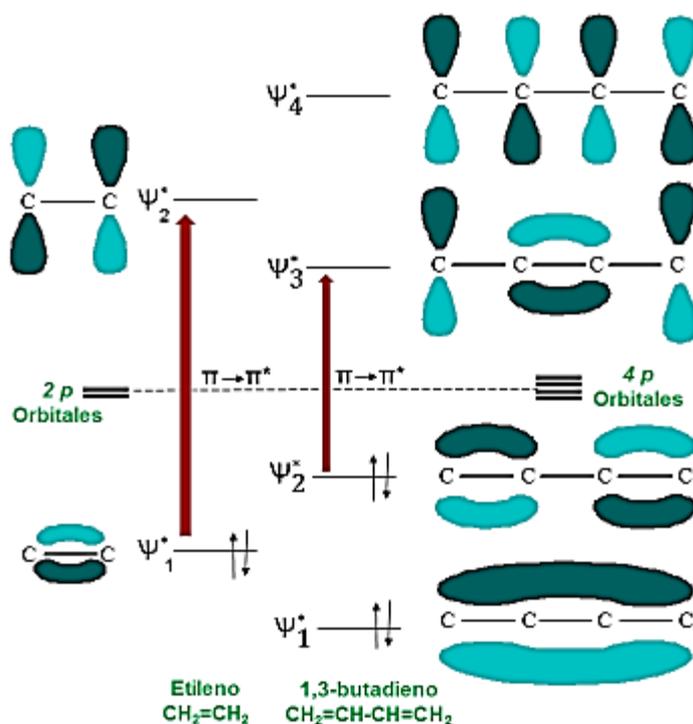


Figura 16. Comparación de la energía en la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, por aumento del número de conjugaciones [75]

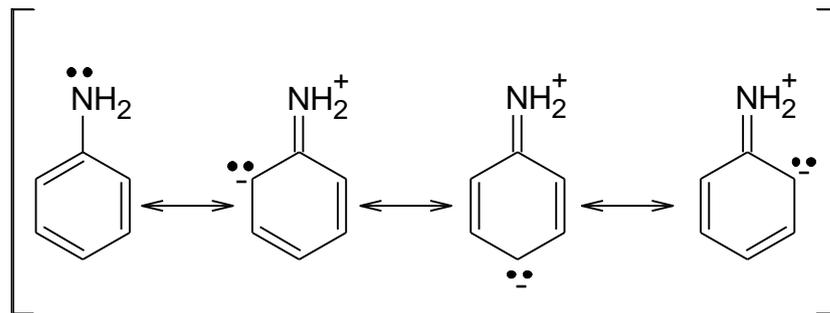


Figura 17. Incremento del sistema π por efecto de resonancia

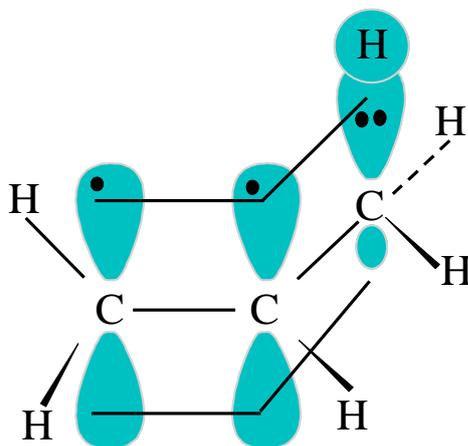


Figura 18. Incremento del sistema π por hiperconjugación [75]

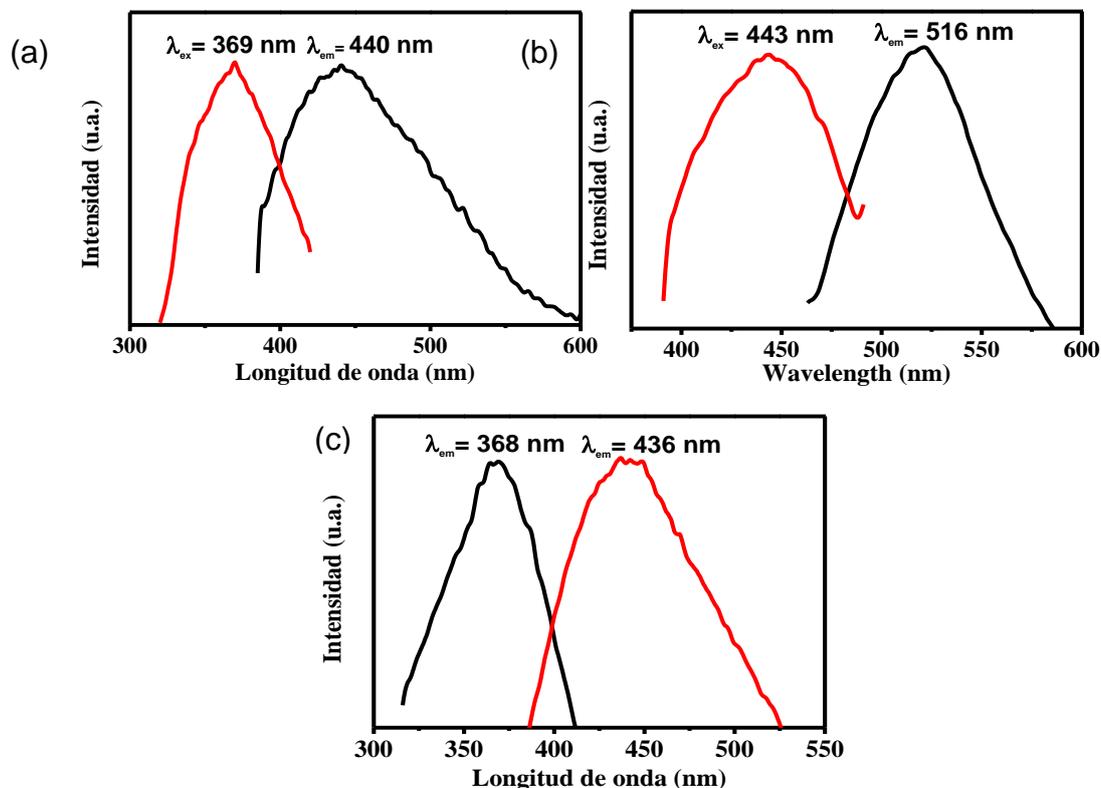


Figura 19. Espectros de fluorescencia para ACE-GQDs (a), DMF-GQDs (b) e ISO-GQDs

La sustitución de grupos carbonilo por auxocromos con un pares de electrones solitarios como, $-NR_2$, $-OH$, $-OR$, $-NH_2$, halógenos, amidas, ácidos, esterres o cloruros de ácido, dan un pronunciamiento hipsocrómico, por efecto de transiciones de n a π^* , y una disminución del efecto batocrómico sobre las transiciones de π a π^* . Si los grupos carbonilo son parte de un sistema conjugado de dobles enlaces, ambas bandas son desplazadas a longitudes mayores. Sin embargo, la energía de las transiciones no decrece rápidamente, ya que las transiciones de π a π^* son más intensas. Si la

conjugación cambia lo suficiente, las transiciones de n a π^* se solapan en la banda más intensa de π a π^* . Las transiciones π - π^* son básicas del benceno. Otra de las propiedades ópticas que presentan los GQDs es la fluorescencia, fenómeno que genera la emisión de luz por efecto de una excitación externa que recibe el material. Esta capacidad le permite tener aplicaciones en la fabricación de diversos dispositivos. Todas las muestras de GQDs presentaron emisión en la región visible del espectro. Los espectros de emisión y excitación en fluorescencia de ACE-GQDs, presentaron una longitud de onda de emisión de 440 nm, cuando fueron excitados a una longitud de onda de 369 nm. En el de DMF-GQDs, presentaron una longitud de emisión en 516 nm con un máximo de excitación de 443 nm. Finalmente, para el caso de ISO-GQDs, estos presentaron una longitud de onda de emisión en 436 nm y un máximo de excitación a una longitud de onda de 368 nm (**Figura 19**). Cabe resaltar que comparando las longitudes de onda de absorción de los espectros UV-Vis y las longitudes de excitación de los espectros de fluorescencia de los GQDs son muy diferentes para el caso de DMF-GQDs e ISO-GQDs. Esto se debe principalmente al tamaño y la estructura química modificada en estos materiales que generan distintos comportamientos ópticos. En el caso particular de DMF-GQDs, por su estructura dopada.

Para que ocurra fluorescencia, los GQDs deben relajarse y emitir luz después de ser excitados con radiación electromagnética, de un valor comparable a la energía necesaria para que los electrones pasen del estado basal al estado excitado.

Los mecanismos propuestos por el cual se da la fluorescencia en GQDs son diversos. Sin embargo, de entre ellos destaca la propuesta en la que se considera que la fluorescencia, se efectúa por el confinamiento de los dominios π de la superficie, por efecto de borde y de una sinergia entre ellos [1]. Debido a esto, es muy importante que los GQDs sean modificados para mejorar sus propiedades de fluorescencia. Sin embargo, existen otros factores que pueden modificar la fluorescencia de los GQDs, como la polaridad del solvente, la longitud de onda de excitación y el pH.

Principalmente, los GQDs emiten en la región del rojo o el verde del espectro electromagnético. Por su parte, las emisiones en el rojo están influenciadas por la presencia de grupos carboxilo y amidas, es decir, aquellos que aportan conjugación; lo que en otras palabras se traduce como aumento de dominios π . Con respecto a la emisión en el azul, esta se ve sumamente influenciada por la presencia de grupos funcionales con pares de electrones libres, por ejemplo los grupos hidroxilos. Los GQDs que se obtuvieron en este trabajo, presentan estos grupos funcionales, y dopaje con N en el caso de DMF-GQDs.

Con respecto al rendimiento cuántico (**Tabla 2**), los DMF-GQDs, presentaron mejor comportamiento, con un valor de 0.38. Cabe mencionar que el QY reportado por otro método asistido por síntesis ácida, fue de 1% [1]. El rendimiento cuántico en GQDs puede cambiar por efecto de la modificación de los bordes, y por incremento en la densidad electrónica de su estructura. En este caso, los GQDs obtenidos poseen estos dos factores, comprobados por la caracterización estructural que fue comentada en el apartado anterior.

8.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Las voltametrías cíclicas (VC) de los GQDs se presentan en la **Figura 20**. Se observaron grandes diferencias en las capacitancias obtenidas de los GQDs, la cual fue calculada con la **ecuación 3**; donde A es el área bajo la curva de la VC, E2 y E1 son el potencial inicial y final, y V es la velocidad de análisis. Los valores de las capacitancias se presentan en la **Tabla 3**. La capacitancia que presentó ACE-GQDs fue de 0.222 mF, para ISO-GQDs de 0.879 mF, y para DMF-GQDs de 2.112 mF. Las corrientes de potencial altas observadas en estos materiales, los hace ser buenos candidatos para reacciones de electrólisis o ser utilizados para la fabricación de materiales híbridos para la generación de supercapacitores [76].

Tabla 3. Capacitancia de los GQDs obtenidos en diferentes medios líquidos, calculados a partir de la CV

Muestra	Capacitancia específica (mF/cm²)
ACE-GQDs	0.78
ISO-GQDs	3.10
DMF-GQDs	7.47

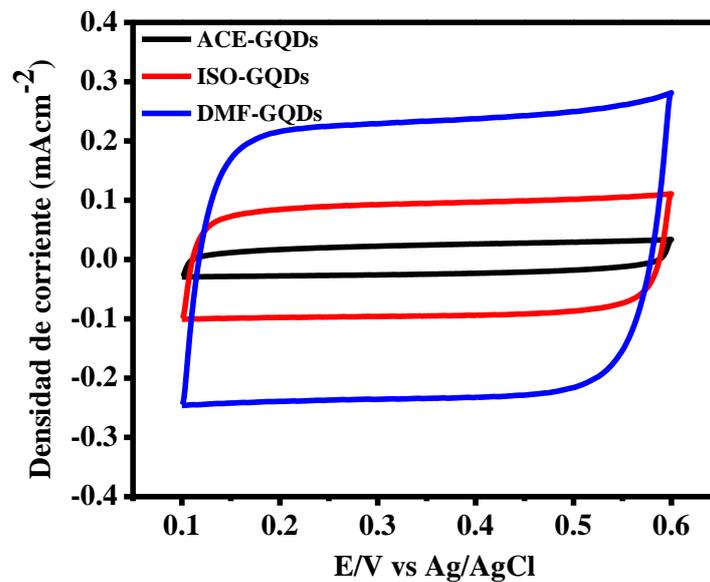


Figura 20. Voltametrías cíclicas de GQDs obtenidos en diferentes medios líquidos. Electrolito KCl (0.1 M), 50 mV/s.

El incremento en la capacitancia está asociado a un incremento en la corriente del electrodo, y está relacionado a factores como el área superficial. El área superficial de un material se incrementa cuando el tamaño de una partícula disminuye, ya que de esta manera existe mayor área de contacto entre el material y el exterior. Recordando los resultados del estudio morfológico analizado anteriormente, los DMF-GQDs son quienes presentarían menor área superficial, ya que fueron las partículas más grandes, y de quienes se esperaría menor capacitancia, en comparación con los ACE-GQDs, los cuales fueron los más chicos. Sin embargo fue todo lo contrario. Así que el incremento en la capacitancia de estos materiales, se discute a partir de otros factores que pueden incrementar la corriente del electrodo, por mencionar algunos se encuentran la cristalinidad, estructura química y efectos de borde. En el caso particular de los DMF-GQDs, la

estructura dopada con N permite modificar las características superficiales, y cuenta con mayores sitios activos donde los iones presentes en el, electrolito pueden adsorberse preferencialmente incrementando la corriente capacitiva. Por otra parte, estos puntos cuánticos fueron probados en la REH (**Figura 21**), dicha reacción consiste en evaluar la interacción entre el sustrato y el ion hidronio, para poder determinar la eficiencia en la reacción. La REH consta de tres etapas. La primera etapa mejor conocida como la reacción de Volmer, consiste en la adsorción de un protón en la superficie del electrodo. En la segunda etapa o reacción de Heyrovsky, ocurre la desorción del hidrógeno, y en la tercera etapa o reacción de Tafel, la desorción química del hidrógeno (**Figura 22**). La reacción de REH de los electrodos preparados con GQDs fue realizada en condiciones de luz y oscuridad. Ambas, mostraron corrientes a valores de sobrepotencial de -0.8 V. Siendo en el caso de las pruebas con luz de -4.31 mA para ACE-GQDs, -2.09 mA para ISO-GQDs, y de -8.16 mA para DMF-GQDs. En el caso de condiciones en oscuridad mostraron las corrientes de sobrepotencial de -3.56 mA para ACE-GQDs, de -1.34 mA para ISO-GQDs, y de -3.45 mA para DMF-GQDs. Además, en el caso particular de ISO-GQDs no presentó un aumento significativo de la corriente sino hasta -0.7 V de sobrepotencial cuando aumentó rápidamente, en comparación con los demás casos en donde se observa aumentos significativos a partir de -0.5 V. de sobrepotencial. La razón por la que las pruebas con luz presentaron mejores corrientes se puede deber a que ocurre mayor excitación en el material. Este incremento en la excitación se encuentra relacionado con las

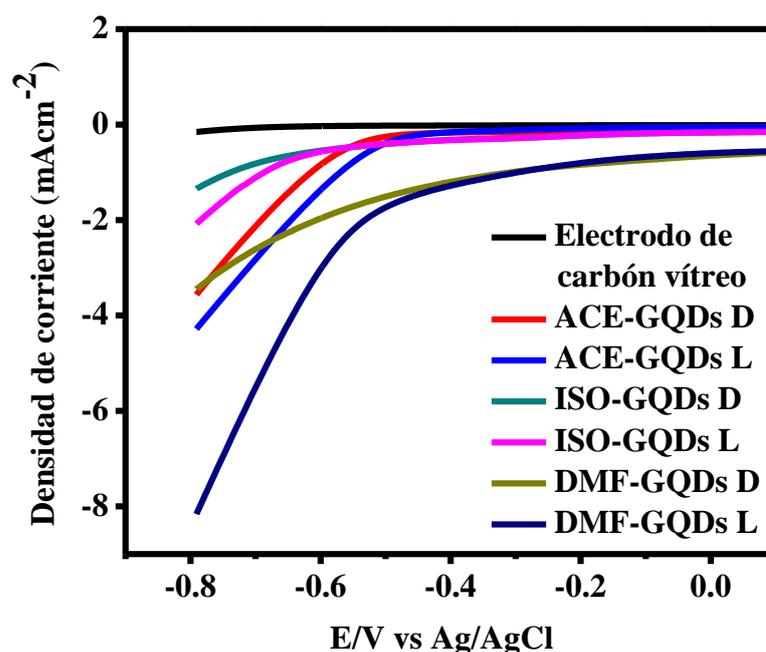


Figura 21. HER en H_2SO_4 (1M) sobre GQDs en condiciones de luz y oscuridad

propiedades ópticas que poseen estos materiales, en donde se encontró que pueden ser excitados con luz visible estudiado en los espectros de fluorescencia del apartado anterior. En el caso particular de los DMF-GQDs, la respuesta fue mejor debido a que la estructura dopada incrementó la capacidad de absorción del material. Se ha reportado que el platino, catalizador por excelencia de esta reacción, la REH ocurre alrededor de -0.2 V con valores de corriente arriba de -40 mA [77,78]. Sin embargo, a pesar que el catalizador por excelencia presente mayores valores en la corriente en comparación con los materiales aquí obtenidos, se ha estudiado la posibilidad de generar materiales híbridos libres de metal con GQDs, con los cuales se han logrado obtener corrientes de 10 mA en la REH.

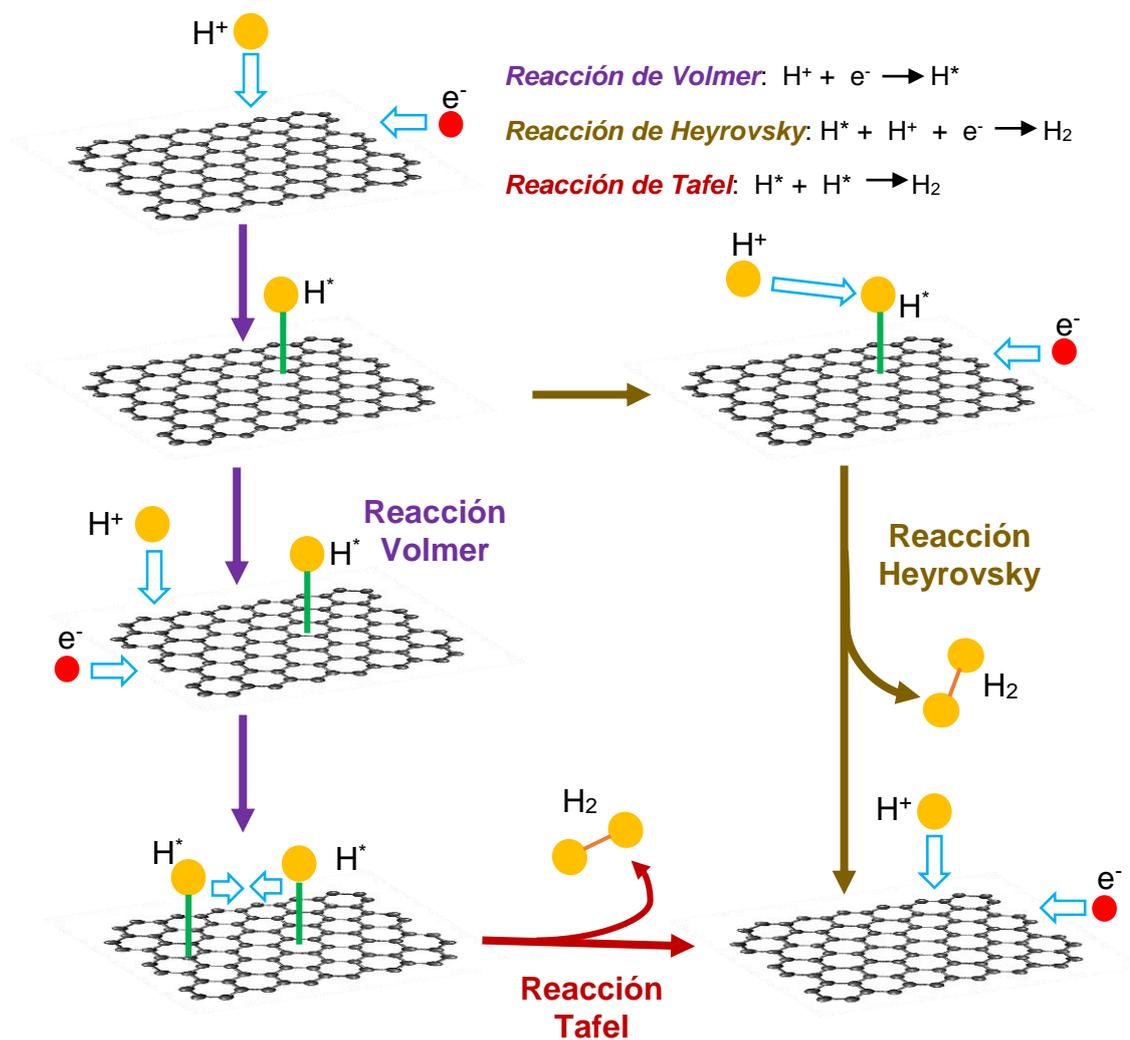


Figura 22. Etapas de la reacción de evolución de hidrógeno bajo condiciones ácidas. Adaptado de la referencia de Wei *et al.* [83]

9. CONCLUSIONES

Se logró la obtención de GQDs por la técnica de PLAL en los medios líquidos acetona, DMF e isopropanol.

El tamaño promedio de los GQDs obtenido en los tres medios líquidos en orden decreciente fueron de 15 nm para DMF-GQDs, de 7 nm para ISO-GQDs y de 5 nm para ACE-GQDs, el cual se encontró influenciado por el IR del solvente. A mayor IR, mayor tamaño de partícula.

El rol del solvente en la estructura de los GQDs fue importante, debido a que la presencia de grupos funcionales oxigenados, y en el caso particular del solvente DMF, solvente rico en N, proporcionó estructuras dopadas con N.

La presencia de N en los DMF-GQDs, permitió mejorar las propiedades ópticas del material, reflejadas en sus propiedades de fluorescencia y rendimiento cuántico, que en este caso fue el mayor con un valor de 0.38.

Los GQDs fueron probados electroquímicamente, los DMF-GQDs presentaron mejor comportamiento, debido a que la modificación estructural ocurrida por la presencia de N.

10. REFERENCIAS

- [1] Shoujun, Z., Yubin, S., Joy, W., Hao, W., Yuan, Z., Yang, N., Bai, Y. (2017). "Photoluminescence mechanism in graphene quantum dots: Quantum confinement effect and surface/edge state". *Nano Today*.13, 10-14.
- [2] Yang, G.W. (2007). "Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals". *Progress in Materials Science*. 52, 648-698.
- [3] Min Li, Boyuan Mu. (2019). "Effect of different dimensional carbon materials on the properties and application of phase change materials: A review". *Applied Energy*. 142, 695-715.
- [4] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A. (2004). "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films". *Science*. 306, 666-669.
- [5] Zhen, Z., Hongwei, Z. (2018). "Structure and Properties of Graphene". *Graphene*.1-12.
- [6] Nandanapalli, K.R., Mudusu, D., Lee, S. (2019). "Functionalization of graphene layers and advancements in device applications". *Carbon*. 152, 954-985.
- [7] Tian, P., Tang, L., Teng, K.S., Lau, S.P. (2018). "Graphene quantum dots from chemistry to applications". *Materials Today Chemistry*. 10, 221-258.
- [8] Ponomarenko, L. A., Schedin, F., Katsnelson, M. I., Yang, R., Hill, E. W., Novoselov, K. S., Geim, A. K. Tian, P. (2008). "Chaotic Dirac Billiard in Graphene Quantum Dots". *Science*. 320, 356-358.
- [9] Xu, X., Ray, R., Gu, Y., Ploehn, H. J., Gearheart, L., Raker, K., Scrivens, W.A. (2004). "Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments". *Journal of the American Chemical Society*. 126, 12736–12737.
- [10] Chen, W., Lv, G., Hu, W., Li, D., Chen, S., Dai, Z. (2018). "Synthesis and applications of graphene quantum dots: a review", *Nanotechnology Reviews*. 7, 157-185.
- [11] Ajay Piriya Vijaya Kumar Saroja, Meenakshi Seshadhri Garapati, R. ShyamalaDevi, M. (2020). "Facile synthesis of heteroatom doped and undoped graphene quantum dots as active materials for reversible

lithium and sodium ions storage". *Applied Surface Science*. 504, 144430.

- [12] Geoffrion, L.D., Guisbiers, G. (2020). "Quantum confinement: Size on the grill!". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 140, 109320.
- [13] Edvinsson T. (2018). "Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one- and zero-dimensional nanostructures". *Royal Society open science*. 5, 180387.
- [14] Zetan, F., Shuhua, L., Fanglong, Y., Louzhen, F. (2015). "Fluorescent Graphene Quantum Dots for Biosensing and Bioimaging". *RSC Advances*. 5.
- [15] Wenhui, K., Yingmin, W., Lifeng, W., Yan, L., Yong, L., Wendong, X. (2019). "Investigation of photoluminescence behavior of reduced graphene quantum dots". *Inorganic Chemistry Communications*. 99, 199-205.
- [16] Li, S., Li, Y., Cao, J., Zhu, J., Fan, L., Li, X. (2020). "Sulfur-doped graphene quantum dots as a novel fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of Fe(3+)". *Analytical Chemistry*. 86, 10201-10207.
- [17] Razmi, H., Mohammad, R. (2013). "Graphene quantum dots as a new substrate for immobilization and direct electrochemistry of glucose oxidase: application to sensitive glucose determination". *Biosensors Bioelectronics*. 41, 498-504.
- [18] Hou, J., Bei, F., Wang, M., Ai, S. (2013). "Electrochemical determination of malachite green at graphene quantum dots-gold nanoparticles multilayers-modified glassy carbon electrode. *Journal of Applied Electrochemistry*. 43.
- [19] Zhao, C., Liu, Z., Xu, W., Chen, M., Weng, S., Xu, L., Cai, Q. (2015). "A glassy carbon electrode based on graphene quantum dots (GQDs) for simultaneous detection of acetaminophen and ascorbic acid". *Analytical Methods*. 7, 8877-8881.
- [20] Santiago, S. R. M., Lin, T., Chang, C., Wong, Y., Lin, C., Yuan, C., Shen, J. (2017). "Synthesis of N-doped graphene quantum dots by pulsed laser ablation with diethylenetriamine (DETA) and their photoluminescence". *Physical Chemistry Chemical Physics*. 33, 22395-22400.
- [21] Thao Thi Phuong Nguyen, Rie Tanabe-Yamagishi, Yoshiro Ito. (2019). "Impact of liquid layer thickness on the dynamics of nano- to sub-microsecond phenomena of nanosecond pulsed laser ablation in liquid". *Applied Surface Science*. 470, 250-258.

- [22] Yan, Z., Chrisey, D. B. (2012). "Pulsed laser ablation in liquid for micro/nanostructure generation". *Journal of Photochemistry and Photobiology C*. 13, 204-223.
- [23] Choudhury, K., Singh, R.K., Kumar, P., Ranjan, M., Srivastava, Atul., Kumar, A. (2019). "Effect of confined geometry on the size distribution of nanoparticles produced by laser ablation in liquid medium". *Nano-Structures & Nano-Objects*. 17, 129-137.
- [24] Thearle, R., Sofer, Z., Mazanek, V., Pumera, M. (2017). "Boron and Nitrogen Doped Graphene via Microwave Exfoliation for Simultaneous Electrochemical Detection of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid". *Electroanalysis*. 29, 45.
- [25] Bang, G. S., Shim, G.W., Shin, G.H., Jung, D. Y., Park, H., Hong, W. G., Choi, J., Lee, J., Choi, S. Y. (2018). "Pyridinic-N-Doped Graphene Paper from Perforated Graphene Oxide for Efficient Oxygen Reduction". *American Chemical Society*. 3, 5522-5530.
- [26] Novoa, I. C., Johny, J., Vázquez, S., García, S. (2019). "Tuning the luminescence of nitrogen-doped graphene quantum dots synthesized by pulsed laser ablation in liquid and their use as a selective photoluminescence on-off-on probe for ascorbic acid detection". *Carbon*. 150, 455-464.
- [27] Calabro, R., Yang, D. S., Kim, Doo. (2018). "Liquid-phase laser ablation synthesis of graphene quantum dots from carbon nano-onions: Comparison with chemical oxidation". *Journal of Colloid and Interface Science*. 527.
- [28] Karamat, S., Ke, C., Inkaya, U.Y., Akram, R., Yildiz, I., Zaman, S.S., Oral, A. (2016). "Graphene/SrTiO₃ hetero interface studied by X-ray photoelectron spectroscopy". *Progress in Natural Science: Materials International*. 26, 422-426.
- [29] Hemen, K., Vinay, S., Shojaei, M., Aslam, M. (2020). "Electrochemical synthesis of graphene quantum dots from graphene oxide at room temperature and its soil moisture sensing properties". *Carbon*. 165, 9-17.
- [30] Cardenas, J.F., Cadenbach, T., Zhang, Z.-B., Costa-Vera, C., Debut, A., Vaca, A.V., Zhang, S.-L., Paz, J.L. (2017). "Raman spectroscopy of carbon nano-particles synthesized by laser ablation of graphite in water". *Revista mexicana de física*. 63, 71-75.
- [31] Shengliang, H., Yingge, D., Jinlong, Y., Jun, L., Shirui, C. (2012). "Simultaneous synthesis of luminescent carbon nanoparticles and carbon nanocages by laser ablation of carbon black suspension and their optical limiting properties". *Journal of Materials Chemistry*. 22, 1957-1961.

- [32] Sukjoon, H., Habeom, L., Junyeob, Y., Seung, H. K. (2016). "Digital selective laser methods for nanomaterials: From synthesis to processing". *Nano Today*. 11, 547-564.
- [33] Shoujun, Z., Jieren, S., Yubin, S., Xiaohuan, Z., Jianglin, D., Wang, L., Haiyu, W., Kai, Z., Junhu, Z., Bai, Y. (2015). "Deeply investigating the surface state of graphene quantum dots". *Nanoscale*. 7, 7927-7933.
- [34] Levin, N. I. (2001). "Química cuántica". Pearson Educación, S.A. 5ta. Edición. Madrid España.
- [35] Min, L., Boyuan, M. (2019). "Effect of different dimensional carbon materials on the properties and application of phase change materials: A review". *Applied Energy*. 242-695-715.
- [36] Silpa, P.A., Sivamangai, N.M. (2019). "Graphene and its derivatives for Nanoscale Semiconductor Memories-A Density Functional Theory based approach". *Materials Today: Proceedings*. 11, 991-1000.
- [37] Singh, R.K., Kumar, R., Singh, D.P., Savu, R., Moshkalev, S. A. (2019). "Progress in microwave-assisted synthesis of quantum dots (graphene/carbon/semiconducting) for bioapplications: a review". *Materials Today Chemistry*. 12, 282-314.
- [38] Xiliu, Z., Changbo, W., Ye, L., Dongsheng, Y. (2019). "Shining luminescent graphene quantum dots: Synthesis, physicochemical properties, and biomedical applications". *Trends in Analytical Chemistry*. 116, 109-121.
- [39] Yan, X., Cui, X., Li, L. S. (2010). "Synthesis of Large, Stable Colloidal Graphene Quantum Dots with Tunable Size". 132, 5944-5. *Journal of the American Chemical Society*. 132, 5944-5.
- [40] Bera, D., Qian, L., Tseng, T., Holloway, P. (2010). "Quantum Dots and Their Multimodal Applications: A Review". *Materials*. 3, 2260-2345.
- [41] Li, L., Wu, G., Yang, G., Peng, J., Zhao, J., Zhu, J. (2013). "Focusing on luminescent graphene quantum dots: current status and future perspectives". *Nanoscale*. 5, 4015.
- [42] Tetsuka, H., Asahi, R., Nagoya, A., Okamoto, K., Tajima, I., Ohta, R., Okamoto, A. (2012). "Optically Tunable Amino-Functionalized Graphene Quantum Dots". *Advanced materials*. 24, 5333-8.
- [43] Jin, S. H., Kim, D. H., Jun, G. H., Hong, S. H., Jeon, S. (2013). "Tuning the Photoluminescence of Graphene Quantum Dots through the Charge Transfer Effect of Functional Groups". *American Chemical Society*. 7, 1239-1245.

- [44] Méndez, U. A., Pérez, S., Xu, X., Wang, E., Licea, L. (2019). "Functionalized reduced graphene oxide with tunable band gap and good solubility in organic solvents". *Carbon*. 146, 491-502.
- [45] Botas, C., Álvarez, P., Blanco, C., Santamaría, R., Granda, M., Ares, P., Rodríguez, F., Menéndez, R. (2012). "The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide". *Carbon*. 50, 275-282.
- [46] De Silva, K. K. H., Huang, H. H., Joshi, R. K., Yoshimura, M. (2017). "Chemical reduction of graphene oxide using green reductants". *Carbon*. 119, 190-199.
- [47] Abdelaal, S., Elmaghraby, E. K., Abdelhady, A. M., Youssf, M., Rashad, A. M., Bashter, I. I., Helal, A. I. (2020). "The physical structure and surface reactivity of graphene oxide". *Diamond & Related Materials*. 101, 107613.
- [48] Sun, L. (2019). "Structure and synthesis of graphene oxide". *Chinese Journal of Chemical Engineering*.
- [49] Tan, D., Zhou, S., Qiu, J., Khrusro, N. (2013). "Preparation of functional nanomaterials with femtosecond laser ablation in solution". *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 17, 50-68.
- [50] Thongpool, V., Asanithi, P., Limsuwan, P. (2012). "Synthesis of Carbon Particles using Laser Ablation in Ethanol". *Procedia Engineering*. 32, 1054-1060.
- [51] Weaver, J., Zakeri, R., Aouadi, S., Kohli, P. (2009). "Synthesis and characterization of quantum dot-polymer composites". *Journal of Materials Chemistry*. 19, 3198-3206.
- [52] Castro, H. P. S., Souza, V. S., Scholten, J. D., Dias, J. H., Fernandes, J. A., Rodembusch, F. S., dos Reis, R., Dupont, J., Teixeira, S. R., Correia, R. R. B. (2016). "Synthesis and Characterisation of Fluorescent Carbon Nanodots Produced in Ionic Liquids by Laser Ablation". *Chemistry a European Journal*. 22, 138-143.
- [53] Valizadeh, A., Mikaeli, H., Samiei, M., Farkhani, S. M., Zarghami, N., Kouhi, M., Akbarzadeh, A., Davaran, S. (2012). "Quantum dots: synthesis, bioapplications, and toxicity". *Nanoscale Research Letters*. 7, 480.
- [54] Chandan, H. R., Schiffman, J. D., Balakrishna, R. G. (2018). "Quantum dots as fluorescent probes: Synthesis, surface chemistry, energy transfer mechanisms, and application". *Sensors and Actuators B: Chemical*. 258, 1191-1214.

- [55] Hu, S., Liu, J., Yang, J. (2011). "Laser synthesis and size tailor of carbon quantum dots". *Journal of Nanoparticle Research*. 13, 7247-7252.
- [56] Pu, Y., Cai, F., Wang, D., Wang, J. X., Chen, J. F. (2018). "Colloidal Synthesis of Semiconductor Quantum Dots toward Large-Scale Production: A Review". *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 57, 1790-1802.
- [57] Brichkin, S. B., Razumov, V. F. (2016). "Colloidal quantum dots: synthesis, properties and Applications". *Russian Chemical Reviews*. 85, 1297-1312.
- [58] Barman, M. K., Jana, B., Bhattacharyya, S., Patra, A. (2014). "Photophysical Properties of Doped Carbon Dots (N, P, and B) and Their Influence on Electron/Hole Transfer in Carbon Dots–Nickel (II) Phthalocyanine Conjugates" *The Journal of Physical Chemistry*. 118, 20084-20041.
- [59] Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., Dempsey, J. L. (2017). "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry". *Journal of Chemical Education*. 95, 197-206.
- [60] Kaciulis, S., Mezzi, A., Soltani, P., Pizzoferrato, R., Ciotta, E. (2019). "Graphene quantum dots obtained by unfolding fullerene". *Thin Solid Films*. 673.
- [61] Majid, M. F., Nazanin, M. (2019). "Functionalization of graphene quantum dots with antimorphine: Design of selective nanosensor for detection of morphine". *Materials Letters*. 241, 206-209.
- [62] Mombrú, D., Romero, M., Faccio, R., Mombrú, A.W. (2018). "Curvature And Vacancies In Graphene Quantum Dots". *Applied Surface Science*. 426, 540-548.
- [63] Tang, J., Marcus, R. A. (2005). "Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots". *The Journal of Chemical Physics*. 123, 054704.
- [64] Zhu, S., Song, Y., Zhao, X., Shao, J., Zhang, J., Yang, B. (2015). "The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): Current state and future perspective". *Nano Research*. 8, 355-381.
- [65] Fujimoto, A., Yamada, Y., Koinuma, M., Sato, S. (2016). "Origins of sp³C peaks in C1s X-ray Photoelectron Spectra of Carbon Materials". *American Chemical Society*. 88, 6110-6114.
- [66] Corella, A., Rosas, R. A., Marín, J. L., Riera, R. (2004). "Excitones confinados en puntos cuánticos esféricos prolatos". *Revista Mexicana de Física*. 50, 412-421.

- [67] Sadeghi, H., Dorrnian, D. (2016). "Influence of size and morphology on the optical properties of carbon nanostructures". *Journal of Theoretical and Applied Physics*. 10, 7-13.
- [68] Arora, B. M., Ghosh, S., Datta, S., Kumar, S. (2001). "Recent developments in spectroscopy of quantum structures". *Materials Science in Semiconductor Processing*. 4, 489-495.
- [69] Qian, Z., Shan, X., Chai, L., Ma, J., Chen, J., Feng, H. (2014). "Si-Doped Carbon Quantum Dots: A Facile and General Preparation Strategy, Bioimaging Application, and Multifunctional Sensor". *American Chemical Society*. 6, 6797-6805.
- [70] Gupta, S., Smith, T., Banaszak, A., Boeckl, J. (2017). "Graphene Quantum Dots Electrochemistry and Sensitive Electrocatalytic Glucose Sensor Development". *Nanomaterials*. 7, 301.
- [71] Zeng, H., Du, X., Singh, S., Kulinich, S., Yang, S., He, J., Cai, W. (2012). "Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review". *Advanced Functional Materials*. 22, 1333-1353.
- [72] Luo, P., Guan, X., Yu, Y., Li, X. (2017). "New insight into electrooxidation of graphene into graphene quantum dots". *Chemical Physics Letters*. 690, 129-132.
- [73] Jie, G., Zhou, Q., Jie, G. (2019). "Graphene quantum dots-based electrochemiluminescence detection of DNA using multiple cycling amplification strategy". *Talanta*. 194, 658-663.
- [74] Ghobadi, N. (2013). "Band gap determination using absorption spectrum fitting procedure". *International Nano Letters*. 3, 2.
- [75] Pavia, D., Lampman, G., Kriz, G. (2001). "Introduction to SPECTROSCOPY". Ed. Thomson Learning Third Edition. 353-384.
- [76] Yue, H., Yang, Z., Gewu, L., Nan, C., Zhipan, Z., Hui, L., Huibo, S., Liangti, Q. (2013). "Graphene quantum dots-carbon nanotube hybrid arrays for supercapacitors". *Nanotechnology*. 24, 195401
- [77] Guo, J., Zhum H., Sun, Y., Tang, L., Zhang, X. (2016). "Doping MoS₂ with Graphene Quantum Dots: Structural and Electrical Engineering towards Enhanced Electrochemical Hydrogen Evolution". *Electrochimica Acta*. 211, 603-610.
- [78] Guo, X., Zhu, Y., Han, W., Fan, X., Li, Y., Zhang, F., Zhang, G., Peng, W., Wang, S. (2019). "Nitrogen-doped graphene quantum dots decorated graphite foam as ultra-high active free-standing electrode for electrochemical hydrogen evolution and phenol degradation". *Chemical Engineering Science*. 194, 54-57.

- [79] Borah, P., Siboh, D., Kalita, P.K., Sarma, J. K., Nath, N.M. (2018). "Quantum confinement induced shift in energy band edges and band gap of a spherical quantum dot". *Physica B: Condensed Matter*. 530, 208-214.
- [80] Mommadi, O., Moussaouy, A., Chnafi, M., Hadi, M., Nougaoui, A., Magrez, H. (2020). "Exciton–phonon properties in cylindrical quantum dot with parabolic confinement potential under electric field". *Nanostructures*. 118, 113903.
- [81] Gaponenko, S., Demir, H. (2018). "Quantum confinement effects in semiconductors". *In Applied Nanophotonics*. 52-91.
- [82] Pandey, F. P., Rastogi, A., Singh, S. (2020). "Optical properties and zeta potential of carbon quantum dots (CQDs) dispersed nematic liquid crystal 4'-heptyl-4-biphenylcarbonitrile (7CB)". 105, 109849.
- [83] Wei, J., Zhou, M., Long, A., Xue, Y., Liao, H., Wei, C., Xu, Z. J. (2018). "Heterostructured Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction Under Alkaline Conditions". *Nano-micro letters*. 10, 75.
- [84] Jie, S., Xin, Z., Xiaolei, T., Xueyuan, W., Panxing, Y., Fanglian, Y., Ruiwei, G., Caideng, Y. (2020). "Preparation of graphene quantum dots with high quantum yield by a facile one-step method and applications for cell imaging". *Materials Letters*. 272, 127806.
- [85] Brown, P. R., Kim, D., Lunt, R. R., Zhao, N., Bawendi, M., Grossman, J., Bulovic, V. (2014). "Energy Level Modification in Lead Sulfide Quantum Dot Thin Films through Ligand Exchange". *ACS Nano*. 8, 5863-5872.
- [86] García, D. F., Hernández, L. P., Cappellari, M. V., Fungo, F., Martínez, E., García, D. I. (2017). "Influence of the Capping Ligand on the Band Gap and Electronic Levels of PbS Nanoparticles through Surface Atomistic Arrangement Determination". 3, 393-405.