

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**TESIS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS  
BASADOS EN MATERIALES 2D Y SU APLICACIÓN EN  
DETECCIÓN Y ELECTROCATÁLISIS**

**POR**

**M.I.B. ILSE CRISTAL NOVOA DE LEÓN**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

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



**TESIS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PUNTOS CUÁNTICOS  
BASADOS EN MATERIALES 2D Y SU APLICACIÓN EN  
DETECCIÓN Y ELECTROCATÁLISIS**

**POR**

**M.I.B. ILSE CRISTAL NOVOA DE LEÓN**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN INGENIERÍA EN MATERIALES**

**San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, 2021**



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 "Síntesis y caracterización de puntos cuánticos basados en materiales 2D y su aplicación en detección y electrocatálisis", realizada por el alumno Ilse Cristal Novoa de León, con número de matrícula 1880637, sea aceptada para su defensa como requisito para obtener el grado de Doctorado en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis

Dra. Selene Sepúlveda Guzmán  
Director

Dra. Sofía Vázquez Rodríguez  
Revisor

Dr. Sadasivan Shaji  
Revisor

Dra. Nora Aleyda García Gómez  
Revisor

Dr. José Jaime Taha Tijerina  
Revisor

Vo. Bo.

Dr. Simón Martínez Martínez  
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mayo de 2021

130



Ciudad Universitaria Pedro de Alba s/n, C.P. 66455. A.P. 026 Suc. "E"  
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México. Tels: (81) 8343 0903 /  
0904. 8329 4640 / Fax: (81) 8313 6904

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a Dios por permitirme llegar hasta este momento.

A mi esposo M.M. Rene López García por su apoyo incondicional en todo momento, por su motivación constante y por estar a mi lado.

A mis padres Rosario De León Parra y Manuel Novoa Martínez por todo el apoyo que siempre me ha brindado en todas mis decisiones, sin ustedes no sería quien soy.

A mis hermanas Perla Novoa y Maxin Novoa mis compañeras de vida por todo su apoyo en cada uno de los momentos de mi vida.

Mi más sincero agradecimiento a la Dra. Selene Sepúlveda Guzmán Asesor de mi Tesis, por compartir conmigo sus conocimientos, darme rumbo y dirección a lo largo de todo el proyecto, por sus consejos, por su tiempo, por su amistad y principalmente por creer en mí y en mi capacidad.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico para la realización de mis estudios.

Al Centro de Innovación de Ingeniería y Tecnología (CIIDIT) por las áreas prestadas para la realización de esta Tesis, así como el equipo proporcionado.

A la Dra. Nora Aleyda García Gómez del Centro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología (CIBYN) por su valiosa colaboración en análisis de caracterización.

A la Dra. Sofía Vázquez Rodríguez por su colaboración y apoyo durante la realización de este trabajo.

A la Dra. Sugeheidy Carranza Bernal por su colaboración durante la realización del trabajo.

A la Dra. Isabel Mendivil por su apoyo en las mediciones de potencial Z.

Al Dr. S.Shaji por su colaboración en la realización del proyecto.

A mis compañeros del Laboratorio de CIIDIT por su apoyo durante la realización del presente trabajo.

A mis compañeros de doctorado en especial a Jacob Jhony por todo su apoyo y colaboración durante la realización del presente trabajo.

Al Laboratorio de Materiales Avanzados-FIME por el uso de sus equipos de análisis.

*Dedicada a lo más valioso de mi vida mi amado esposo  
y mis amados padres.*

## Abreviaturas

PLALM	Ablación por láser pulsado en medio líquido
QD	Punto cuántico
GQD	Punto cuántico de grafeno
CQD	Punto cuántico de carbono
N-GQD	Punto cuántico de grafeno dopado con nitrógeno
N-GQD-ST	Punto cuántico de grafeno dopado con nitrógeno sin tratamiento solvotérmico
65T	Tratamiento solvotérmico a 65°C
90T	Tratamiento solvotérmico a 90°C
120T	Tratamiento solvotérmico a 120°C
WS <sub>2</sub> -QD	Punto cuántico de WS <sub>2</sub>
WS <sub>2</sub> -QD-TT	Punto cuántico de WS <sub>2</sub> con tratamiento solvotérmico
MoS <sub>2</sub> -QD	Punto cuántico de MoS <sub>2</sub>
MoS <sub>2</sub> -QD-TT	Punto cuántico de MoS <sub>2</sub> con tratamiento solvotérmico
CV	Cristal violeta
MB	Azul de metileno
HER	Reacción de evolución de hidrogeno
CMT	calcogeno de metales de transición
CB	Banda de conducción
VB	Banda de valencia
E <sub>g</sub>	Banda prohibida
FRET	Transferencia electrónica por resonancia de Foster
ET	Transferencia electrónica
CT	Transferencia de carga
PL	Fluorescencia
QY	Rendimiento cuántico
AA	Ácido ascórbico
SERS	Espectroscopía Raman de superficie mejorada
EM	Mecanismo electromagnético

CM	Mecanismo químico
cm	centímetros
cps	ciclos por segundo
DMF	N,N - dimetilformamida
XPS	espectroscopia fotoelectrónica de rayos X
eV	electronvolt
GPa	Giga pascal
°C	grados Celsius
h	horas
kV	kilovolt
μ m	micrómetro
SEM	microscopia electrónica de barrido
TEM	microscopia electrónica de transmisión
mm	milímetro
min	minutos
nm	nanómetros
ns	nanosegundos
s	segundos
A	Amperes
mA	Mili Amperes
V	volts
mV	MiliVolts

# Contenido

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	<b>12</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>12</b>
<b>1.1 Puntos Cuánticos</b> .....	<b>13</b>
<b>1.1.1 Efecto de Confinamiento Cuántico</b> .....	<b>14</b>
<b>1.2 Puntos cuánticos de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub></b> .....	<b>16</b>
<b>1.3 Puntos cuánticos de carbono</b> .....	<b>18</b>
<b>1.4 Propiedades ópticas de puntos cuánticos</b> .....	<b>20</b>
<b>1.5 Síntesis de Puntos Cuánticos</b> .....	<b>21</b>
<b>1.5.1 Síntesis por ablación por láser pulsado en medio líquido</b> .....	<b>23</b>
<b>1.6 Aplicaciones de los puntos cuánticos</b> .....	<b>25</b>
<b>1.6.1 Detección de analitos por fluorescencia</b> .....	<b>25</b>
<b>1.6.2 Reacción de evolución de hidrogeno</b> .....	<b>28</b>
<b>1.6.3 Dispersión Raman mejorada en la superficie (SERS)</b> .....	<b>30</b>
<b>1.7 HIPÓTESIS</b> .....	<b>35</b>
<b>1.8 OBJETIVO GENERAL</b> .....	<b>35</b>
<b>1.8.1 Objetivos Específicos</b> .....	<b>35</b>
<b>CAPITULO 2</b> .....	<b>36</b>
<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>36</b>
<b>2.1 Materiales y Reactivos</b> .....	<b>36</b>
<b>2.2 Métodos de Preparación</b> .....	<b>36</b>
<b>2.2.1 Síntesis de Blancos para PLALM</b> .....	<b>36</b>
<b>2.2.2 Síntesis de Puntos Cuánticos por PLALM</b> .....	<b>37</b>
<b>2.3 Caracterización de materiales</b> .....	<b>38</b>
<b>2.3.1 Espectroscopia ultravioleta-visible</b> .....	<b>38</b>
<b>2.3.2 Espectroscopia de fluorescencia</b> .....	<b>38</b>
<b>2.3.4 Espectroscopia Raman</b> .....	<b>38</b>
<b>2.3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X</b> .....	<b>38</b>
<b>2.3.6 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier</b> .....	<b>39</b>
<b>2.3.7 Microscopia electrónica de barrido</b> .....	<b>39</b>
<b>2.3.8 Microscopia electrónica de transmisión</b> .....	<b>39</b>
<b>2.3.9 Potencial Z</b> .....	<b>39</b>
<b>2.4 Determinación de rendimiento cuántico</b> .....	<b>39</b>



<b>2.5 Estudio de los puntos cuánticos como sensores fluorescentes</b> .....	<b>40</b>
<b>2.5.1 Detección de Fe<sup>3+</sup></b> .....	<b>40</b>
<b>2.5.2 Detección de ácido ascórbico (AA)</b> .....	<b>40</b>
<b>2.5.3 Detección de As<sup>3+</sup></b> .....	<b>41</b>
<b>2.6 Preparación del óxido de grafeno</b> .....	<b>41</b>
<b>2.7 Preparación de las películas GO/N-GQD</b> .....	<b>41</b>
<b>2.8 Mediciones I-V y de fotoconductividad de las películas</b> .....	<b>41</b>
<b>2.9 Análisis electroquímico por voltametría cíclica (CV) de las películas</b> .....	<b>42</b>
<b>2.10 Reacción de Evolución de Hidrogeno</b> .....	<b>42</b>
<b>2.11 Estudios de SERS</b> .....	<b>43</b>
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	<b>44</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>44</b>
<b>3.1 Ajuste de la fotoluminiscencia de los puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno sintetizados por ablación con láser pulsado en líquido y su uso en la detección de ácido ascórbico</b> .....	<b>44</b>
<b>3.1.1 Obtención y caracterización del blanco de ablación de grafito</b> .....	<b>45</b>
<b>3.1.2 Obtención de los QDs de grafeno</b> .....	<b>46</b>
<b>3.1.3 Estudio de la estructura química de los QDs por XPS</b> .....	<b>47</b>
<b>3.1.4 Análisis estructural de los N-GQDs por microscopía Raman y espectroscopía FTIR</b> .....	<b>50</b>
<b>3.1.5 Análisis microestructural de los N-GQDs por microscopía electrónica de transmisión</b> .....	<b>53</b>
<b>3.1.6 Estudio de las propiedades optoelectrónicas de los N-GQD</b> .....	<b>56</b>
<b>3.1.7 Estudio de los N-GQDs como sensores fluorescentes</b> .....	<b>64</b>
<b>3.2 Películas híbridas de óxido de grafeno reducido y puntos cuánticos de grafeno dopado con N como plataforma libre de metales para SERS</b> .....	<b>69</b>
<b>3.2.1</b> .....	<b>70</b>
<b>3.2.2 Análisis microestructural y morfológico de las películas híbridas de carbono</b> .....	<b>72</b>
<b>3.2.3 Estudio de la estructura química y el ambiente químico de las películas híbridas N-GQDs/RGO por XPS</b> .....	<b>74</b>
<b>3.2.4 Análisis de la estructura de las películas híbridas N-GQD/RGO por espectroscopia Raman</b> .....	<b>77</b>
<b>3.2.5 Análisis estructural por difracción de rayos X</b> .....	<b>78</b>
<b>3.2.6 Caracterización eléctrica y electroquímica</b> .....	<b>79</b>
<b>3.2.7 Evaluación de las películas para espectroscopia Raman mejorada mediante superficies</b> .....	<b>84</b>
<b>3.3 Detección por fluorescencia de As<sup>3+</sup> utilizando puntos cuánticos de MoS<sub>2</sub> sintetizados por ablación láser de pulso en medio líquido</b> .....	<b>89</b>

3.3.1 Obtención de QD de MoS <sub>2</sub> .....	90
3.3.2 Análisis microestructural y morfológico de QD de MoS <sub>2</sub> .....	90
3.3.3 Análisis de la estructura de QD de MoS <sub>2</sub> por espectroscopia Raman.....	92
3.3.4 Estudio de la estructura química de los QDs de MoS <sub>2</sub> por XPS.....	94
3.3.5 Estudio de las propiedades ópticas de QD de MoS <sub>2</sub> .....	97
3.3.6 Evaluación de los sistemas coloidales de QD de MoS <sub>2</sub> como sensores fluorescentes. ....	100
3.3.7 Evaluación de los sistemas coloidales de QD de MoS <sub>2</sub> como catalizadores en la reacción de evolución de hidrógeno (HER).....	101
<b>3.4 Síntesis de puntos cuánticos de WS<sub>2</sub> dopados con nitrógeno para ser utilizados en la catálisis de la reacción de evolución de hidrógeno inducida por la luz.....</b>	<b>105</b>
3.4.1 Obtención de QD de WS <sub>2</sub> . ....	105
3.4.2 Análisis de la morfología y microestructura de los QDs de WS <sub>2</sub> por Microscopia electrónica de transmisión.....	106
3.4.3 Estudio de la estructura química de los QDs de WS <sub>2</sub> por XPS.....	107
3.4.4 Análisis de la estructura del WS <sub>2</sub> por espectroscopia Raman. ....	109
3.4.5 Estudio de las propiedades ópticas de QD de WS <sub>2</sub> .....	111
3.4.6 Estudio de la actividad catalítica en HER de las dispersiones coloidales de QD de WS <sub>2</sub> .....	113
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>117</b>
<b>CONCLUSIÓN. ....</b>	<b>117</b>
<b>PERSPECTIVAS .....</b>	<b>120</b>
<b>5. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>121</b>

## Resumen

En las últimas décadas el grafeno y sus análogos inorgánicos bidimensionales han atraído a un gran número de investigadores debido a la versatilidad de sus propiedades. Los últimos estudios se han centrado en el desarrollo de los puntos cuánticos basados en estos materiales, dado que estas estructuras presentan propiedades ópticas y eléctricas diferentes a el material bidimensional o el material en bulto. En el presente trabajo se sintetizaron puntos cuánticos de grafeno, disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) y disulfuro de tungsteno ( $\text{WS}_2$ ) empleando la técnica de ablación por láser pulsado en medio líquido (PLAML) en DMF. Se investigó la incorporación de nitrógeno en la estructura de los QD durante la síntesis con PLAML y después de someter a los QD a un tratamiento solvotérmico. Además, se realizó un estudio de las propiedades ópticas de los QD en función a la modificación microestructural durante el tratamiento solvotérmico. Se estudió el desempeño de los QD de grafeno dopados con nitrógeno (N-GQD) como sensor fluorescente para  $\text{Fe}^{3+}$ , así como para ácido ascórbico y se elucidaron los mecanismos de extinción de la fluorescencia que dieron lugar a un sistema de detección ON-OFF-ON. Adicionalmente se prepararon películas delgadas a base de QD de grafeno mediante dos métodos de procesamiento de coloides mezclando con una dispersión óxido de grafeno para construir películas híbridas de nanocarbonos. Las propiedades fisicoquímicas y arreglo estructural de las películas fueron estudiadas como función del método de procesamiento. Para esto las películas fabricadas se caracterizaron por su estructura por XRD, Raman, XPS; su morfología mediante las técnicas de microscopía electrónica de transmisión y microscopía electrónica de barrido. Se llevo a cabo el estudio de las propiedades optoelectrónicas y electroquímicas. Así también, se estudió su desempeño como sustratos para dispersión Raman mejorada en la superficie (SERS), para la detección de moléculas de colorantes presentando factores de mejoramiento del orden de  $10^3$ . Por otro lado, se realizó un estudio para la evaluación de los QD de  $\text{MoS}_2$  como sensor fluorescente de  $\text{As}^{3+}$ . También se estudió la actividad electrocatalítica de los QD de  $\text{WS}_2$  y  $\text{MoS}_2$  en medio ácido hacia la reacción de evolución de hidrógeno en presencia y ausencia de iluminación. Se estudio el efecto de la microestructura y morfología de los QDs sobre las propiedades optoelectrónicas y de luminiscencia. Se elucidaron los mecanismos de detección para los diferentes QDs así como el incremento en el desempeño de la actividad electrocatalítica.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

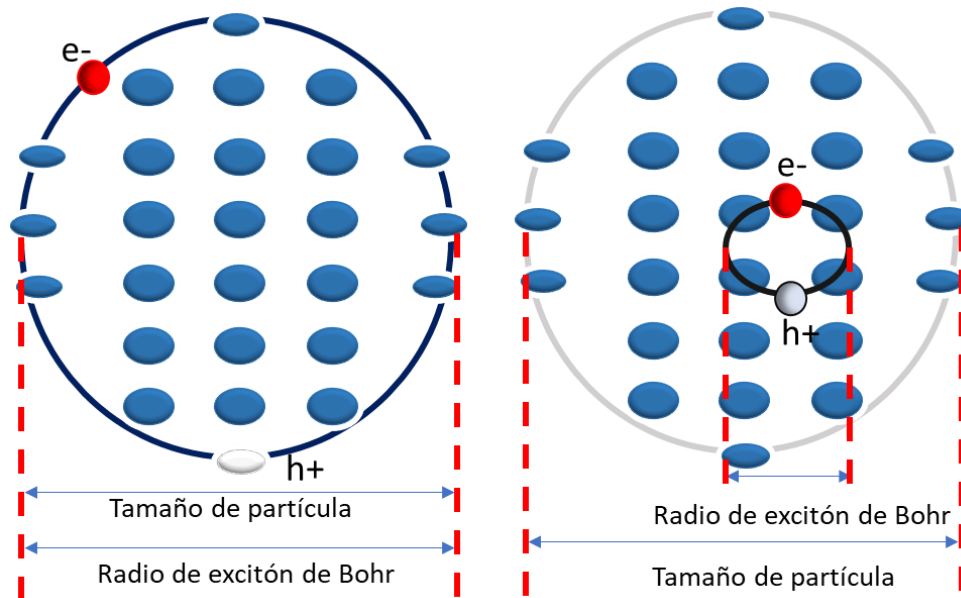
En la actualidad, la obtención de nanomateriales por diferentes métodos ha cobrado gran relevancia dentro de la ciencia de los materiales, convirtiéndose en si en una rama más conocida como nanociencia. Por definición, el termino nanomaterial engloba a los materiales que tienen al menos una de sus dimensiones en el rango de la nanoescala (es decir, inferior a 100 nanómetros). La importancia de esta nueva familia de materiales es el desarrollo de importantes propiedades dependientes de las características físicas de las estructuras, como tamaño, geometría, etc.. Esto debido principalmente a que los nanomateriales tienen una mayor área superficial, permitiendo que el material sea más reactivo, además a dimensiones nanométricas se presentan los efectos de confinamiento cuántico que afectan a sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas.

A escala nanométrica, los cambios en las propiedades físico-químicas y la reactividad están relacionados con el número de átomos o moléculas que forman el material. Los puntos cuánticos son un nuevo material a escala nanométrica el cual se caracteriza por estar confinado en las 3 direcciones espaciales, dicho confinamiento logra cambios en sus propiedades lo cual le confiere versatilidad en sus posibles aplicaciones. La síntesis y aplicación de los puntos cuánticos de grafeno y sus análogos, ha sido tema de estudio en las últimas décadas, puesto que son materiales muy prometedores para la obtención de energías limpias, por ejemplo, como catalizadores en la producción de hidrógeno.

El estudio de sus propiedades únicas, así como la manipulación de estas, es uno de los retos de los científicos de la actualidad. En este trabajo, se plantea la obtención de puntos cuánticos de grafeno, MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> dopados con nitrógeno por la técnica de ablación por láser pulsado en medio líquido, así como un estudio del efecto del dopaje en sus propiedades optoelectrónicas y su evaluación en sus posibles aplicaciones como sensores y electrocatalizadores.

## 1.1 Puntos Cuánticos

Los puntos cuánticos (QDs) son cristales a escala nanométrica con un tamaño aproximado de entre 2 nm a 10 nm, a veces llamados átomos artificiales[1]. Fueron descubiertos por dos grupos diferentes en 1990, en Rusia por Alexei I. Ekimov y Alexander Efros [2], obtenido a partir de una matriz de vidrio, y al mismo tiempo en E.U.A. por Louis E. Brus obtenidos en solución coloidal [3]. Debido a sus dimensiones, son comúnmente llamados materiales cero dimensionales (0D). En materiales 0D los excitones se encuentran “confinados” en las tres dimensiones espaciales “x, y, z” por el limitado tamaño físico de las partículas (figura 1), por lo tanto, los QDs sufren el llamado efecto de confinamiento cuántico. Como resultado de esto los QDs presentan propiedades de los materiales en bulto y de moléculas discretas, así como propiedades ópticas únicas como fotoluminiscencia[1, 4]. Los QDs son nanopartículas comúnmente de semiconductores pertenecientes a los grupos de la tabla periódica II-VI, III-V o IV-VI por ejemplo disulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) y disulfuro de tungsteno ( $\text{WS}_2$ ), y por definición su tamaño debe ser menor o igual a su radio de excitón de Bohr, el cual se define como la separación física entre el electrón y el hueco del electrón que viene siendo la suma del radio del electrón y del radio del hueco.[1, 4, 5].



**Figura 1. Representación gráfica de la diferencia entre la partícula de semiconductor y los puntos cuánticos.**

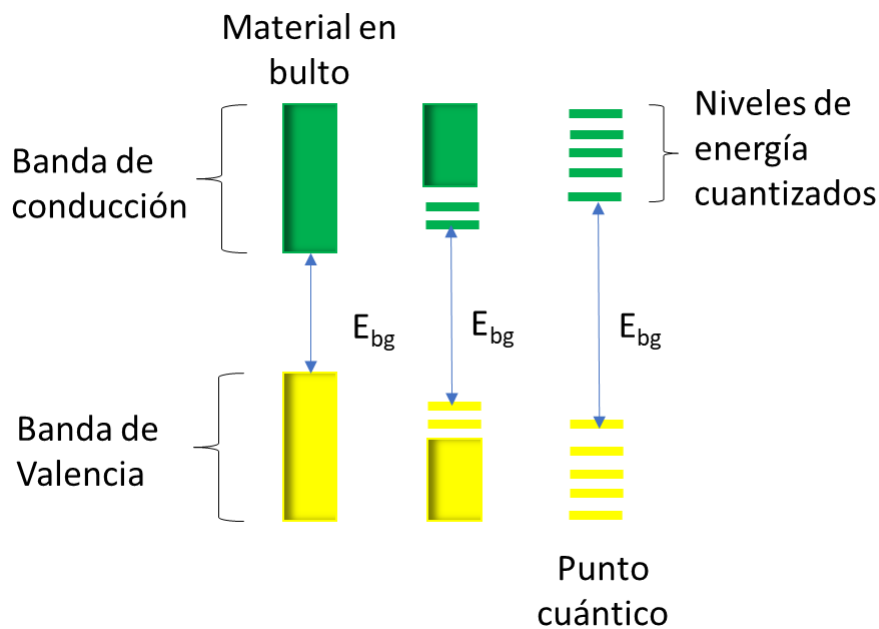
### 1.1.1 Efecto de Confinamiento Cuántico

En los materiales semiconductores en bulto, la banda de valencia (VB) permanecerá ocupada con electrones, mientras que la banda de conducción (CB) permanece casi vacía. Los electrones pueden pasar de la VB a la CB venciendo la banda prohibida o brecha energética (*band gap*)  $E_g$ , mediante la adquisición de energía suficiente que le permita esta transición. No obstante, en condiciones normales la mayoría de los electrones no poseen la suficiente energía para vencer esta brecha energética. La aplicación de un estímulo externo como un voltaje, calor o un flujo de fotones pueden favorecer el movimiento de los electrones a la CB dejando un hueco el cual está cargado positivamente dentro de la VB. Como entidades con carga opuesta, el electrón excitado y el hueco con carga positiva, es decir el par hueco-electrón están enlazados entre sí por fuerzas electrostáticas de Coulombicas, dando lugar a una cuasipartícula eléctricamente neutra conocido como un excitón. En los materiales semiconductores en bulto el tamaño del cristal es mucho mayor que el radio de excitón de Bohr, lo que lleva al movimiento no restringido de los excitones con respecto al cristal. Sin embargo, cuando el tamaño del cristal semiconductor es más pequeño o igual al radio de excitón de Bohr, los excitones se ven confinados en esa dimensión espacial, dando lugar al fenómeno llamado confinamiento cuántico (figura 3). El confinamiento cuántico es un fenómeno presente en todos los semiconductores de baja dimensionalidad, como “pozo cuántico”, “cable cuántico” y “puntos cuánticos”, que describen el confinamiento en 1, 2 y 3 dimensiones, respectivamente. En los QDs que se encuentran en el régimen de confinamiento fuerte, las propiedades ópticas son las más afectadas[6, 7].

El efecto de confinamiento cuántico en los niveles de energía de un material semiconductor es significativo, dado que en los semiconductores en bulto los niveles de energía dentro de la VB y CB están tan cerca que son tratados como bandas continuas (figura 2). Los electrones que son excitados hacia la CB permanecen en la CB por un periodo corto de tiempo, sin embargo, rápidamente se relajan hacia la VB, dando como resultado la emisión de un fotón que corresponde a la pérdida de energía. En los QDs, se presentan los mismos procesos de la formación del excitón y su recombinación que en los materiales semiconductores, no obstante, existe una gran diferencia en la densidad de los estados debido al tamaño de la partícula finita. Con la distribución del tamaño de la partícula, existe un aumento en el confinamiento del excitón, esto hace que los niveles de energía en lugar de ser bandas continuas pasen a ser estados cuantizados de energía. Las bandas se convierten en niveles discretos de energía, lo que implica que existe una separación pequeña y

finita entre los niveles de energía, lo que hace que los cristales más pequeños tengan bandas prohibidas más grandes[1, 6].

En los puntos cuánticos se presentan transiciones electrónicas en el límite de la CB y el límite de la VB como en cualquier semiconductor y el tamaño de la banda prohibida se puede ajustar con el tamaño del QDs. Por lo tanto, la frecuencia de emisión de los QDs es dependiente del tamaño de la banda, así, los QDs con tamaño de partícula muy pequeño producen luz con longitud de onda corta, mientras que los que poseen tamaño de partícula más grandes producen luz de longitudes de onda más largas. Lo anterior, traducido en términos del color de emisión en el espectro visible, implica que los QDs pequeños emiten luz azul, y conforme los QDs incrementan su tamaño se va corriendo la emisión hacia la luz roja [1, 8].



**Figura 2. Esquema del efecto de confinamiento cuántico en los niveles de energía de un material semiconductor.**

La mecánica cuántica aplica un modelo para el confinamiento de un electrón o hueco en un punto cuántico donde una partícula es atrapada dentro un pozo de potencial. Este modelo predice niveles de energía cuantificados para el confinamiento en puntos cuánticos similar a los modelos de pozo de potencial de dos dimensiones y de una sola dimensión para cables cuánticos y pozos. En un pozo de potencial infinito, tomando en cuenta sólo una dimensión, la energía de los niveles

cuánticos del electrón y del hueco, se pueden derivar de la ecuación de Schrödinger y la solución se puede escribir en una expresión parabólica como la siguiente ecuación :

$$E_n = \frac{k^2 h^2}{2m} = \frac{h^2 n^2 \pi^2}{2ma^2} \quad \text{Eq. 1}$$

Donde k es el número de onda inversamente proporcional al radio del cristal  $\alpha$ ; cuando el valor de  $\alpha$  es grande, como en un material en bulto, k es casi continua y la energía E también lo es. Al disminuir el tamaño del cristal  $\alpha$ , k y E toman valores discretos, y la disminución de un valor desplaza al primer estado para valores más grandes de k y aumenta la separación entre estados. Como resultado, la energía del electrón más bajo y los niveles del tamaño cuántico del hueco aumentan con la disminución del tamaño del nanocristal, lo que da como resultado el aumento de la energía total de las transiciones ópticas en el límite de banda. Para describir el comportamiento de los QDs se utiliza, el pozo infinito de potencial, ya que este es el sistema más sencillo en el que aparecen estados cuantizados. Los posibles valores de la energía de una partícula dentro del pozo infinito vienen dados por la siguiente ecuación :

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 h^2}{2ma^2} \quad \text{Eq. 2}$$

Donde m corresponde a la masa del electrón y n al número cuántico principal o al nivel energético en el que nos encontremos. Esta ecuación nos muestra que la energía del estado fundamental del pozo aumenta cuando disminuimos la anchura, este resultado es consecuencia del principio de incertidumbre ya que cuando intentamos localizar una partícula encerrándola en una región muy pequeña, aumenta la indeterminación de su momento y por lo tanto aumenta su energía cinética. Esto nos indica que entre menor sea el espacio en que confinamos a nuestro electrón mayor será la energía que obtengamos o bien, menor será la longitud de onda que podrá emitir dicha nanoestructura [9, 10].

## 1.2 Puntos cuánticos de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>

El MoS<sub>2</sub> (figura 3) es un material semiconductor con una banda prohibida indirecta de aproximadamente 1.2 eV en su forma sólida natural (bulto), como un típico calcogenuro de metales de transición (CMT). El MoS<sub>2</sub> posee una estructura análoga al grafito [11, 12] y se ha reportado que presenta propiedades catalíticas y fotovoltaico. En la estructura cristalina de MoS<sub>2</sub>, cada átomo de Mo (IV) se encuentra en el centro de un prisma triangular y esta enlazado a 6 átomos de S; cada átomo de S se encuentra enlazado a tres centros de Mo. El átomo de Mo se encuentra en una

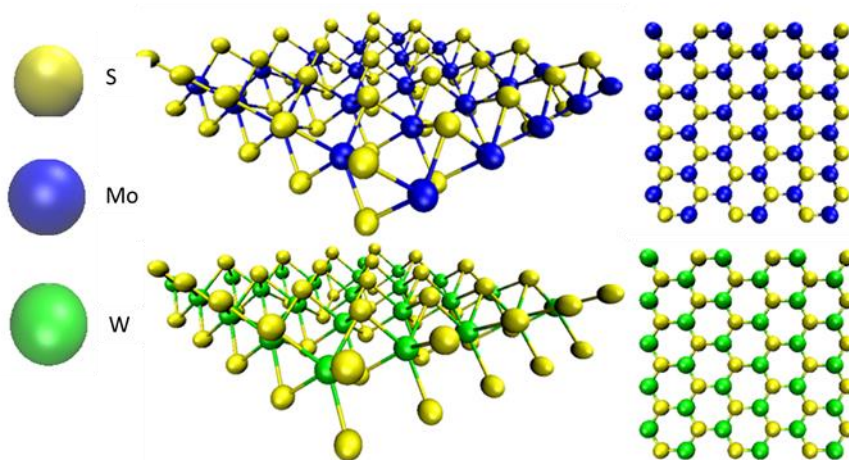


estructura tipo *sandwich* entre dos láminas de S formando láminas S-Mo-S, dichas láminas se encuentran unidas por fuerzas de Van der Waals [11, 13].

El MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, tienen un gran número de propiedades específicas que las distinguen de otros materiales 2D. Las características más importantes son las siguientes: 1) cuando se encuentran como monocapas, presentan una transición de semiconductor de banda prohibida indirecta, ( $E_g = 1.29$  y  $1.35$  eV para MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> respectivamente) a semiconductor de banda prohibida directa ( $1.90$  and  $2.1$  eV, respectivamente), lo que resulta en un aumento de la fotoluminiscencia; 2) los polimorfos tienen propiedades físicas diferentes (la fase 1 H es un semiconductor, mientras que la fase 1 T tiene propiedades metálicas), 3) las propiedades electrónicas y ópticas de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> son muy sensibles al número de capas en la estructura de 2 D: y 4) las propiedades físicas y químicas dependen significativamente de defectos de la estructura cristalina de los CMT, que, a su vez, se determina por el método de preparación de sus hojas [11, 13]. Estos factores son la razón para el crecimiento exponencial del número de publicaciones dedicadas al estudio de CMT 2D el cual va acompañado de un rápido desarrollo de métodos para la síntesis de estos materiales. Recientemente se han realizado trabajos para el desarrollo de QDs basados en MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, mediante diferentes métodos de síntesis, obteniendo como resultado diversidad en el tamaño de partícula y estructura, por lo tanto, en las características finales de los QDs [14-17]. Los QD de MoS<sub>2</sub> en comparación con las láminas 2D de MoS<sub>2</sub>, tienen efectos de confinamiento cuánticos más fuertes cuando el tamaño de MoS<sub>2</sub> disminuye a menos de 10 nm, lo que lleva a los QD de MoS<sub>2</sub> a mostrar propiedades optoelectrónicas únicas[18]. Los QD de MoS<sub>2</sub> tienen una variedad de aplicaciones y se han utilizado exitosamente en baterías, sensores fluorescentes, como transistores, en la catálisis de reacción de evolución de hidrógeno y como biomarcadores [14, 19-22]. Los QD de MoS<sub>2</sub> se han preparado mediante una variedad de métodos, como la exfoliación mecánica y química, debido a la interacción más débil entre las láminas. Es posible exfoliar las partículas de MoS<sub>2</sub> en varios solventes, por oxidación electroquímica, síntesis hidrotérmica y síntesis solvotérmica [14, 23-25]. Entre estas diferentes formas de producir QDs de MoS<sub>2</sub>.

Las propiedades de luminiscencia dependen del tamaño de partícula, QDs de MoS<sub>2</sub> menores a 1.2 nm exhiben una emisión a 350 nm, mientras que los QDs entre 1.5-3 nm presentan una emisión entre 400-700, y los QDs mayores a 3.8 nm emiten cercano al infrarrojo, alrededor de los 800 nm[26]. Se sabe que la fluorescencia de los QDs puede ser inhibida por la presencia de ciertos

analitos, mediante el proceso de FRET, ET o CT, por lo que pueden ser usados como sensores fluorescentes [19, 22, 27], por otro lado, los bordes reactivos de azufre y la extensa área superficial de los QDs, los convierten en potenciales candidatos para ser utilizados en fotocatalisis y electroquímica.

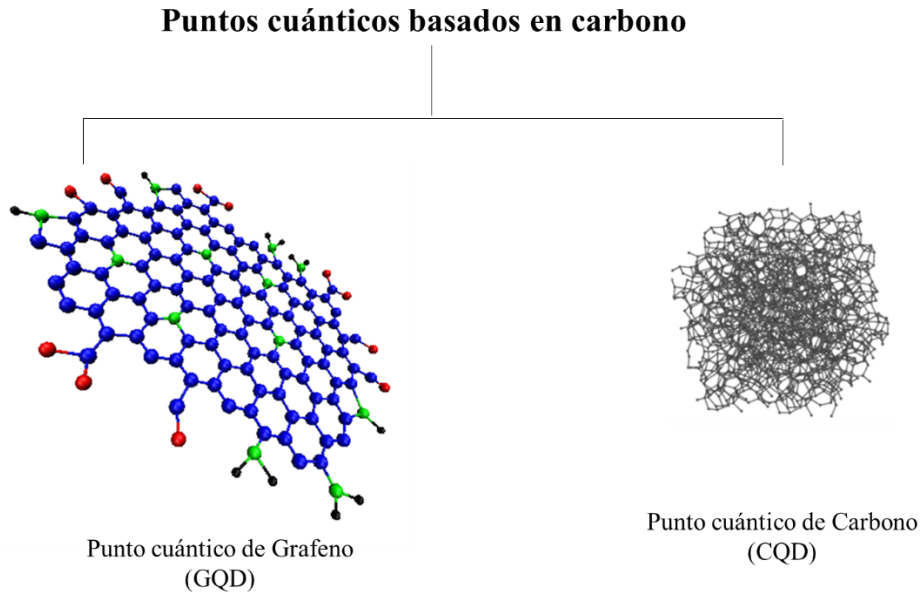


**Figura 3. Estructura del MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>.**

### 1.3 Puntos cuánticos de carbono

Los materiales de carbono han sido muy estudiados en los últimos años incluidos el grafito, diamante, fulereno, nanotubo de carbono y el grafeno [28]. En el 2004 una nueva clase de nanomateriales cero dimensionales de carbono llamados comúnmente *Carbon dots* fueron descubiertos por Xu *et al*, en las paredes de nanotubos de carbono[29]. Estos fragmentos de tamaño nanométrico de carbono son puntos cuánticos (CQDs), los cuales presentan propiedades notables tales como alta fotoestabilidad, baja toxicidad y un bajo costo de producción comparado con QDs de semiconductores convencionales[30]. Por definición los CQDs son fragmentos de carbono con un tamaño menor a 10 nm, los cuales presentan fluorescencia como una propiedad intrínseca. Los CQDs se clasifican de acuerdo a su naturaleza en 2 tipos (figura 4), las partículas cuasi-esféricas con partes amorfas y cristalinas son denominados puntos cuánticos de carbono (CQDs), y los fragmentos nanométricos de láminas con hibridación  $sp^2/sp^3$  son llamados *puntos cuánticos de grafeno* (GQDs) (figura 4) [30-32]. Por lo tanto, los GQDs generalmente tienen redes de grafeno, que se asemejan a la estructura cristalina de grafeno de una o pocas capas. Dado que el grafeno en bulto tiene un valor de banda prohibida de cero, en principio, el intervalo de banda prohibida del grafeno puede ajustarse de 0 eV variando sus tamaños. Para facilitar la aplicación de grafeno en

nano-dispositivos y ajustar de manera efectiva el intervalo de banda prohibida de grafeno, una estrategia consiste en convertir las láminas de grafeno 2D en 0D, es decir GQDs[31]. Los GQD muestran interesantes propiedades de fluorescencia, esto debido al efecto de confinamiento cuántico y los defectos de borde, que son similares a los CQDs, además poseen gran biocompatibilidad. Aunque los CQDs y GQDs poseen estructuras centrales diferentes, ambos presentan grupos funcionales de superficie relacionados con el oxígeno, como carboxilo e hidroxilo. Estos grupos de superficie hacen grandes contribuciones a las propiedades ópticas de los CQDs y GQDs además de que les otorga la capacidad de ser dispersables en agua [31, 33]. En los últimos años, los GQD se han estudiado profundamente y se ha descubierto que la emisión de PL puede derivarse de la recombinación de huecos de electrones, el efecto de tamaño cuántico, el dopaje y los defectos superficiales en los grupos funcionales de GQD [33, 34]. En consecuencia, la emisión de PL depende en gran medida de la microestructura y la morfología inducida principalmente durante la síntesis de nanopartículas y, en ese sentido, se han explorado varios enfoques para sintetizar GQD con control en la morfología y la microestructura, tales como síntesis solvotérmica, hidrotermal, electroquímica y pirólisis de compuestos orgánicos [35-39]. Sin embargo, en la mayoría de los casos, se necesitan métodos complejos con un tiempo de reacción prolongado o temperaturas elevadas. Últimamente, se ha prestado mucho interés en ajustar las propiedades ópticas, la superficie y las características químicas de los GQD al doparse con heteroátomos como N, B y Si. En estructuras similares al grafeno, la densidad de electrones cambia debido al dopaje con átomos donadores de electrones (tipo *n*) o aceptores de electrones (tipo *p*) que eventualmente influyen en sus propiedades ópticas y eléctricas. El dopaje de tipo *n* favorece las vías de relajación radiactiva de los GQD aumentando el rendimiento cuántico a diferencia del dopaje de tipo *p*. El átomo de nitrógeno a menudo se introduce en los GQD debido a que posee un tamaño atómico comparable, que mejora las propiedades ópticas, exhibiendo particularmente un amplio rango de emisión con un alto rendimiento cuántico de PL, otros elementos como el S y P, también son de similar tamaño al C, pueden sustituirlo dentro de la estructura de los CQDs y GQDs modificando su conductividad eléctrica en gran medida mediante el ajuste de las estructuras electrónicas[40] . En general los GQDs tienen excelentes características, como alta área superficial, diámetro mayor, baja toxicidad, una superficie más reactiva debido a la red conjugada  $\pi$ - $\pi$  o a los grupos funcionales de la superficie y otras propiedades físicas especiales debido a la estructura del grafeno[31].



**Figura 4. Clasificación de puntos cuánticos basados en carbono.**

#### **1.4 Propiedades ópticas de puntos cuánticos**

Los fotones emitidos por la relajación un electrón fotoexcitado en la CB a la VB, se percibe como fluorescencia (PL). Esta depende del tamaño de la banda prohibida, que puede modificarse cambiando el tamaño de los QDs y cambiando la química de la superficie. Es importante tener en cuenta que la banda prohibida en un QDs siempre será energéticamente más alta que la radiación emitida, por lo tanto, en los QDs, el tamaño de la banda prohibida dependerá del tamaño del QD, así como la longitud de onda de los fotones emitidos. Esta capacidad de ajustar los valores de absorción y emisión en función al tamaño es una propiedad extremadamente valiosa para la aplicación en la obtención de imágenes biológicas, ya que se pueden sintonizar desde el ultravioleta (UV) hasta cercano al infrarrojo (NIR) del espectro de modo que se emitan puntos más pequeños en el rango azul y los puntos más grandes en la región roja y NIR. Los QDs tienen una excitación amplia y espectros de emisión discretos y estrechos. La longitud de onda de emisión máxima del QDs es ligeramente más larga que el primer pico de excitón o inicio de absorción, y esta separación de energía se conoce como el "cambio de Stoke". Además, su longitud de onda de emisión máxima es independiente de la longitud de onda de la luz de excitación. Esto significa que los QD de tamaño variable pueden ser excitados por una sola longitud de onda, siempre que esta longitud de onda sea más corta que el inicio de la absorción. Con tamaños tan pequeños, los QDs muestran propiedades ópticas únicas y fascinantes, como espectros de emisión nítidos y simétricos,

longitud de onda de emisión dependiente del tamaño, alto rendimiento cuántico (QY), que es el número de fotones emitidos en relación con el número de fotones absorbidos, estabilidad química y fotoestabilidad.

En cuanto a los CQDs, aun cuando las estructuras de los CQD y GQD son diferentes, ambos poseen algunas propiedades ópticas similares en la absorción y fluorescencia. La absorción de los QDs típicamente muestra una fuerte absorción óptica en la región UV (230-320 nm), que se extiende hacia el rango visible[32, 41]. Para el núcleo de carbono, un pico máximo en  $\approx 230$  nm se atribuye a la transición  $\pi$ - $\pi^*$  de enlaces C-C aromáticos, mientras que las señales en  $\approx 300$  nm se atribuye a la transición  $n$ - $\pi^*$  de enlaces C = O u otros grupos funcionales, la funcionalización de la superficie pueden contribuir a la absorción en las regiones UV-visibles. Las diferencias observadas en los datos del espectro de absorción indican las diferencias de composiciones o estructuras en diferentes derivados de hibridación[34, 42]. Generalmente, los espectros de emisión de los CQDs son aproximadamente simétricos en la escala de longitud de onda. La posición del pico de emisión siempre está relacionada con la longitud de onda de excitación, que se llama comportamiento de dependencia de la longitud de onda. Puede ser el resultado de la amplia distribución de tamaños y química de superficie en los puntos cuánticos [34, 43]. La PL de los CQD es una propiedad similar a la de los QDs de semiconductores, pero estos poseen muchas diferencias. En primer lugar, el ajuste de color de la PL es dependiente del tamaño de los QDs para semiconductores, mientras que en la mayoría de los CQDs el color de la PL es relativo al grupo funcional de superficie además del tamaño. Otra diferencia notable entre QDs y CQDs es que el ancho de banda emisión de PL de los CQDs es mucho más amplio, resultado de la heterogeneidad de estructura química entre el núcleo y la superficie. Por otro lado, los CQDs poseen un QY bastante bajo (incluso inferior al 1%), pero se ha reportado que después de la modificación de la superficie, el QY aumenta significativamente [44].

### **1.5 Síntesis de Puntos Cuánticos**

Se han desarrollado diversos métodos de síntesis, con la finalidad de mejorar los rendimientos y las propiedades de los QD. Los métodos de obtención pueden ser clasificados en dos tipos, “top-down” y “bottom-up” dependiendo la fuente precursora: en [31, 32].

En la síntesis de QDs por métodos *bottom-up* se utilizan como precursores moléculas o átomos que forman nanoestructuras mediante una reacción química [44]. Entre los métodos de síntesis *bottom-up* más comunes se encuentran los siguientes:

**Síntesis por microondas:** Utilizada principalmente para la síntesis de CQDs, donde la fuente de microondas proporciona un calentamiento rápido, localizado y uniforme, logrando que las reacciones que se dan en el proceso hidrotérmico ocurran en menos tiempo. El mecanismo de transferencia de energía de la radiación microonda son la rotación dipolar y la conducción iónica. Como el calentamiento afecta directamente a las moléculas, asegura una reducción de las reacciones secundarias, la síntesis de productos más puros y rendimientos cuánticos más alto, las fuentes de carbono más comunes para esta síntesis son glucosa y ácido ascórbico. Se caracteriza por ser un proceso rápido, de bajo costo y tener altos rendimientos de reacción [27, 44].

**Síntesis hidrotérmal/solvotérmal:** La síntesis se lleva a cabo en un reactor autoclave, donde la solución de los precursores se mantiene a altas temperaturas y presiones. Si el solvente en el que se encuentra el precursor es agua, la síntesis es hidrotérmal, si el solvente es orgánico, se le llama solvotérmal [39, 44-46].

En las síntesis *top-down* para los QDs se parte de partículas de misma composición las cuales son sometidas a un proceso de alta energía para disminuir su tamaño. Con este método se producen nanopartículas, con un menor control del tamaño o forma, estructura y composición; sin embargo, tiene alto potencial de escalabilidad [44].

Las principales técnicas utilizadas son:

**Síntesis por Ultrasonido:** Se basa en la fragmentación del material en dispersión mediante la aplicación de cavitación acústica. El ultrasonido es propagado por una serie de ondas de compresión, inducidas en las partículas dispersas en el medio por el cual pasa, las burbujas producidas por efecto de la cavitación acústica colapsan violentamente, generando la energía necesaria para llevar a cabo el rompimiento por efecto mecánico [44, 47, 48].

**Oxidación química:** En este método, el material en *bulk*, es sometido a un calentamiento en reflujo en una solución de un ácido fuerte. En presencia de un ácido concentrado, el material estará expuesto a una fuerte oxidación, dando como resultado el rompimiento o degradación del material para la formación de pequeñas nanopartículas [49, 50].

Método electroquímico: En este método la preparación de nanoestructuras se lleva a cabo en una celda electroquímica de dos electrodos, utilizando una solución iónica como medio de reacción y el material a fracturar como electrodo. Al aplicar el potencial de electrolisis del medio, la producción de oxígeno en el electrodo de trabajo degrada el electrodo liberando pequeños fragmentos de él [50-52].

Ablación por láser pulsado: La técnica por ablación láser consiste en irradiar la superficie de un material (target) con un haz de láser de alta energía en un ambiente gaseoso o en un medio líquido. El láser provoca la erosión de la superficie del target liberando especies para formar nanopartículas que estarán suspendidas en un gas o dispersas en un medio líquido [53].

### **1.5.1 Síntesis por ablación por láser pulsado en medio líquido**

La síntesis por ablación por láser pulsado en medio líquido (PLALM), es una técnica rápida, simple, versátil y limpia para la producción de nanopartículas puras. La PLALM fue reportada por primera vez por Patil *et al*, en 1987, es una técnica ampliamente utilizada para sintetizar varias nanopartículas a través de un solo paso. Este método es simple, rápido y se considera un método ecológico para producir nanocoloides altamente puros, generalmente con la misma composición que el objetivo.

La técnica es muy variable pues el láser se hace incidir sobre un blanco que se encuentra sumergido en un líquido, una solución con precursores o una solución con partículas; para obtener partículas con propiedades físico-químicas diferentes. Para la producción de nanoestructuras por PLALM, se deben considerar varios factores que influyen en la interacción del láser con la materia, como el estado físico del blanco, sus propiedades electrónicas, los parámetros del pulso láser (longitud de onda del láser, energía del láser, duración del pulso, la fluencia y la frecuencia de repetición ) y las condiciones del medio: presión y temperatura, las características del solvente (densidad, tensión superficial, viscosidad, constante dieléctrica, índice de refracción)[53-56].

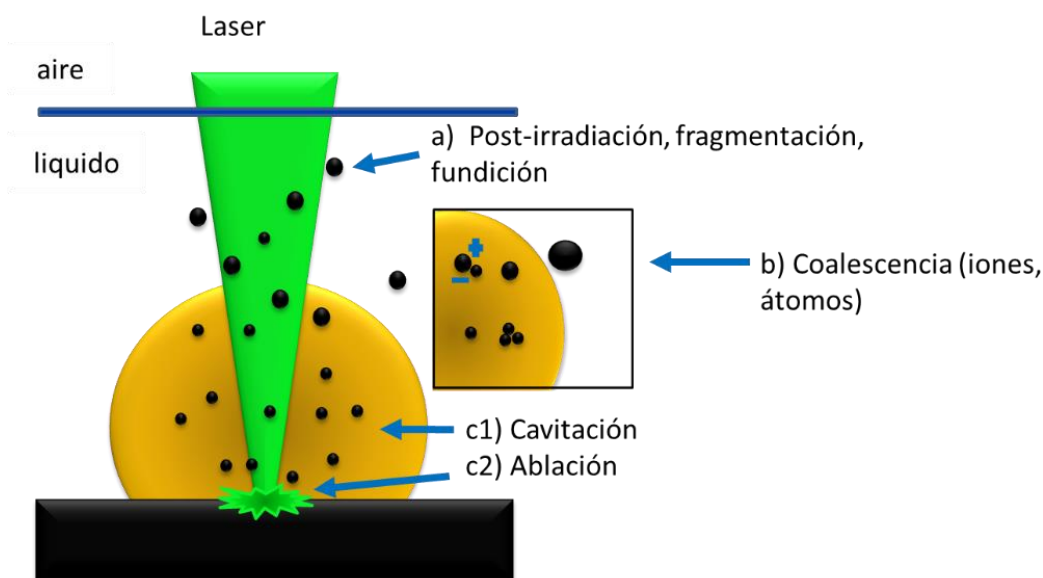
El proceso de obtención de los QDs por PLAML se lleva a cabo en cuatro etapas (figura 5):

1) Absorción del pulso laser: Es la primera etapa, se forma una burbuja de plasma en la interfaz del sólido y el medio líquido, una vez que el pulso del láser llega a la superficie del *target*.

2) Cavitación: En la segunda etapa se lleva a cabo la expansión de la burbuja por la interacción del plasma, con otro pulso al *target* y parte de la energía es absorbida por el plasma.

3) Coalescencia: En el medio líquido se generan altas presiones sobre la burbuja, confinándola y evitando que siga expandiéndose. Al interior del plasma, se encuentra especies reactivas como átomos, moléculas, clúster, iones, electrones o partículas. Las altas presiones y temperaturas promueven reacciones entre las mismas especies reactivas, y entre las especies y el medio líquido.

4) Condensación: La última etapa del proceso consiste en el enfriamiento y condensación del plasma debido a la presión ejercida por el medio líquido. Una parte del plasma se condensará y se depositará de vuelta en la superficie del *target*. La otra parte del plasma se condensará y quedará dispersa en el medio líquido dando lugar a la formación de sistemas coloidales[53, 56].



**Figura 5. Esquema de la técnica de ablación por láser pulsado en medio líquido.**

Se han informado algunos trabajos sobre la ablación por láser pulsado de materiales de carbono sólidos en líquido para la síntesis de puntos de carbono y GQD que muestran varias ventajas, como el alto rendimiento del producto a través de un método que ahorra tiempo, simple y amigable con el medio ambiente[54, 57, 58]. Además, las nanopartículas de carbono sintetizadas por PLALM exhiben propiedades ópticas con dependencia del solvente ya que la superficie puede ser modificada o funcionalizada por la interacción con el solvente [56, 59]. Se ha reportado el uso de PLALM en el dopaje con nitrógeno de los GQD utilizando una dispersión de agua de óxido de



grafeno como fuente de carbono y dietilentriamina como fuente de nitrógeno [59]. Esto ha abierto la oportunidad de generar pasivación superficial y dopaje con heteroátomos que a su vez pueden mejorar el rendimiento cuántico de GQD.

## **1.6 Aplicaciones de los puntos cuánticos.**

Los QD son materiales que pueden ser utilizados en una amplia gama de aplicaciones como, por ejemplo: catálisis en la reacción de evolución de hidrógeno (HER), detección de metales pesados por fluorescencia, biomarcadores y en optoelectrónica, entre otros.

### **1.6.1 Detección de analitos por fluorescencia.**

Los QD se usan ampliamente como sondas fluorescentes en el análisis y la detección. Una característica muy importante de los QDs coloidales es su gran relación superficie-volumen, lo que resulta en una fracción considerable de sus átomos dispuestos en su superficie. Como resultado de esto, sus propiedades ópticas y electrónicas son altamente sensibles a la naturaleza de los ligandos de la superficie[33, 60]. Las propiedades fotofísicas de los nanocristales también pueden verse fuertemente influenciadas por las interacciones con complejos redox proximales mediante transferencia de carga y / o transferencia de energía[41]. Los QD con diferentes propiedades fluorescentes pueden usarse para detectar iones metálicos. Si se producen acciones físicas y químicas específicas entre la introducción del analito y los QD, que cambian la composición de carga de la estructura de la superficie QD, la intensidad de emisión de luz aumenta o se apaga[41]. La introducción de diversos compuestos y grupos funcionales especiales en la superficie del QD mejora la especificidad de la reacción. En base a estas características, las sondas fluorescentes selectivas específicas se hacen sintetizando QDs con diferentes grupos funcionales para detectar de manera específica iones ó moléculas. Se han estudiado varios métodos para la modificación de la superficie de QD, y algunos se han aplicado con éxito en la práctica[41, 61]. El mecanismo de extinción de la emisión de luz en los QDs o “*quenching*” por iones metálicos puede ser debido a diferentes efectos o la combinación de estos. Las interacciones de transferencia de energía de resonancia de fluorescencia (FRET) y transferencia de carga (CT) son dos procesos fotofísicos que se sabe que alteran las propiedades de absorción y emisión de los fluoróforos convencionales y pueden afectar igualmente las propiedades de los QD, cuando los QD reaccionan con diferentes iones metálicos, este efecto se manifiesta como *quenching* o mejora de la fluorescencia[61-63]. La concentración de iones metálicos tiene una relación lineal con el cambio de intensidad de la fluorescencia. Es posible detectar la concentración de iones metálicos utilizando esta relación

lineal [63-65]. Dichas interacciones proporcionan un medio para controlar externamente las propiedades ópticas y espectroscópicas de los QD.

Existen algunos parámetros que pueden afectar y controlar las interacciones FRET y CT: (1) tamaño y forma del QD, (2) superposición espectral entre los perfiles de emisión del donante y absorción del aceptor, (3) la distancia de separación entre el analito y la superficie de los QDs y (4) el número de aceptadores y sus orientaciones en torno a un único QD [61, 66, 67].

FRET es un proceso que implica la transferencia no radiativa de energía de excitación desde una especie fotoexcitada (donante, D) a una especie de estado fundamental cercano (aceptor, A). Dichas interacciones se manifiestan en una pérdida de la emisión del donante junto con una fluorescencia aceptora mejorada; si el aceptor no es fluorescente, solo se observa el *quenching* de la emisión del donante después de las interacciones. Las interacciones FRET también se manifiestan en el acortamiento de la vida útil de la fluorescencia del donante. Dentro del formalismo de Förster, FRET resulta del acoplamiento entre los dipolos donador y aceptor (desarrollado por Förster), y como tal depende en gran medida de la distancia de separación de centro a centro. Para producir interacciones FRET eficientes, se deben cumplir algunos criterios clave, que incluyen: (a) proximidad entre un donante y un aceptor (es decir, una distancia de separación corta, debido a la naturaleza del acoplamiento dipolo-dipolo), (b) solapamiento finito (distinto de cero) entre los espectros de emisión del donante y de absorción del aceptor. Además de estos dos requisitos, FRET también depende de la orientación entre los dipolos donador y aceptor, con el acoplamiento máximo medido para dipolos paralelos, pero no se miden las interacciones para dipolos ortogonales [61, 67].

En la CT a diferencia de FRET, las interacciones no siempre involucran moléculas “fluorescentes”, ya que ocurren en una variedad de procesos electrónicos, incluidos dispositivos fotovoltaicos y emisores de luz. Estas interacciones implican la transferencia de electrones y / o huecos entre un par "donante" y un par "receptor", inhibiendo de esta forma la recombinación par hueco-electrón dentro del QD, lo que da como resultado transición no radiativas?. Este proceso depende en gran medida de la distancia de separación (al igual que FRET, aunque más fuertemente), y requiere el desajuste adecuado de los niveles de energía entre el donante y el aceptor. En particular, la transferencia de electrones ocurre entre los niveles de energía de las bandas de conducción (o niveles de LUMO) del donante al receptor. Por el contrario, la transferencia de huecos (que es

esencialmente transferencia inversa de electrones) requiere un aumento en las energías de la banda de valencia (o niveles de HOMO) del donante al receptor. Los factores clave que controlan la CT incluyen: la distancia entre los complejos donante y receptor; la energía de activación de Gibbs, la energía de reorganización del sistema y la fuerza de acoplamiento electrónico entre los sitios donantes y aceptores [61, 66-68].

El arsénico inorgánico, que existe en el agua como arsenito ( $\text{As}^{3+}$ ) y arsenato ( $\text{As}^{5+}$ ), es motivo de estudios globales debido a sus efectos tóxicos y cancerígenos [69, 70]. Entre estos estados, se cree que  $\text{As}^{3+}$  es relativamente más móvil y tóxico que otros estados inorgánicos y orgánicos. Debido a su capacidad de formación de complejos con varias enzimas y coenzimas involucradas en el metabolismo humano, produce efectos fisiológicos agudos y crónicos en la salud, como cáncer, daño hepático y renal, pigmentación, insuficiencia renal aguda, neuropatía, dolor abdominal, disfunción celular, etc.[69, 71]. El nivel de aceptación de arsenito en el agua potable se establece por debajo de 10 ppb por la Organización Mundial de la Salud (OMS)[72] . Debido a la importancia de la detección de  $\text{As}^{3+}$ , existen varias técnicas convencionales que incluyen la cromatografía, la espectrometría de masas, la espectroscopía de absorción atómica, la espectroscopía de emisión, etc., para su determinación [73-76], sin embargo, se limitan puesto que requieren de laboratorios e instrumentación. Alternativamente, los métodos fluorométricos también han obtenido especial atención para la detección de iones de metales pesados, incluida la detección de arsénico, debido a su simplicidad, fácil operación, capacidad de ajuste y respuesta rápida. Se han reportado el uso de colorantes orgánicos convencionales, nanopartículas de oro, polímeros fluorescentes, fluoróforos orgánicos y otros materiales para la detección de  $\text{As}^{3+}$  [76-80] . Para la detección de arsénico el uso del enlace As-S en solución acuosa [77, 81] es muy importante el ion  $\text{As}^{3+}$  puede unirse fuertemente al azufre en la superficie de  $\text{MoS}_2$  y, por lo tanto, afectar las propiedades de transporte electrónico de los QD de  $\text{MoS}_2$ .

El ácido ascórbico (AA) es un antioxidante fuerte que puede reducir el estrés oxidativo en el cuerpo y, por lo tanto, se cree que puede reducir el cáncer y los riesgos cardiovasculares. Además, el AA se toma esencialmente en nuestra dieta diaria para cumplir con los requisitos corporales para el desarrollo y mantenimiento de tejido cicatricial, vasos sanguíneos, para la formación de colágeno y cartílago. También juega un papel importante en la absorción de hierro y la falta de este aumenta la susceptibilidad a muchos tipos de infecciones[82, 83]. Además, el AA participa directamente

en la creación de una serie de otras biomoléculas pequeñas como el trifosfato de adenosina, la dopamina, las hormonas peptídicas, etc. [82]. Por lo tanto, los métodos analíticos para la detección de AA son de gran importancia. Los ensayos de fluorescencia muestran ventajas únicas de alta sensibilidad, gran simplicidad, fácil monitoreo y respuesta rápida, proporcionando una mejor opción para la detección de AA.

En comparación con las sondas fluorescentes orgánicas y los puntos cuánticos semiconductores, los GQD son superiores en términos de sus notables propiedades ópticas, como la alta fotoestabilidad, la biocompatibilidad, la baja citotoxicidad y las propiedades de bajo costo, lo que los hace adecuados como biomarcadores, sensores fluorescentes y dispositivos fotovoltaicos[43, 84-88] . Los sensores fluorescentes que usan GQD se basan en el cambio en la intensidad de fluorescencia por el analito. Recientemente se han fabricado varios sensores basados en GQD con procesos de apagado o encendido[30, 89, 90]. El apagado detecta los orígenes de la transferencia de energía y / o electrones de los GQD a los analitos que extinguen la fluorescencia de los GQD, pero este proceso puede ser influenciado por otros parámetros que conducen a falsos positivos a diferencia de la detección activa, que ha recibido más atención [43, 91, 92] . Recientemente, se ha descubierto que el dopaje de tipo n de GQD acelera el proceso de transferencia de electrones (ET) debido a la incorporación de electrones libres adicionales en la estructura. Lo cual incrementa la sensibilidad de los GQD para la detección de un analito por inhibición de la fluorescencia.

### **1.6.2 Reacción de evolución de hidrogeno**

Actualmente el hidrógeno es conocido como el portador de energía alternativa del futuro debido a su alta densidad de energía y cero impactos ambientales del producto de la combustión[93, 94] . Su producción sostenible a partir de la división de moléculas de agua impulsadas por la luz solar renovable ha atraído tremendamente atención debido a su impacto potencial en la forma de generación de energía, por lo cual es considerado como uno de los principales desafíos para los investigadores en el siglo XXI [93, 95, 96]. Para lograr una mejor eficiencia, este proceso generalmente requiere la asistencia de electrocatalizadores de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) de alto rendimiento [95]. Los metales preciosos como el platino, y el paladio, tradicionalmente han sido los catalizadores más eficientes para el HER, no obstante, se ha llevado a cabo la búsqueda de alternativas activas de menor costo y se han realizado algunos avances alentadores[96]. Los trabajos en el área se han centrado en el estudio de las estructuras de MoS<sub>2</sub> debido a sus atractivas propiedades electrocatalíticas para la HER [22, 26, 97, 98]. Se ha propuesto

y corroborado experimentalmente que los sitios activos están situados en los bordes sulfurados los cuales promueven la adsorción de hidrógenos[95]. El  $WS_2$  tiene una estructura análoga a  $MoS_2$ , y estos compuestos comparten un conjunto de propiedades físicas y químicas, por lo tanto el  $WS_2$  también es activo en HER [11, 99]. Sin embargo, hasta la fecha solo se han realizado unos pocos estudios centrados en electrocatalizadores HER basados en  $WS_2$  [100-104]. Para mejorar la actividad catalítica de los calcogenuros en HER, se han propuesto numerosas estrategias. Por un lado, aumentar el número de sitios activos es uno de los enfoques más importantes. Para aumentar la cantidad de sitios activos, los planos de borde activos se exponen controlando las morfologías y aumentando el área superficial construyendo nanoestructuras que incluyen puntos cuánticos [14, 105, 106], nanopartículas [107], nanotubos [108] y nanoláminas [102] para maximizar el número de sitios de borde expuestos. Por otro lado, aumentar la conductividad es otro medio crucial para mejorar la actividad catalítica. En los últimos años, se han reportado resultados prometedores utilizando materiales semiconductores para la producción de hidrógeno foto-inducido [109-112]. Cuando un material semiconductor es irradiado por la luz con una energía más alta que su intervalo de banda prohibida (BG), un electrón de la banda de valencia (VB) es promovido a la banda de conducción (CB) dejando un hueco en el VB. Posteriormente, los electrones y los huecos migran a la superficie del semiconductor, donde pueden usarse para la reducción de protones y el proceso de oxidación correspondiente. Mediante este mecanismo la actividad catalítica en HER puede incrementarse sometiendo a los materiales catalíticos a un tratamiento de exposición con luz, logrando una mayor eficiencia de transferencia de electrones debido a la fotooxidación de las materiales, lo cual a su vez se traduce como incremento en la conductividad [113, 114].

La conductividad de los catalizadores también se puede mejorar dopando con otros elementos [101]. En realidad, el dopaje puede aumentar el número de sitios HER activos simultáneamente [101, 115]. Recientemente, se demostró que dopando con nitrógeno nanoestructuras de  $MoS_2$  puede aumentar el número de sitios activos al activar la actividad HER de los bordes catalíticos de S, los bordes catalíticos de Mo y mejorar la conductividad del plano basal de  $MoS_2$ [116] [105, 117, 118] trabajos anteriores reportaron que el dopaje con N de QD de  $MoS_2$  mejoro el rendimiento superior al 30% en la actividad electrocatalítica de HER[105]. La alta actividad catalítica podría atribuirse a la combinación de aumentar los sitios activos y mejorar la conductividad del plano basal  $MoS_2$ . Debido a la similitud estructural del  $WS_2$  con el  $MoS_2$ , se esperaría que el dopar QD de  $WS_2$  con

nitrógeno incrementaría su actividad catalítica en HER ofreciendo una ruta general para la preparación de otro catalizador altamente activo para HER.

El proceso electroquímico de evolución del hidrógeno mediante el cual los protones y los electrones se combinan en hidrógeno molecular es catalizado de manera más efectiva por el Pt[96]. El interés en los catalizadores de evolución de hidrógeno está aumentando actualmente, ya que el hidrógeno molecular,  $H_2$ , se está considerando como un portador de energía. A diferencia de los combustibles de hidrocarburos utilizados en la actualidad, el hidrógeno produce solo agua durante la oxidación, por ejemplo, en una pila de combustible[93]. Para que el hidrógeno sea una alternativa real a los hidrocarburos, debe producirse de manera sostenible. Esto requiere un catalizador eficiente para la evolución del hidrógeno, preferiblemente basado en materiales que sean baratos y abundantes. Por lo tanto, es importante encontrar alternativas al Pt. Los TMD específicamente  $MoS_2$  y  $WS_2$  son materiales que se han investigado comúnmente como catalizadores para la hidrodesulfuración. Se ha demostrado que el  $MoS_2$  es un electrocatalizador prometedor para HER. Tanto los resultados computacionales como los experimentales confirman que la actividad HER proviene de los bordes de azufre de las láminas de  $MoS_2$  mientras que su plano basal era catalíticamente inerte[96, 119]. Como resultado, los TMD de tamaño nanométrico con bordes expuestos debería ser más electroactivo en la electrocatálisis de HER que materiales en bulto[119]. Por lo tanto, se cree que, cuando el tamaño lateral de los TMD disminuye y forma QDs, el rendimiento de HER aumenta debido al confinamiento cuántico y los efectos de borde[5].

### **1.6.3 Dispersión Raman mejorada en la superficie (SERS)**

La dispersión Raman mejorada en la superficie (SERS) se ha estudiado ampliamente para los sistemas moleculares durante las últimas décadas y se considera como un importante fenómeno impulsor en la nanociencia hacia el análisis ultrasensible en medicina, investigación forense, ambiental y cultural[120]. El SERS se ha utilizado ampliamente como método analítico para la detección rápida de cantidades traza de analitos. SERS fue observado por primera vez por Fleischman *et al.* en 1974, al intentar registrar el espectro Raman de la piridina sobre un electrodo de plata sometido a varios ciclos de oxidación-reducción [121]. Se basa en el aumento de la dispersión inelástica (señal Raman) procedente de determinadas moléculas cuando se hallan en presencia de una superficie especialmente preparada cuya intensidad excede en un factor de  $\sim 10^6$  del que se observa en ausencia del sustrato. SERS es una excelente herramienta para la caracterización de varias superficies. Para SERS, aunque existen numerosos trabajos

experimentales y teóricos sobre el mecanismo de los mecanismos de mejora, los dos mecanismos ampliamente aceptados son el mecanismo electromagnético (EM) y el mecanismo químico (CM)[122]. EM se basa en las oscilaciones de plasma localizadas producidas por la excitación del sustrato metálico en el campo externo. La absorción y dispersión de la luz por medio de nanopartículas (NP) metálicas (partículas de tamaño menor de la longitud de onda de la luz) se considera la propiedad más importante en la SERS. La resonancia plasmónica de las nanoestructuras es la condición necesaria para la observación de este fenómeno. La posición de la frecuencia de oscilación plasmónica en el espectro electromagnético está determinada por la función dieléctrica del metal y por el tamaño y la forma de la NP. En una NP pequeña, todas las transiciones electrónicas entre los niveles energéticos se consideran insignificantes excepto en el plasmón asociado al dipolo (aproximación dipolar). Sistemas con electrones libres presentaran estas excitaciones, y cuanto más libres se encuentren los electrones, más estrecha e intensa resultara la resonancia plasmónica dipolar. Cuando la frecuencia del campo externo y la frecuencia de resonancia del plasma coinciden, la superficie metálica de la intensidad del campo se mejora. El CM se basa en una transferencia de carga entre la molécula y el sustrato. La nube electrónica del adsorbato puede distorsionarse debido a la interacción con la superior de la nano-estructura. Entonces cuando la energía de esta interacción (entalpía de adsorción) es mayor que  $\sim -25 \text{ kJ mol}^{-1}$ , la interacción se clásica como físico-absorción. Cuando la entalpía de adsorción es muy negativa y comparable con energías de enlace químico, se usa el termino de químico-adsorción, se asume que la químico-adsorción se presenta cuando la energía de interacción es menor que  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La excitación producida por el láser da la posibilidad de generar transiciones CT entre los niveles energéticos de las moléculas. Para que la CT se presente, la molécula debe estar adsorbida sobre el sustrato. El efecto está limitado a la primera capa de moléculas adsorbidas (efecto de la primera capa). Las moléculas pueden ser químicamente adsorbidas sobre una partícula, dando lugar a la formación de nuevos enlaces químicos que pueden observarse en el espectro SERS. Debido a que la polarización de la molécula aumenta por efecto de la CT, por lo que la sección transversal de la dispersión Raman aumenta [123, 124]. Varios investigadores han demostrado que el factor de mejoramiento (EF) de EM es de aproximadamente  $10^8$  y el CM contribuye a un factor de mejora promedio de  $10-10^2$ . El mecanismo EM se basa en el tamaño, la forma y el tipo de sustratos de metales nobles[124, 125]. Una variedad de metales nobles como Ag, Au y Cu se han utilizado convencionalmente como sustratos para SERS [126-128]. La gran popularidad de SERS

como técnica analítica fue el resultado de la enorme mejora de la señal de Raman por un factor de aprox.  $10^{14}$ - $10^{15}$  [120, 129]. Sin embargo, con referencia al gasto, la estabilidad y la característica ecológica, es necesario el desarrollo de nuevos sustratos alternativos para SERS que sean baratos, fáciles de obtener, efectivos, que puedan usarse directamente, químicamente inertes y biocompatibles.

El grafeno es una monocapa de átomos de carbono unidos por enlaces tipo  $sp^2$  con una estructura conjugada bidimensional [130], con propiedades físicas notables, como alta movilidad de portadores de carga y conductividad eléctrica [131], alta transparencia óptica y flexibilidad mecánica [31, 132], el grafeno surgió como un excelente electrodo plano para aplicaciones optoelectrónicas transparentes. El grafeno es un semiconductor con un intervalo de banda prohibida cero [31] y muestra un transporte casi balístico a temperatura ambiente [133].

Los puntos cuánticos de grafeno (GQD) mantienen el almacenamiento de carga en los niveles de captura, bajo el efecto de confinamiento de excitón y tamaño cuántico [31, 134], también tienen fotoluminiscencia estable, baja citotoxicidad, alta solubilidad en agua y excelente biocompatibilidad [31, 33]. Los GQD se consideran un prometedor nanomaterial verde y una alternativa a los nanocristales fluorescentes tradicionales para aplicaciones en fotocatalizadores, sensores y bioimagen [135-137]. Por lo tanto, integrando las excelentes propiedades ópticas y eléctricas de los GQD y las propiedades físicas superiores del grafeno por la formación de estructuras híbridas debería ayudar a generar propiedades físicas únicas y ofrecer una vía potencial para construir todos los dispositivos de material a base de grafeno con alto rendimiento.

El grafeno ha mostrado resultados prometedores en aplicaciones para SERS. El origen podría atribuirse exclusivamente al mecanismo de mejora química debido al hecho de que la superficie de grafeno es extremadamente lisa. En este caso, la transferencia de carga es posible entre las moléculas y el sustrato de grafeno, responsable de la mejora de Raman. Sin embargo, se ha informado solo una mejora de la señal Raman de 2 a 17 veces por películas de grafeno [124]. Los GQD son las hojas de grafeno en tamaños de escala cuántica, que tienen áreas de superficie específicas mucho más grandes y bordes más accesibles en comparación con los de las hojas de grafeno [126].



Una estructura híbrida está diseñada para incorporar las excelentes propiedades ópticas y químicas de los GQD y las películas de RGO para generar un diseño efectivo para adsorber moléculas blanco y obtener las señales de Raman.

Se han utilizado ampliamente dos moléculas modelo el cristal violeta (CV) y azul de metileno (MB), ambos colorantes para los ensayos de nuevos sustratos para SERS. El tri-p-dimetilamino fenilcarbonium (CV) también se conoce como violeta básico 3, violeta de genciana y violeta de metilo 10B, perteneciente al grupo de los triarilmetanos, es un ion relativamente simple y de alta simetría, lo que ofrece la posibilidad de estudios de la vibración y acoplamiento electrónico. El CV se utiliza como indicador de pH. En la comunidad médica es un ingrediente activo en la tinción de Gram y se usa como agente bacteriostático. El tinte se usa externamente como desinfectante de la piel en humanos y animales. El [7- (Dimetilamino) fenotiazin-3-ilideno] -dimetilazanio cloruro o MB es un colorante utilizado en medicina humana y veterinaria para varios procedimientos terapéuticos y de diagnóstico, en tinciones bacterianas, así como un agente colorimétrico redox, además de ser útil como un agente de direccionamiento para el melanoma, como un antihemoglobinemico, como un antídoto y como un antiséptico y desinfectante.

Debido a los efectos cuánticos y de borde, los GQD exhiben propiedades únicas como la fotoluminiscencia, lo que los diferencia de los de las láminas de grafeno convencionales. Además de la fotoluminiscencia estable, los GQD poseen una baja citotoxicidad y una gran biocompatibilidad[30]. Como consecuencia, los GQD presentan una promesa de fabricación y diseño de nuevos dispositivos con funciones extraordinarias. Sin embargo, el alcance actual del estudio de GQD todavía se centra en su síntesis fundamental y propiedades primarias. Por lo tanto, los nuevos fenómenos y aplicaciones asociados con las propiedades de los GQD permanecen inexplorados hasta el momento. El desarrollo de sustratos para la recolección eficiente de señales Raman de moléculas de interés ha sido objeto de investigación en las últimas décadas. Una variedad de metales nobles y metales de transición como Ag, Au, Cu y Pd con superficies rugosas se han utilizado convencionalmente como los sustratos para SERS[138-141]. Sin embargo, en relación con el costo, la estabilidad, la biocompatibilidad y la protección al medio ambiente, el desarrollo de nuevos sustratos alternativos para que SERS cumpla con estos requisitos rigurosos se está volviendo de gran importancia. Como un material especial, con un empaquetamiento cristalino de átomos de carbono, el grafeno exhibe propiedades prometedoras en dispersión Raman

mejorada con grafeno (GERS). El origen podría atribuirse exclusivamente al mecanismo de mejora química debido al hecho de que la superficie de grafeno es extremadamente lisa y con alta transparencia óptica. En este caso, la mejora de Raman debe posiblemente a la transferencia de carga entre las moléculas y el sustrato de grafeno[142]. Trabajos anteriores han reportado una mejora de Raman de 2 a 17 veces en la película de grafeno comparada con el sustrato de SiO<sub>2</sub>, esto debido a una superficie limitada y la dificultad para capturar la luz incidente [142]. Aunque los GQD son un material tan versátil, existen pocos trabajos enfocados a construir arquitecturas basadas solo en GQD para aplicaciones GERS, sin embargo, el desarrollo de un sistema libre de metales basado en GQD altamente cristalinos podría tener resultados prometedores.

## **1.7 HIPÓTESIS.**

La obtención de puntos cuánticos de grafeno, WS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub> y la modificación en composición y estructura mediante la síntesis por la técnica de ablación por láser pulsado en medio líquido dará lugar a materiales con propiedades fisicoquímicas óptimas, que podrán ser aplicados en el desarrollo de sensores fluorescentes para biomoléculas y metales pesados y facilitarán el ensamblaje efectivo para sustratos de SERS y como catalizadores foto-electroquímicos en la reacción de evolución de hidrógeno.

## **1.8 OBJETIVO GENERAL.**

Sintetizar y caracterizar los puntos cuánticos de grafeno, WS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub>, mediante ablación por láser pulsado en medio líquido, estudiar sus características microestructurales y explorar las potenciales aplicaciones en base a sus propiedades fisicoquímicas.

### **1.8.1 Objetivos Específicos.**

- 1) Sintetizar y caracterizar los N-GQDs mediante por láser pulsado en medio líquido DMF y estudiar las características microestructurales y el efecto del dopaje sobre las propiedades ópticas y su uso como detector de AA.
- 2) Obtener una estructura híbrida libre de metal basada en N-GQD/RGO mediante diferentes métodos de procesamiento de coloides y estudiar las características microestructurales y el efecto de la preparación sobre las propiedades eléctricas, electroquímicas y en su uso como sustratos en GERS.
- 3) Sintetizar y caracterizar puntos cuánticos de MoS<sub>2</sub> dopados con nitrógeno mediante ablación por láser pulsado en medio líquido DMF y estudiar su aplicación como detector de As<sup>3+</sup> y como catalizador electroquímico
- 4) Sintetizar y caracterizar puntos cuánticos de WS<sub>2</sub> dopados con nitrógeno mediante ablación por láser pulsado en medio líquido DMF, estudiar sus propiedades ópticas y su desempeño como catalizador electroquímico en la reacción de evolución de hidrógeno

## CAPITULO 2

### METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

#### 2.1 Materiales y Reactivos.

Para el desarrollo del presente trabajo de investigación se utilizaron diferentes materiales y reactivos los cuales se enlistan a continuación.

Reactivo	Proveedor	% Pureza
Grafito	Sigma-Aldrich	99
N,N-dimetilformamida	Fermont	99
Hemisulfato de quinina monohidratado	Sigma-Aldrich	98
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CTR Scientific	96
FeNO <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99
NaCl	CTR Scientific	98
KCl	CTR Scientific	99
AgNO <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99
AuCl <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	99
Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	99
Ni(NO) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	99
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	99
HgSO <sub>4</sub>	Emplura	99
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	99
AsI <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99
MoS <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	99
WS <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	99
Ácido Ascórbico	Sigma-Aldrich	99
Ácido Úrico	Sigma-Aldrich	99
Cisteína	Sigma-Aldrich	99
Glucosa	CTR Scientific	99
Dopamina	Sigma-Aldrich	99
Cristal Violeta	Sigma-Aldrich	98
Azul de Metileno	CTR Scientific	99

#### 2.2 Métodos de Preparación.

##### 2.2.1 Síntesis de Blancos para PLALM .

Para la preparación de blancos para la ablación, se colocó polvo del material en bulto grafito, MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub>, por separado en un molino criogénico SPEX SamplePrep 6770. Los parámetros del molino

criogénico fueron 10 ciclos, el tiempo de pre-enfriamiento fueron 10 min, 3 min de molienda y 2 minutos enfriamientos con una frecuencia de 15 cps.

Posteriormente 1 g del material criomolido, se colocó en un molde de acero inoxidable de 1 cm de diámetro y posteriormente se prensó a 24 000 psi. La pastilla obtenida se sometió a un tratamiento térmico a 800°C por 4 h en atmosfera de argón. La pastilla se enfrió en la misma atmosfera de argón hasta temperatura ambiente.

### **2.2.2 Síntesis de Puntos Cuánticos por PLALM**

La síntesis de los QDs de grafeno se realizó con un sistema de ablación con láser utilizando una fuente de láser pulsado Nd:YAG (Solar Laser Systems, Modelo LQ-629) con una longitud de onda de 532 nm, un duración por pulso de 10 ns y con una frecuencia de 100 Hz. El haz de láser se enfocó en la superficie del objetivo utilizando una lente de convección (distancia focal de 10 cm), que se mantuvo a 12 cm del blanco y la fluencia de energía fue de 7.5 Jcm<sup>-2</sup>. La pastilla de grafito se colocó en una celda conteniendo 10 ml de N,N-dimetilformamida. El proceso de ablación tuvo una duración de 15 min. Una vez terminada la ablación, las dispersiones fueron centrifugadas utilizando una ultracentrífuga marca BECKMAN X 22R a 9500 rpm durante 10 min para separar las partículas grandes que quedaron suspendidas o depositadas en el fondo del vial. La dispersión coloidal marrón obtenida se sometió a tratamiento solvotérmico utilizando una botella de vidrio sellada (250 ml) en un horno a 65, 90 y 120 ° C durante 72 h. Las muestras fueron etiquetadas como N-GQD-ST, T65, T90 y T120 para distinguir el tratamiento térmico.

La síntesis de los QDs de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> se realizó con un equipo de ablación con láser Nd:YAG (Solar Laser Systems, Modelo LQ-929). Se utilizó un láser pulsado de Nd:YAG con una longitud de onda de 1064 nm, un duración por pulso de 10 ns y con una frecuencia de 10 Hz. La salida del láser se enfocó en la superficie del objetivo utilizando una lente de convección, la fluencia de energía fue de 0.95 Jcm<sup>-2</sup>. El medio líquido utilizado fue N,N-dimetilformamida, la cantidad de solvente utilizado para la ablación fue de 25 ml, con una duración de la ablación de 5 min. Una vez terminada la ablación, las suspensiones fueron centrifugadas utilizando una ultracentrífuga marca BECKMAN X 22R a 9500 rpm durante 10 min para separar las partículas grandes que quedaron suspendidas o depositadas en el fondo del vial. Después la dispersión coloidal marrón obtenida se sometió a tratamiento solvotérmico utilizando una botella de vidrio sellada (250 ml) en un horno a 120 ° C durante 72 h. Las muestras fueron etiquetadas como QD-MoS<sub>2</sub>, QD-MoS<sub>2</sub>-TT QD-WS<sub>2</sub> y QD-WS<sub>2</sub>-TT para distinguir el tratamiento térmico.

## **2.3 Caracterización de materiales.**

### **2.3.1 Espectroscopia ultravioleta-visible.**

Las propiedades ópticas de los puntos cuánticos se estudiaron utilizando un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Cary 6000i, el rango de medición se realizó desde 200 nm hasta 800 nm, a una velocidad de escaneo de 600 nm/min. Se adquirieron espectros de absorción y las mediciones fueron realizadas en dispersión utilizando una celda de cuarzo de 3 ml.

### **2.3.2 Espectroscopia de fluorescencia.**

La caracterización de fotoluminiscencia se realizó utilizando un espectrómetro de luminiscencia PerkinElmer LS55, con esta técnica se obtuvieron los espectros de excitación y emisión de fluorescencia de los puntos cuánticos. Se realizó un barrido a distintas longitudes de onda de excitación para observar si ocurría un corrimiento en la longitud de onda de emisión. Se utilizaron aperturas de entrada y salida del haz de luz de 8 nm y 10 nm, respectivamente y una velocidad de escaneo de 100 nm/min.

### **2.3.4 Espectroscopia Raman.**

Los espectros Raman se obtuvieron usando un microscopio Thermo Scientific DXR Raman. La dispersión de la muestra se colocó 10 ml de muestra en un vial con un sustrato de silicio en el fondo, y se dejaron secar por 48 h a 80 °C en un horno a vacío, se observó con un objetivo 100X, el espectro Raman se adquirió usando un láser de excitación de 740 nm. Para las películas híbridas de GO los espectros Raman se obtuvieron usando un microscopio Thermo Scientific DXR Raman, utilizando una línea de láser de excitación de 532 nm.

### **2.3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.**

La composición elemental y los estados químicos de las muestras se identificaron mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X utilizando un equipo Thermo Scientific K-Alpha con una radiación monocromática de Al-K $\alpha$  de 1486.6 eV. Se adquirieron espectros de baja y alta resolución de C, O, W, Mo y N llevando a cabo el análisis a una energía de paso de 200 eV y 50 eV, respectivamente. La corrección de carga se realizó utilizando la energía de unión de C1s a 284,6 eV [64]. Para el análisis del blanco, se colocó la muestra directamente sobre una cinta de carbono. Las muestras de puntos cuánticos se prepararon de igual forma que para la caracterización por Raman. Se realizó un ajuste no lineal utilizando la función gaussiana utilizando el software PeakFit 4.12; el ancho completo al medio máximo (FWHM) se mantuvo constante para todos los componentes en un espectro particular de alta resolución.

### **2.3.6 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.**

Las dispersiones de muestra se analizaron usando un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier Shimadzu IRTracer-100 equipado con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR). Se colocaron alícuotas de la dispersión sobre un cristal de diamante y los espectros se adquirieron en un rango de número de onda de 4000-600  $\text{cm}^{-1}$  durante 32 escaneos con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.3.7 Microscopia electrónica de barrido.**

Se analizaron muestras de grafito, grafito criomolido y el blanco con un microscopio electrónico de barrido Nova NanoSEM 200 –FEI, utilizando un voltaje de aceleración de 10 kV y un detector de electrones secundarios a una distancia de trabajo de 5 mm. Se utilizó polvo de cada muestra el cual fue secado y colocado sobre una cinta de carbono con doble cara adhesiva, la cinta se fijó previamente al portamuestra del SEM.

### **2.3.8 Microscopia electrónica de transmisión.**

La morfología y la caracterización microestructural se realizaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión (TEM) FEI Titan G2 80–300. Se secaron gotas de dispersión de muestra de puntos cuánticos en una rejilla de Cu de malla 200 recubierta con una película de carbono ultrafina. Para el caso de las películas, un pequeño trozo de RGO y películas híbridas se separaron y sonicaron durante 10 minutos en alcohol isopropílico y una gota de la dispersión resultante se secó sobre la rejilla de Cu recubierta con una película de silicio ultradelgada. La rejilla se colocó en el TEM y se observó a 300 KV de voltaje de aceleración.

### **2.3.9 Potencial Z.**

El potencial  $\zeta$  de las muestras se obtuvo utilizando un analizador de potencial de partículas Zetasizer Nano ZS. (modelo?)

## **2.4 Determinación de rendimiento cuántico.**

Para determinar el rendimiento cuántico (QY), se utilizó un estándar de sulfato de quinina en 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Q = 0.54 a 340 nm) como referencia y soluciones diluidas de cada muestra de los puntos cuánticos. Las soluciones fueron preparadas para que tuvieran una absorbancia por debajo de 0.05. Una vez medida la absorbancia de cada solución, se obtuvo el espectro de emisión de fluorescencia a la longitud de onda de máxima excitación. El QY de los puntos cuánticos se calculó siguiendo la ecuación :

$$QY = QY_R \times \frac{I_x}{I_R} \times \frac{A_R}{A_x} \times \frac{n_x^2}{n_R^2} \text{ Eq.3}$$

Donde, I es la intensidad de emisión de fluorescencia integrada, n es el índice de refracción y A es la absorbancia óptica. El subíndice X y R se refiere a la muestra y al fluoróforo de referencia de rendimiento cuántico conocido, respectivamente[135].

## 2.5 Estudio de los puntos cuánticos como sensores fluorescentes

### 2.5.1 Detección de Fe<sup>3+</sup>.

Los N-GQDs fueron utilizados como sensores fluorescentes para detectar Fe<sup>3+</sup> en solución acuosa. Para la detección de Fe<sup>3+</sup>, se utilizó FeNO<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (). Se graficó el cambio en la intensidad de la fluorescencia, en términos de F/F<sub>0</sub>, donde F y F<sub>0</sub> son la intensidad de la fluorescencia de los N-GQDs en presencia y en ausencia del ion, respectivamente. Los análisis se realizaron mezclando 2 mL de N-GQDs con una solución que contenía una cantidad calculada de iones hasta obtener la concentración deseada, las concentraciones que se analizaron fueron de 0 a 1000 μM, las mezclas se dejaron reaccionar por 1 min. Los espectros de PL se registraron después de la reacción se midió la intensidad de fluorescencia a una longitud de onda de excitación (λ<sub>ex</sub>) de 410 nm usando un espectrómetro de luminiscencia PerkinElmer LS55 en una celda de cuarzo de 3 ml. A fin de determinar la selectividad del sistema se probaron los siguientes iones metálicos además del Fe<sup>3+</sup>: Ag<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, As<sup>3+</sup> y Ni<sup>2+</sup>.

### 2.5.2 Detección de ácido ascórbico (AA).

Los N-GQDs fueron utilizados como sensores fluorescentes para detectar AA en solución acuosa. Se graficó el cambio en la intensidad de la fluorescencia, en términos de F/F<sub>0</sub>, donde F y F<sub>0</sub> son la intensidad de la fluorescencia de los N-GQDs en presencia y en ausencia del AA, respectivamente. Se dispersó un volumen de 2 ml de N-GQD con 1000 μM de Fe<sup>3+</sup> y se adicionó una solución de AA (). Se varió la concentración de AA en un rango de 0 a 1000 μM, las mezclas se dejaron reaccionar por 1 min. Los espectros de PL se registraron después de la reacción se midió la intensidad de fluorescencia de la dispersión en una celda de cuarzo de 3 ml usando un espectrómetro de luminiscencia PerkinElmer LS55 a una λ<sub>ex</sub> de 410 nm. A fin de determinar la selectividad del sistema se probaron las siguientes biomoléculas además del AA: ácido úrico, dopamina, glucosa y cisteína.



### **2.5.3 Detección de As<sup>3+</sup>.**

Los QDs de MoS<sub>2</sub> fueron utilizados como sensores fluorescentes para detectar As<sup>3+</sup> en solución acuosa. Para la detección de As<sup>3+</sup>, se utilizó AsI<sub>3</sub>. Se graficó el cambio en la intensidad de la fluorescencia, en términos de F/F<sub>0</sub>, donde F y F<sub>0</sub> son la intensidad de la fluorescencia de los QDs de MoS<sub>2</sub> en presencia y en ausencia del ion, respectivamente. Los análisis se realizaron mezclando 2 mL de N-GQDs con una solución que contenía una cantidad calculada de iones hasta obtener la concentración deseada, las concentraciones que se analizaron fueron de 0 a 1000 μM, las mezclas se dejaron reaccionar por 1 min. Los espectros de PL se registraron después de la reacción se midió la intensidad de fluorescencia a λ<sub>ex</sub> = 410 nm usando un espectrómetro de luminiscencia PerkinElmer LS55 en una celda de cuarzo de 3 ml. A fin de determinar la selectividad del sistema se probaron los siguientes iones metálicos además del As<sup>3+</sup>: Fe<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, As<sup>3+</sup> y Ni<sup>2+</sup>.

### **2.6 Preparación del óxido de grafeno.**

La dispersión de GO fue preparada por el método de Marcano[143].

### **2.7 Preparación de las películas GO/N-GQD.**

Las películas híbridas se prepararon a través de dos métodos. Se obtuvo una película de N-GQD / RGO mezclando 400 ml de una relación 80:20 vol / vol de la dispersión N-GQD: GO después de la mezcla se depositó sobre sustrato de vidrio mediante aspersion mecánica, con un flujo de 20 ml / min a una temperatura de 315 ° C para lograr la evaporación del solvente, y asegurar la reducción de GO. La película obtenida por este método fue identificada como RM.

Se preparó una película capa por capa de N-GQDs / RGO. Para esto se preparó una de película GO sobre un sustrato de vidrio mediante la técnica de depósito por giro, utilizando el equipo WS-400Ez-NPP-Lite Series Natural Polypropylene Spin Processor, las condiciones del depósito fueron 15s a 2400 rpm, seguido de 10s a 4000 rpm y finalizando con 10s a 2000 rpm, utilizando una dispersión de GO de 3 mg / ml. Posteriormente se depositó una capa de N-GQD mediante la aspersion mecánica de 400 ml de la dispersión coloidal a una velocidad de 20 ml / min, el sustrato se calentó a 315 ° C usando una placa caliente para asegurar la evaporación del disolvente y la reducción de GO. La película obtenida por este método se identificó como LBL.

### **2.8 Mediciones I-V y de fotoconductividad de las películas.**

Las mediciones de I-V y fotoconductividad se realizaron para evaluar la conducción eléctrica y las propiedades optoelectrónicas, respectivamente, de las películas híbridas. Se usó una fuente de

voltaje Keithley Picoammeter (modelo No. 6487) para la aplicación simultánea de voltaje y medición de la corriente. Las curvas I-V se midieron en el rango de voltaje -5 a 5 V con una velocidad de barrido de 0.1 V, en oscuridad y bajo iluminación de una lámpara de halógeno (100 W). Por otro lado, para las mediciones de fotoconductividad, la corriente se midió bajo voltajes aplicados constantes en la oscuridad y la luz. Para todas las mediciones de I-V y fotorrespuesta, se pintaron un par de electrodos de plata que tenían dimensiones iguales en la superficie de la película y se conectaron los electrodos. La fotorrespuesta de las películas se obtuvo bajo la iluminación de un láser de 532 nm, se mantuvo una secuencia de luz/oscuridad cada una por un tiempo de 10s durante 1 min.. Se realizaron otros experimentos utilizando LEDs de longitud de onda azul, verde, rojo y amarillo de potencia óptica de 50 W a un voltaje aplicado de 2 V como fuente de iluminación.

### **2.9 Análisis electroquímico por voltametría cíclica (CV) de las películas.**

Las propiedades electroquímicas de las películas se analizaron mediante voltametría cíclica (CV) utilizando una celda de tres electrodos en un potenciostato BAS Epsilon. Las películas híbridas N-GQD / RGO se depositaron sobre óxido de estaño dopado con flúor (FTO) adquirido de Sigma-Aldrich con una resistividad de  $7 \Omega/\text{sq}$ , y se usaron como electrodos de trabajo durante estos experimentos. Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl y alambre de platino como electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente. Para el experimento se utilizó una solución de KCl 0.1 M como electrolito soporte. El electrolito se desgasificó mediante el burbujeo de nitrógeno durante 5 min antes de cada medición. Para los experimentos se utilizó una ventana de potencial de -250 mV a 1600 mV a una velocidad de 50 mVs<sup>-1</sup>. Todos los datos mostrados se registraron en el segundo ciclo de la medición.

### **2.10 Reacción de Evolución de Hidrógeno.**

La reacción de evolución de hidrógeno catalizada por QDs de MoS<sub>2</sub> y WS<sub>2</sub> se estudió mediante mediciones de VC realizadas en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M. Se utilizó una mezcla de 200  $\mu\text{l}$  de QDs dispersos (cada uno por separado) en DMF con 3 mg de carbón negro, posteriormente 50  $\mu\text{l}$  de la dispersión se suspendieron en un electrodo de carbono vítreo y se secó al aire con un horno, el electrodo de carbono vítreo modificado con QDs se utilizó como electrodo de trabajo. La ventana potencial utilizada para las pruebas VC fue de 250 a -1000 mV a una velocidad de exploración de 50 mV / s. El electrodo de trabajo se iluminó con una lámpara de UV con una longitud de onda de 365 nm para estudiar la evolución de hidrógeno asistida por luz. Los VC se adquirieron en la oscuridad y

cada intervalo de 5 minutos tras la iluminación para comparar el potencial de inicio y la corriente de los electrodos basados en QDs de WS<sub>2</sub>.

### 2.11 Estudios de SERS.

Para el estudio del desempeño de GERS se utilizaron dos colorantes Cristal Violeta (CV) y Azul de metileno (MB). Se prepararon soluciones de concentración de 1x10<sup>-4</sup> M y 50 μL se adsorbieron sobre las películas híbridas N-GQD/RGO. La solución se secó durante 1 h a temperatura ambiente. Siguiendo la misma metodología se depositó las moléculas de colorante sobre sustratos de vidrio y para realizar los experimentos de referencia. Se adquirieron espectros de Raman usando un microscopio Raman. Se utilizó un lente objetivo de 10x y la potencia de salida del láser fue de 4 mW. Todos los espectros de GERS se obtuvieron durante un tiempo de exploración de 30 segundos y acumulaciones de 5.

Para el cálculo del límite de detección para la técnica GERS, se prepararon curvas de calibración mediante la adquisición de espectros Raman de los colorantes utilizando un barrido de concentración. Se midió la intensidad de una banda de referencia del espectro Raman de cada colorante y se graficó contra la concentración de la solución. El límite de detección (LOD) se obtiene a partir de la siguiente ecuación :

$$I_{LOD} = K/3\sigma \text{ Eq.4}$$

Donde I<sub>LOD</sub> es la intensidad de la señal en el límite de detección, K es la pendiente de la curva de calibración y 3σ es tres veces desviación estándar del blanco (sustrato sin la muestra).

El cálculo del factor de mejoramiento (EF) de GERS se realizó por comparación de la intensidad Raman del colorante en el sustrato de vidrio y en los sustratos N-GQD / RGO, bajo las mismas condiciones de medida, a través de la ecuación :

$$EF = I_{SERS}/I_{RS} \times C_{RS}/C_{SERS} \text{ Eq.5}$$

Donde I es la intensidad de una determinada banda en los espectros Raman (RS) y GERS, y C es la concentración de la molécula de prueba en RS y GERS de NPs (SERS)[64].

# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 3.1 Ajuste de la fotoluminiscencia de los puntos cuánticos de grafeno dopados con nitrógeno sintetizados por ablación con láser pulsado en líquido y su uso en la detección de ácido ascórbico.

En la siguiente sección se presentan los resultados y discusiones obtenidos a partir del estudio de la síntesis de QD de carbono dopados con nitrógeno, así como su aplicación en la detección por fluorescencia de diferentes analitos, el resumen grafico de esta investigación se muestra a continuación:

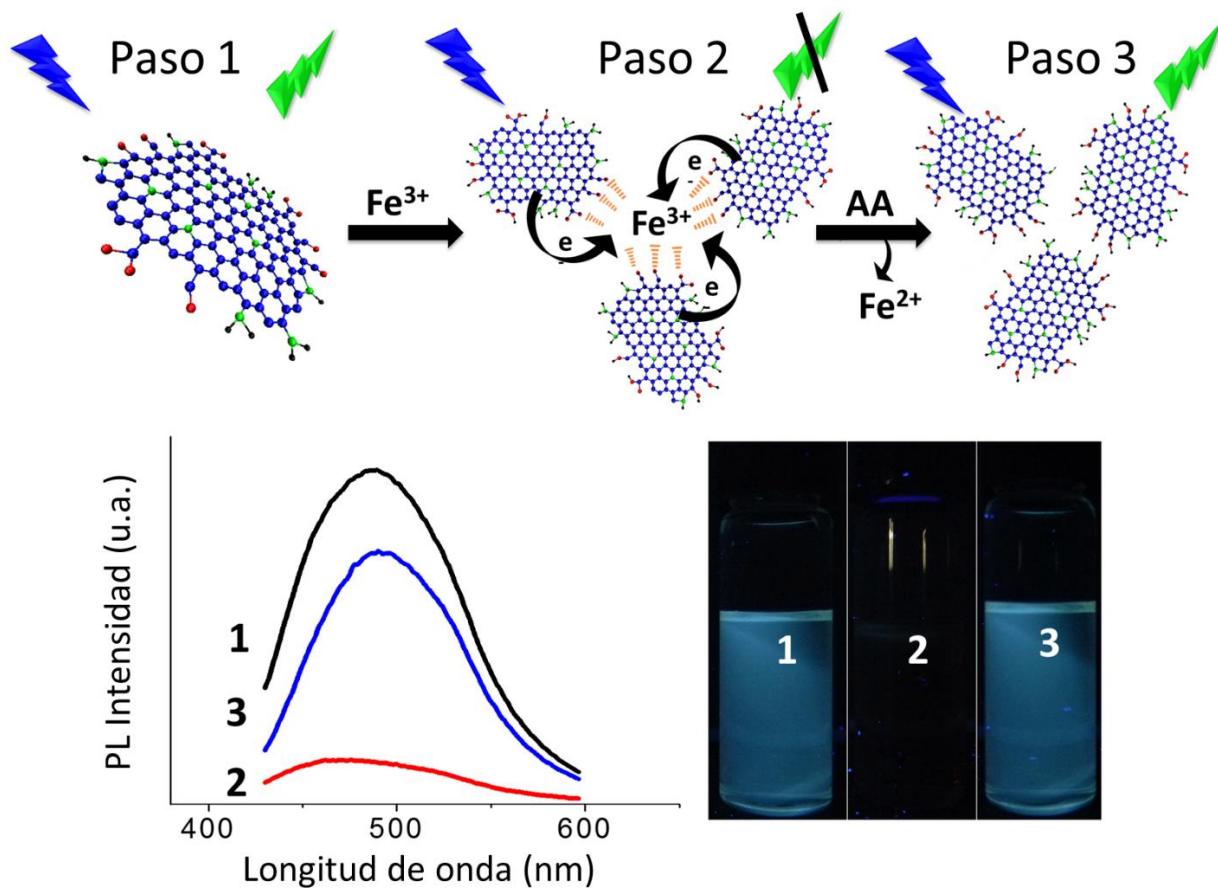
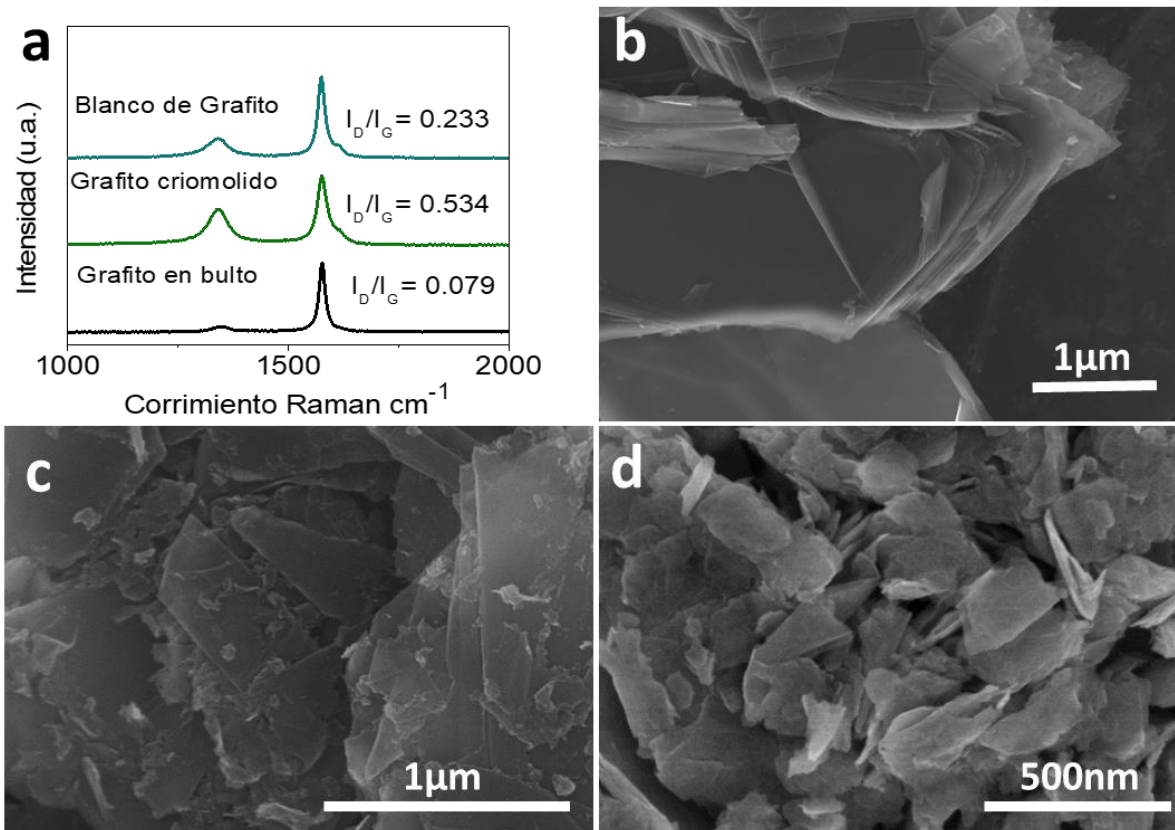


Figura 6. Representación gráfica del mecanismo de detección de  $Fe^{3+}$  y ácido ascórbico utilizando N-GQDs, el seguimiento mediante espectros de fluorescencia y el cambio en apariencia de la fluorescencia de la dispersión.

### 3.1.1 Obtención y caracterización del blanco de ablación de grafito.

Se realizó un estudio microestructural y morfológico del blanco de grafito. Debido a que el material se obtuvo en el laboratorio, se estudiaron los materiales que resultaron de los tratamientos a los que sometió el grafito y determinar la estructura final del blanco. Se adquirieron espectros de Raman del grafito, el grafito criomolido y el blanco de grafito preparado después con tratamiento térmico. Los espectros se presentan en la figura 7a, Se observan dos picos característicos de los materiales a base de carbono, la banda G a  $1586\text{ cm}^{-1}$ , asociada al estiramiento de los enlaces C - C  $sp^2$  de los anillos aromáticos presentes en el grafito. Al presentarse mayor intensidad en esta banda, el material tendrá un mayor grado de cristalinidad. Otra banda que es posible observar es la banda D a  $1350\text{ cm}^{-1}$ , la cual se asocia a un desorden de los planos aromáticos, ya sea por la incorporación de heteroátomos o por defectos estructurales. La relación  $I_D/I_G$  de grafito de 0.079 indica que es un material altamente ordenado y con pocos defectos. Para la muestra de grafito criomolido, la relación aumenta a 0.534, debido principalmente a los defectos estructurales causados por la criomolienda. Esto es consistente con lo observado en las imágenes de SEM, la presencia de bordes irregulares causadas por el rompimiento de las láminas disminuye los dominios  $sp^2$  del material. En el blanco de grafito para ablación la relación baja a 0.233 debido al proceso de sinterizado por efecto de la temperatura lo cual incrementa el ordenamiento estructural. Se llevó a cabo un estudio de la morfología y se observa, también es observado en las imágenes de SEM, en la figura 7b se observan hojuelas compuestas de láminas apiladas características del arreglo cristalino del mismo material en bulto, mientras que en la figura 7c es posible observar que después de la criomolienda las hojuelas son de un tamaño mucho menor, aunado a la reducción en el tamaño, se puede observar la presencia de bordes irregulares inducidos por la fractura y una aparente exfoliación de las láminas. En la figura 7d el blanco de grafito presenta clara disminución de tamaño de las hojuelas así como su exfoliación. La fractura de las láminas de grafito y su exfoliación propician la reactividad de los bordes del material favoreciendo la reactividad de las partículas con el medio durante la ablación y así obtener partículas dopadas en los bordes.

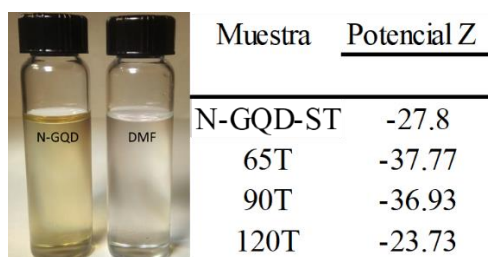


**Figura 7. Caracterización del blanco del grafito a) Espectro de RAMAN del blanco de grafito, b) Imagen de SEM de grafito en bulto, b) Imagen de SEM de grafito criomolido y d) Imagen de SEM del blanco de grafito.**

### 3.1.2 Obtención de los QDs de grafeno.

Después de la ablación con láser del blanco de grafito en DMF se obtuvo una dispersión coloidal marrón claro (figura 8). Las dispersiones coloidales estudiadas en este trabajo fueron la dispersión obtenida después de la ablación se designó como N-GQD-ST, así como aquellas que fueron sometidas a tratamiento solvotérmico a una temperatura de 65°C se designó como T65, a 90°C como T90 y a 120°C como T120. Todas las muestras exhibieron una alta estabilidad durante mucho tiempo sin la presencia de precipitación o aglomeración. Se llevó a cabo el análisis para obtener los valores del potencial  $\zeta$  y todas las muestras exhibieron valores negativos (figura 8). Este valor negativo de potencial puede deberse a una nube de electrones alrededor de las nanopartículas que surgen de posibles grupos funcionales de oxígeno y átomos de dopaje de N en la estructura de GQD que mejoran la hidrofilia y la estabilidad en el medio DMF[40, 144, 145]. El

dopaje de N de los coloides de carbono puede resultar del uso de DMF como fuente de N durante PLAL y el posterior tratamiento solvotérmico en el mismo disolvente.



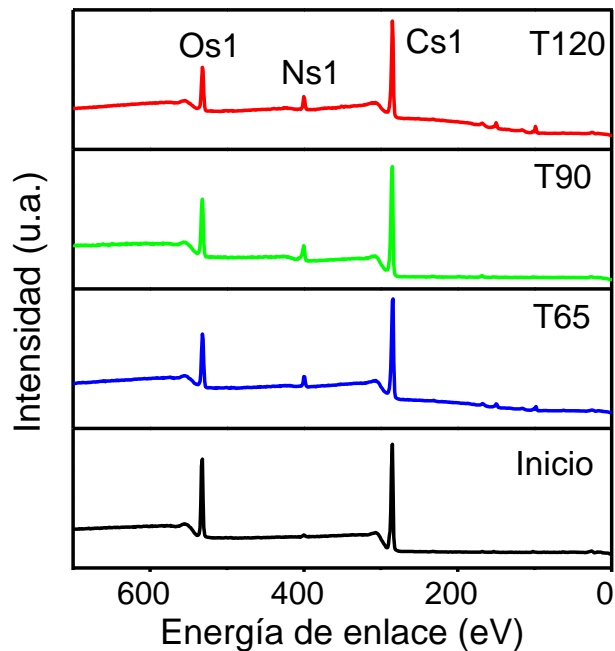
**Figura 8. Fotografías de viales con la dispersión coloidal obtenida después de PLALM y la referencia con el solvente, DMF. La tabla incluye los valores de potencial Z correspondientes a las dispersiones estudiadas.**

### 3.1.3 Estudio de la estructura química de los QDs por XPS

La composición química y las funcionalidades de los N-GQD fueron analizadas por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) antes y después del tratamiento solvotérmico. La figura 9 presenta los espectros de baja resolución. El espectro correspondiente a la dispersión de N-GQD-ST muestra presenta los picos asociados al C1s y O1s, sin embargo, después del tratamiento con solvotérmico, aparece el pico de fotoemisión asociado al N 1s y su intensidad aumenta a medida que aumenta la temperatura del tratamiento solvotérmico. El análisis de espectros de alta resolución de C 1s y N 1s se muestra en la figura 10. El ajuste no lineal para el espectro de C1s dio como resultado cuatro picos para la muestra N-GQD-ST, los cuales se asocian con los enlaces C = C, C-C (284.5 eV), C-N (285.6 eV), C-O (286.2 eV) y C = O (287.3 eV)[38, 64, 146, 147]. Los resultados sugieren que, además de los grupos funcionales de oxígeno, hay algunas especies de nitrógeno en la muestra preparada que confirma que los átomos de nitrógeno y oxígeno se incorporaron efectivamente en la estructura de GQD durante la síntesis por PLALM en DMF. Los espectros C 1s para las muestras de N-GQD T65, T90 y T120 muestran una disminución en la intensidad de las especies C-O (286.2 eV) y C = O (287.3 eV) lo que muestra que la eliminación de los grupos funcionales de oxígeno por el tratamiento solvotérmico. La fracción de especies oxigenadas (C-O, C = O) del espectro C 1s disminuyó de 0.3 para la muestra N-GQD-ST a 0.18 para la muestra de N-GQD T120, mientras que la fracción de especies C-C y C = C aumentó de 0.55 a 0.65 con el tratamiento solvotérmico (Tabla 1). Además, la fracción de especies C-N también es mayor en comparación con el resto de las muestras (0.17) para la muestra N-GQD

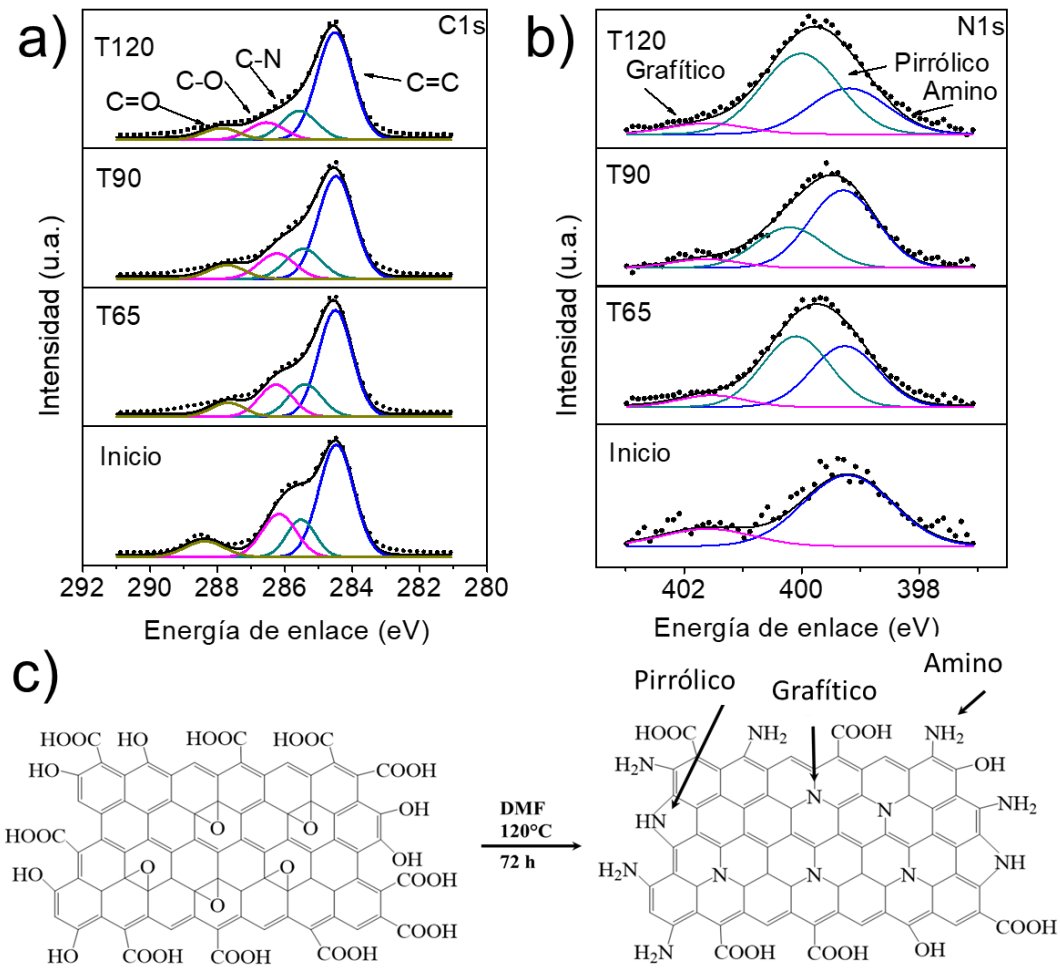
T120, lo que sugiere que un aumento en la temperatura del tratamiento solvotérmico incrementa el dopaje de nitrógeno y la eliminación de oxígeno. Además, se ha reportado que el átomo de N se pueden incorporar en grafeno en tres posibles configuraciones: grafitica, pirrólica y amino[148], y para dilucidar la unión de C-N en los N-GQD, se analizó el ajuste no lineal de los espectros de N 1s para las muestras sintetizadas (Figura 9b). El espectro de alta resolución de N1s de N-GQD-ST muestra dos picos, el tipo amino (401.6 eV) y el tipo grafitico (399.1 eV)[149], lo que sugiere que la incorporación de N ocurre durante la ablación aunque en una baja proporción, a juzgar por la baja intensidad del espectro.. Sin embargo, las nanopartículas sintetizadas por PLALM generalmente presentan una composición química similar al blanco. Este resultado sugiere que se creó un sistema reactivo en presencia de DMF que cambia la composición de las nanopartículas resultantes. Además, durante el tratamiento solvotérmico en DMF, también se incorpora N en la estructura de N-GQD como lo muestra la fracción creciente de especies C-N. La modificación química durante el tratamiento solvotérmico de materiales carbonáceos. Esto se ha reportado en trabajos anteriores[59, 146, 150] . Esto fue corroborado por el análisis de los espectros de alta resolución de N 1s para las muestras T65, T90 y T120. En donde la intensidad del pico de fotoemisión se incrementa de manera proporcional con la temperatura del tratamiento solvotérmico y las especies N se incorporan en la estructura formando enlaces tipo pirrólico (400.1 eV), la muestra T120 exhibe la contribución más alta.





**Figura 9. Estudio de la composición elemental por XPS. Espectros de baja resolución de los N-GQD-ST y las muestras con tratamiento térmico (T65, T90 y T120).**

La Figura 10c muestra la estructura química de N-GQDs basada en los resultados de XPS antes y después del tratamiento solvotérmico. La PLALM de un blanco de grafito, da como resultado átomos e iones expulsados del blanco y subsecuentemente la formación de partículas se produce mediante la combinación de varios procesos como la colisión de átomos, radicales, iones y clústeres [151] en el plasma confinado por el disolvente (DMF). Una capa delgada del solvente más cercano al plasma se evapora provocando la interacción del láser en la interfaz entre los productos de plasma y el DMF de modo que las muestras N-GQD resulten con una gran cantidad de grupos funcionales de oxígeno y algunas especies de nitrógeno como estructuras de tipo amino y grafíticas. Después del tratamiento solvotérmico, las especies de nitrógeno de estructura tipo pirrónico aumentaron a través de la reducción de los grupos funcionales oxigenados de los N-GQD en DMF.

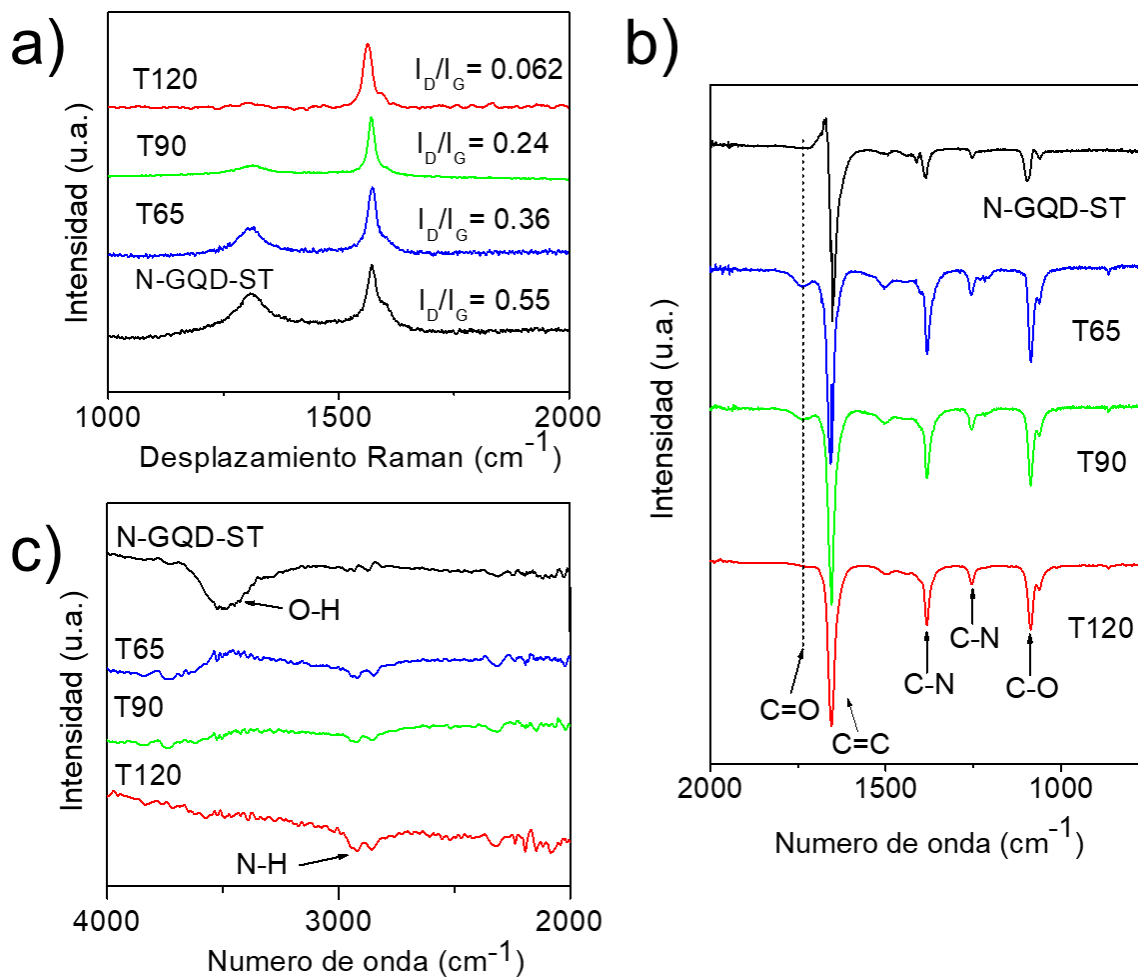


**Figura 10. Análisis de los espectros de alta resolución de XPS. a) Deconvolución del pico C1s en los diferentes tratamientos solvotérmico, b) Deconvolución del pico N1s en los diferentes tratamientos solvotérmico, c) estructura probable de los N-GQD antes y después del tratamiento solvotérmico.**

### 3.1.4 Análisis estructural de los N-GQDs por microscopía Raman y espectroscopía FTIR.

La caracterización estructural adicional se llevó a cabo mediante microscopía Raman y espectroscopía FTIR. La Figura 11a muestra el espectro Raman para la muestra de N-GQD-ST que exhibe la banda G ( $1565\text{ cm}^{-1}$ ) relacionada con la vibración de estiramiento en el plano de los átomos de carbono  $sp^2$  y la banda D ( $1311\text{ cm}^{-1}$ ), que se reconoce como la banda de desorden debido a defectos estructurales, efectos de borde y enlaces de carbono  $sp^3$  que rompen la simetría [152]. La intensidad de la banda G está relacionada con la cantidad de dominios  $sp^2$ , mientras que

la banda D con los dominios  $sp^3$ , lo que sugiere que los grupos funcionales de oxígeno y nitrógeno contribuyen a aumentar la estructura desordenada en los N-GQD[153, 154].



**Figura 11. a) Espectro de Raman de los N-GQD, b) Espectro de FTIR en el rango de 2000-500  $cm^{-1}$  de los N-GQD y c) Espectro de FTIR en el rango de 4000-2000  $cm^{-1}$  de los N-GQD.**

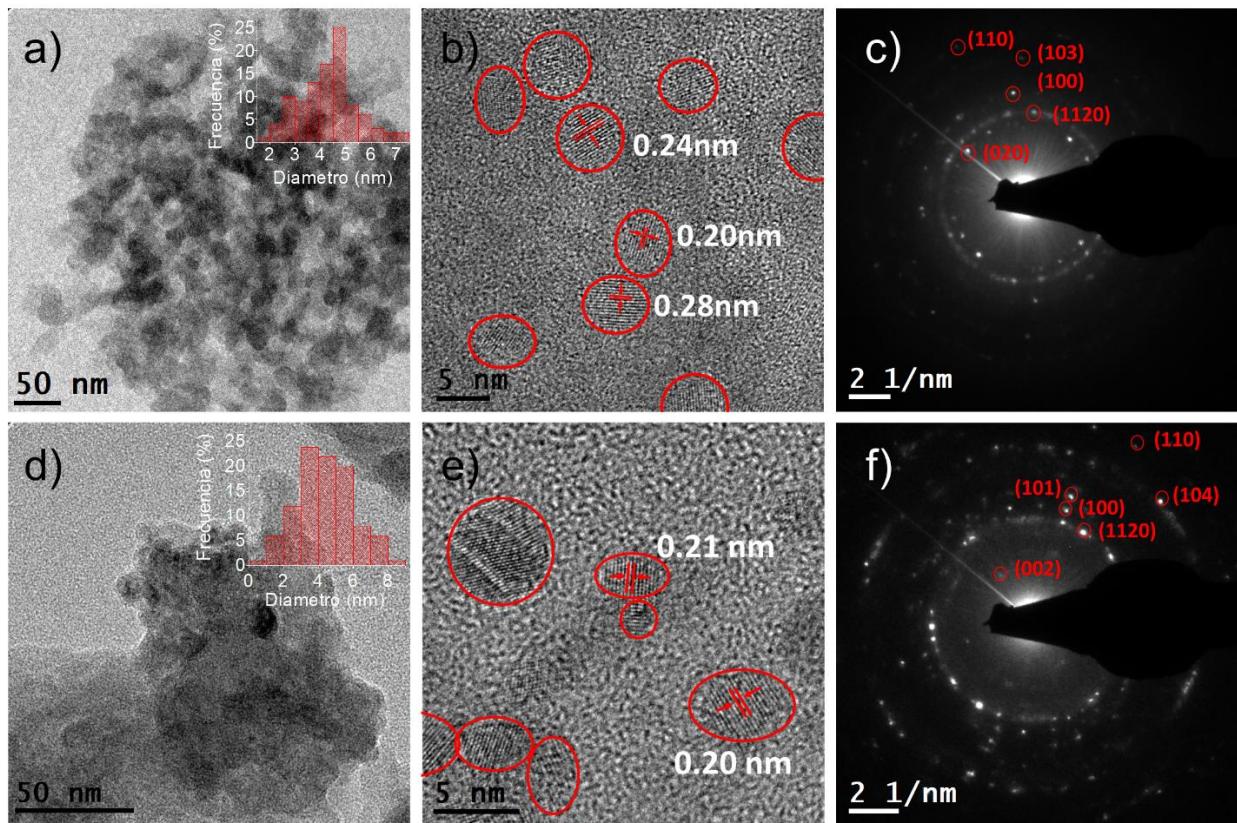
El espectro Raman de la muestra N-GQD-ST coincide con las del blanco de grafito (figura 11a), sin embargo, las relaciones de intensidad de las bandas D y G ( $I_D / I_G$ ) revelaron que los N-GQD exhiben una mayor contribución de defectos (0.55) que los presentes en el blanco de ablación (0.23) posiblemente debido a los bordes y las funcionalidades de oxígeno. Se observa que en los espectros correspondientes a las muestras de N-GQD con tratamiento solvotérmico la intensidad de la banda D disminuye a medida que aumenta la temperatura del tratamiento. En el espectro de la muestra T120 es casi ilegible. Se obtuvieron los valores de la relación de intensidades de las

bandas D y G ( $I_D / I_G$ ) y se observa que dicha relación disminuyó de 0.55, para los N-GQD, a 0.36, 0.24 y 0.062 para las muestras T60, T90 y T120, respectivamente. La relación  $I_D / I_G$  disminuye debido a la eliminación de grupos funcionales de oxígeno como se observó en el análisis XPS pero también debido al aumento de dominios  $sp^2$ . Estos resultados muestran que no solo se produce la eliminación de grupos funcionales de oxígeno durante el tratamiento solvotérmico, sino también la recuperación de la estructura  $\pi$  en los N-GQD[154]. Además, los espectros también muestran un hombro pequeño a  $1625\text{ cm}^{-1}$  asociado con la banda D comúnmente observada en materiales de grafeno dopados con N sintetizados por técnicas de "bottom up" [155]. Las muestras también se analizaron utilizando la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y los espectros se muestran en la figura 11b. El espectro FTIR de la muestra N-GQD-ST exhibe la banda de estiramiento C = O a  $1714\text{ cm}^{-1}$ , la banda de estiramiento C = C a  $1658\text{ cm}^{-1}$ , dos bandas vibracionales a  $1385$  y  $1255\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento del enlace C-N, se observa además el doble pico de estiramiento de C-O a  $1088$  y  $1064\text{ cm}^{-1}$  y también se muestra el enlace O-H a  $3506\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2c). Después del tratamiento solvotérmico, los espectros de N-GQDs muestran un aumento de la intensidad de la banda de estiramiento C-N asociada con la incorporación de nitrógeno en la estructura, además, se observan nuevas bandas de doblete en  $2929$  y  $2851\text{ cm}^{-1}$  relacionadas con la flexión de N-H en el grupo amina. Los espectros para N-GQD después del tratamiento solvotérmico principalmente la muestra T120, muestran una disminución en la intensidad de las bandas de estiramiento C = O y O-H debido a la desoxigenación (figura 11c). Sin embargo, algunos grupos funcionales de oxígeno aún permanecen en los N-GQD T120 evidenciados por la banda de estiramiento C-O en los espectros. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por XPS y confirman la composición química, la eliminación de grupos funcionales de oxígeno y el dopaje de nitrógeno en la estructura de N-GQD por el tratamiento solvotérmico en DMF. El análisis de composición porcentual de C1s se muestran en la Tabla 2, dichos resultados también respaldan los valores negativos del potencial Z de los N-GQD, que surgen de la abundancia de grupos funcionales (Tabla 1).

**Tabla 1. Composición porcentual de C1s.**

Muestra	C1s Picos XPS							
	Posición del pico				Relación %			
	C=C	C-N	C-O	C=O	C=C	C-N	C-O	C=O
N-GQD-ST	284.5	285.5	286.2	287.3	55.41	15.07	20.76	8.79
65T	284.5	285.5	286.3	287.7	61.26	16.07	14.58	8.07
90T	284.5	285.5	286.2	287.7	59.8	17.44	14.74	8.00
120T	284.5	285.5	286.5	288.8	65.03	17.41	10.46	7.83

**3.1.5 Análisis microestructural de los N-GQDs por microscopía electrónica de transmisión.**

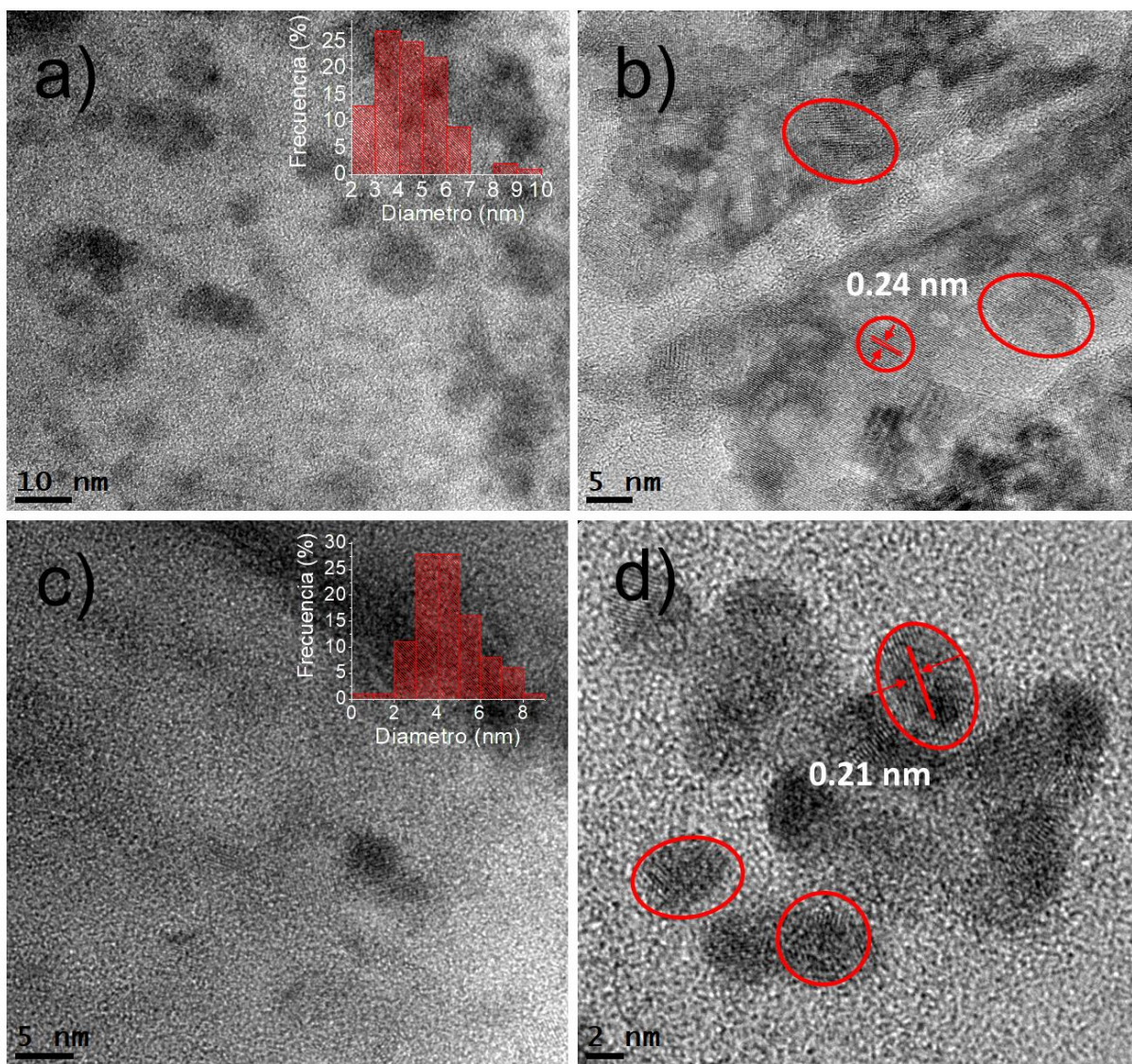


**Figura 12. Análisis por TEM de la muestra N-GQD-ST: a) Imagen de TEM y el grafico interior corresponde a la distribución de tamaño de las partículas, b) Imagen de HRTEM y c) el respectivo SAED. Análisis por TEM de la muestra de N-GQD T120: d) Imagen de TEM incluyendo la distribución de tamaño de las partículas, e) Imagen de HRTEM y f) el SAED respectivo.**

La morfología y la microestructura de los N-GQDs se analizaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM). La Figura 12a muestra la imagen de baja magnificación de los N-GQD-ST. Se observa exhiben una tendencia a la aglomeración debido posiblemente al proceso de secado. En la imagen TEM de alta resolución se observan nanocristales aislados con un tamaño de partícula pequeño que varía de 1.5 a 7.5 nm, con un tamaño promedio de 4.5 nm (de acuerdo con la distribución mostrado en la Figura 12a). En la imagen fue posible medir las distancias interplanares de 0.20, 0.21, 0.245 y 0.28 nm las cuales se pueden asociar con el plano (100) de la estructura FCC, tipo diamante, el plano (101) de la estructura hexagonal, tipo grafito, al parámetro de red “a” del grafito, e indexado como el plano (1120) de la estructura hexagonal tipo grafito, respectivamente (figura 12b). Esto sugiere que la ablación con láser de un blanco de grafito en DMF proporciona las condiciones apropiadas para que ocurra un reordenamiento atómico que da como resultado N-GQD con más de una estructura cristalina. El correspondiente análisis por difracción de electrones de área seleccionada (SAED) de la muestra presenta anillos de difracción típico de la difracción de nanocristales orientados aleatoriamente (Figura 12c). Los anillos de difracción se indexaron y la mayoría de ellos están asociados con la estructura gráfitica, pero algunos puntos de difracción también se relacionaron con la estructura tipo diamante de acuerdo con el JCPDS No. 751621 y 791467 respectivamente. Los resultados de TEM muestran que la ablación láser de un blanco de grafito en DMF dio como resultado N-GQD con estructura cristalina gráfitica y una pequeña fracción con estructura de tipo diamante. También no es posible descartar la presencia de carbono amorfo; sin embargo, las características dominantes corresponden a la estructura gráfitica. Las condiciones de no equilibrio para la nucleación y el crecimiento de nanoestructuras basadas en carbono por ablación / irradiación con láser son favorables para la síntesis de alótropos de carbono que no se sintetizan comúnmente bajo los métodos típicos[156]. En este caso, además de la síntesis de nanopartículas de tipo gráfitico, el proceso podría ser favorable para la evaporación de los átomos de carbono y su reestructuración en otros alótropos. Particularmente, según informes anteriores, el crecimiento de la estructura cristalina del diamante ocurre durante la etapa temprana del plasma en el lapso de tiempo de la presión máxima inducida por la onda de choque[156]. La figura 12d-f muestra el análisis TEM de la muestra T120. La imagen de baja resolución muestra partículas aglomeradas, mientras que la imagen de HRTEM revela que el tamaño de partícula permanece sin cambios significativos, por lo tanto, el tratamiento solvotérmico no induce ninguna agregación o crecimiento de partículas. (recuadro figura 12d). En la imagen de alta resolución se

midieron las distancias interplanares de 0.20 y 0.21 nm revelando la presencia del plano (100) y el plano (101) en la estructura de tipo grafitico. Además, no se indujo ningún cambio significativo en la microestructura después del tratamiento térmico ya que el SAED de la muestra T120 exhibe los puntos de difracción correspondientes a los planos (110), (104) y (002) de la estructura cristalina grafitica (figura 12f). Es importante mencionar que en la muestra sin tratamiento térmico, N-GQD-ST, el SAED no presentó anillo de difracción correspondiente al plano (002) y después del tratamiento térmico aparece. Esto sugiere que durante el proceso solvotermal hubo un reapilamiento de N-GQD dando lugar al crecimiento de ese plano. El análisis de la morfología y la estructura de las muestras T65 y T90 se muestran en la figura 13. Estos resultados concuerdan con trabajos previos de PLALM usando agua como medio líquido, donde los autores obtuvieron nanopartículas de carbono con un tamaño de partícula que osciló entre los 15 y 20 nm, con una estructura cristalina mixta que incluye una estructura tipo diamante (5-40%) y una estructura grafitica [156, 157].





**Figura 13. a) Imagen de TEM de la muestra T65 N-GQD. El recuadro corresponde a la distribución del tamaño del diámetro de la partícula. b) Imagen de HRTEM de la muestra T65 N-GQD. c) Imagen TEM de la muestra T90 N-GQD. El recuadro corresponde a la distribución del tamaño del diámetro de la partícula. d) Imagen HRTEM de la muestra T90 N-GQD.**

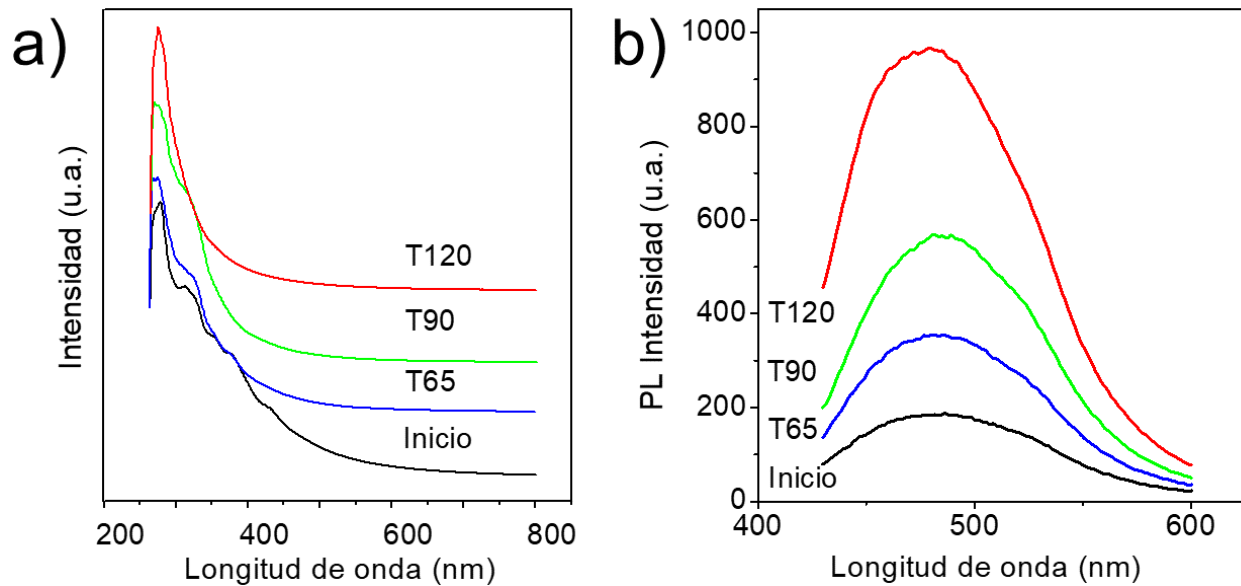
### **3.1.6 Estudio de las propiedades optoelectrónicas de los N-GQD.**

Los resultados durante los estudios estructurales de N-GQD por Raman y el análisis TEM demostraron la presencia de un núcleo gráfico a diferencia de un núcleo amorfo en los puntos de carbono. Además, la espectroscopía XPS y FTIR mostraron la composición y la manipulación de



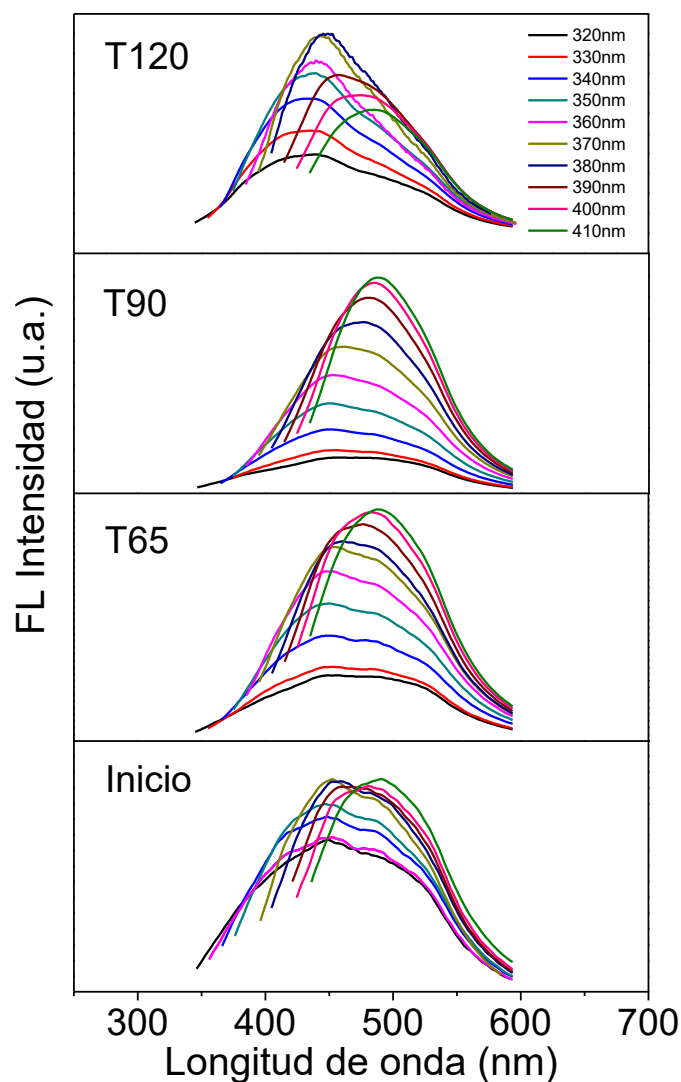
la química de superficie de los N-GQD en las funcionalidades de oxígeno y nitrógeno con el tratamiento térmico. El análisis por microscopía Raman también demostró un aumento en la estructura conjugada  $\pi$  después del tratamiento solvotérmico en DMF.

El efecto en las propiedades ópticas de la superficie funcionalizada de N-GQD se estudió mediante UV-Vis-NIR y espectroscopía de fotoluminiscencia. La Figura 14a presenta el espectro de absorción óptica de la muestra N-GQD-ST y presenta una absorción máxima a 278 nm, atribuida a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los dominios  $sp^2$  aromáticos en la estructura N-GQDs [40, 146, 158, 159]. Adicionalmente se observan cuatro bandas de absorción de menor intensidad a 328, 355, 377 y 428 nm que se atribuyen a las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  debido a la presencia de grupos oxigenados como C-O, epoxi y C = O en el borde de los N-GQD [150, 160]. Los resultados espectroscópicos de XPS, Raman y FTIR mostraron que el tratamiento solvotérmico de N-GQD en DMF indujo la reducción química de los grupos funcionales de oxígeno que restauran la estructura conjugada. Los espectros de absorción óptica contribuyen a la evidencia de que las muestras después del tratamiento solvotérmico a 65, 90 y 120 ° C presentan una disminución en los grupos funcionales a base de oxígeno, ya que se observa un cambio progresivo en la absorción óptica en función de la temperatura de tratamiento. Todas las muestras exhiben bandas de absorción asociadas a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ , sin embargo, el espectro de muestra T65, a diferencia del espectro N-GQD-ST, muestra tres bandas asociadas con las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$ . El espectro de muestra T90 solo se observa una banda de transición  $n \rightarrow \pi^*$  a 319 nm, pero cuando la temperatura de tratamiento alcanza 120 °C, el espectro de muestra T120 exhibe únicamente la banda de absorción asociada con la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  a 278 nm solamente. Estos resultados sugieren que el ajuste de la oxidación de la superficie y la modificación de la estructura de los N-GQD con el tratamiento solvotérmico da como resultado una estructura altamente conjugada que concuerda con los resultados de Raman donde la banda G es dominante [146, 150].



**Figura 14. Estudio de las propiedades ópticas de los N-GQD en función de la temperatura de tratamiento solvotérmico. a) Espectros de absorción UV-Vis de los N-GQD y b) Espectros de fluorescencia de N-GQD.**

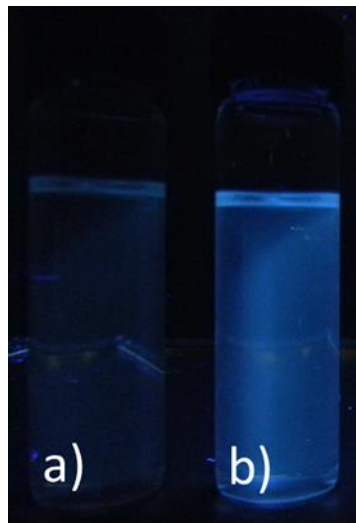
El análisis de fotoluminiscencia (PL) de la dispersión de N-GQDs se realizó obteniendo una serie de espectros bajo la excitación de un intervalo de longitud de onda desde 320 a 410 nm (figura 15) y se obtuvo una emisión de luz visible máxima a 486 nm bajo una longitud de onda de excitación de 410 nm.



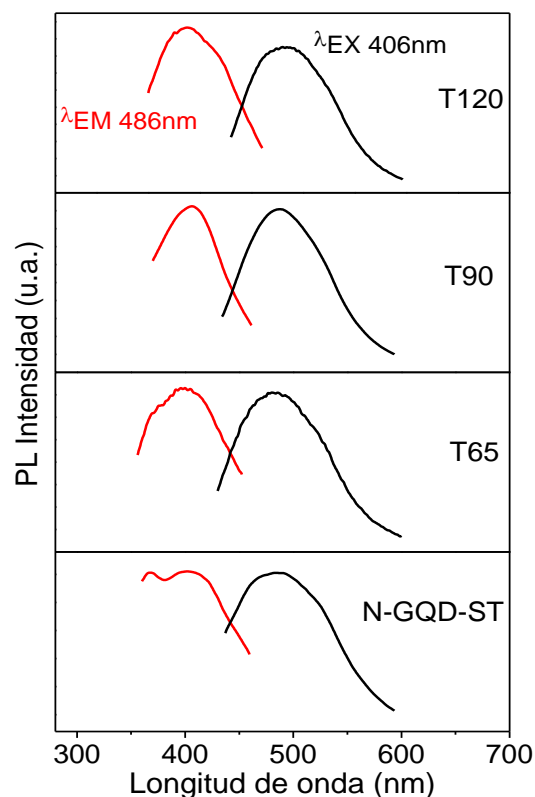
**Figura 15. Estudio de espectroscopia de fluorescencia de las muestras de N-GQD mediante la adquisición de espectros bajo la excitación de un intervalo de longitud de onda desde 320 a 410 nm**

La emisión de los N-GQD está relacionada con la relajación de los estados excitados debido a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  y las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  [34, 161]. Sin embargo, la muestra presenta una baja intensidad de PL que aumenta después del tratamiento solvotérmico en función de la temperatura, debido posiblemente a la reducción de los grupos funcionales de oxígeno (figura 15b). Este aumento fue corroborado mediante el cálculo del rendimiento cuántico PL (QY), que aumenta de 0.60% para la muestra preparada a 0.91, 1.74 y 4.05% para las muestras T65, T90 y T120

respectivamente. El incremento en el QY de los N-GQD fue observable a simple vista al colocar la muestra bajo la lámpara UV (figura 16), este cambio se produjo debido a la eliminación de los grupos funcionales de oxígeno de los bordes de N-GQD y la densidad de electrones enriquecida de la estructura  $\pi$  mediante la restauración de dominios conjugados que, a su vez, suprimen la recombinación no radiativa [34]. Estos resultados concuerdan con las asignaciones anteriores y muestran que la sintonización de la superficie oxigenada de N-GQDs modifica fuertemente la absorción óptica y la intensidad de PL[146, 150]. Además, los valores obtenidos para QY son comparables con otros trabajos anteriormente reportados [53, 159].

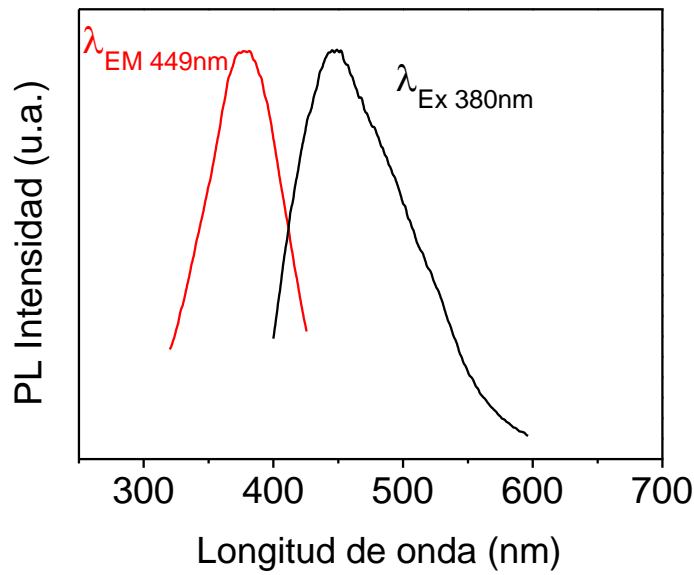


**Figura 16. Muestras de N-GQDs observada bajo la lampara UV a 365 nm a) muestra inicial y b) muestra T120 .**



**Figura 17. Espectros de excitación y emisión de N-GQD a 406 nm de longitud de onda de excitación.**

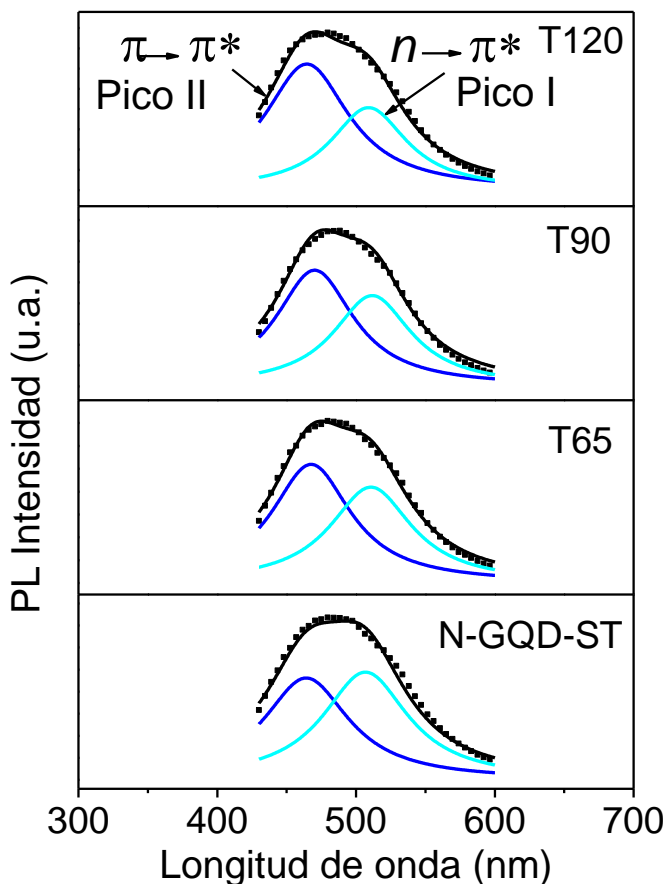
La caracterización adicional de PL mediante la adquisición de los espectros de excitación de las muestras (figura 17) reveló que la muestra preparada presenta dos picos de excitación a 368 nm y 406 nm, que se atribuyen a la estructura con regiones de gran cantidad de grupos funcionales de oxígeno y defectos, y regiones con una estructura  $\pi$  conjugada. Sin embargo, después del tratamiento solvotérmico, los espectros muestran solo un pico de excitación, debido a la eliminación de los grupos funcionales de oxígeno. La caracterización de la PL del resto de las muestras, sugieren que si bien se encontró la intensidad PL más alta para una longitud de onda de excitación de 406 nm, la excitación óptima para la muestra T120 y su longitud de onda de emisión se desplazan a 370 nm y 449 nm respectivamente (figura 18). Esto podría estar asociado con los grandes dominios de la estructura  $\pi$  en esa muestra, como se muestra en el espectro UV-Vis, cambiando la longitud de onda de excitación máxima a la región UV.



**Figura 18. Espectros de excitación y emisión de T120 N-GQD a 380 nm de longitud de onda de excitación.**

Para estudiar las combinaciones radiativas en las dispersiones de N-GQD se realizó un ajuste no lineal a los espectros de emisión de PL ( $\lambda_{ex} = 410$  nm) utilizando una función de Lorenziana (Figura 19). Los N-GQD poseen un núcleo y una superficie de grafeno con abundantes grupos funcionales. El PL está controlado por ambos; el núcleo gráfitico y las funcionalidades químicas circundantes. Según informes anteriores, los espectros de emisión de PL para materiales de grafeno se pueden deconvolucionar en dos picos; pico I, atribuido a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  originada a partir de los grupos funcionales de oxígeno y nitrógeno tales como carbonilo, amina y éteres [162], y el pico II asignado a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los dominios  $sp^2$  debido a  $C = C$  enlaces en la red de grafeno  $\pi$  conjugada [158, 163]. Los resultados muestran que el espectro de N-GQDs la contribución de ambas transiciones,  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$  es similar debido a la gran cantidad de grupos funcionales de oxígeno. Sin embargo, a medida que aumenta la temperatura del tratamiento solvotérmico, la intensidad del pico I disminuye con un aumento significativo en la intensidad del pico II, debido a la restauración de los dominios  $sp^2$  asociados con la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$ . El pico II es notablemente dominante en el espectro de muestra T120 y pero aún hay una contribución del pico I que indica la presencia de grupos funcionales restantes y defectos que causan  $n \rightarrow \pi^*$  combinaciones radiativas después del tratamiento solvotérmico. Esto también apoya el dopado con N en la estructura de grafeno de los N-GQD, debido a la presencia de DMF durante la síntesis de

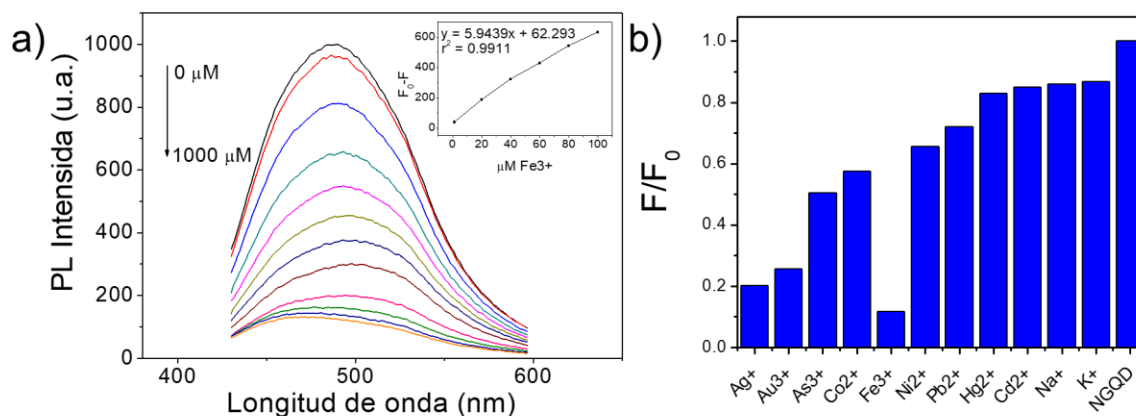
nanopartículas y la posterior adición de grupos amina durante la reducción de los grupos funcionales de oxígeno mediante un tratamiento solvotérmico que finalmente contribuye a la intensidad del pico II de PL.



**Figura 19. Deconvolución del espectro de fluorescencia de los N-GQD antes y después del tratamiento solvotérmico donde se muestran las contribuciones de las transiciones radiativas  $\pi \rightarrow \pi^*$  y  $n \rightarrow \pi^*$ .**

Los grupos funcionales de N-GQD pueden verse influenciados por los iones metálicos que sintonizan la intensidad PL de los N-GQD. Esta característica hace que los N-GQD sean adecuados como un sensor PL para iones metálicos. Según los resultados de la caracterización, la muestra T90 presenta características idóneas para su uso en la detección debido a los grupos funcionales de oxígeno remanentes que contribuyen a la solubilidad en agua y podrían interactuar con iones metálicos u otras moléculas a través de la interacción electrostática o interacciones tipo  $\pi$ . También la muestra T90 tiene un QY suficiente para ser detectada por el fluorómetro [164].

### 3.1.7 Estudio de los N-GQDs como sensores fluorescentes.



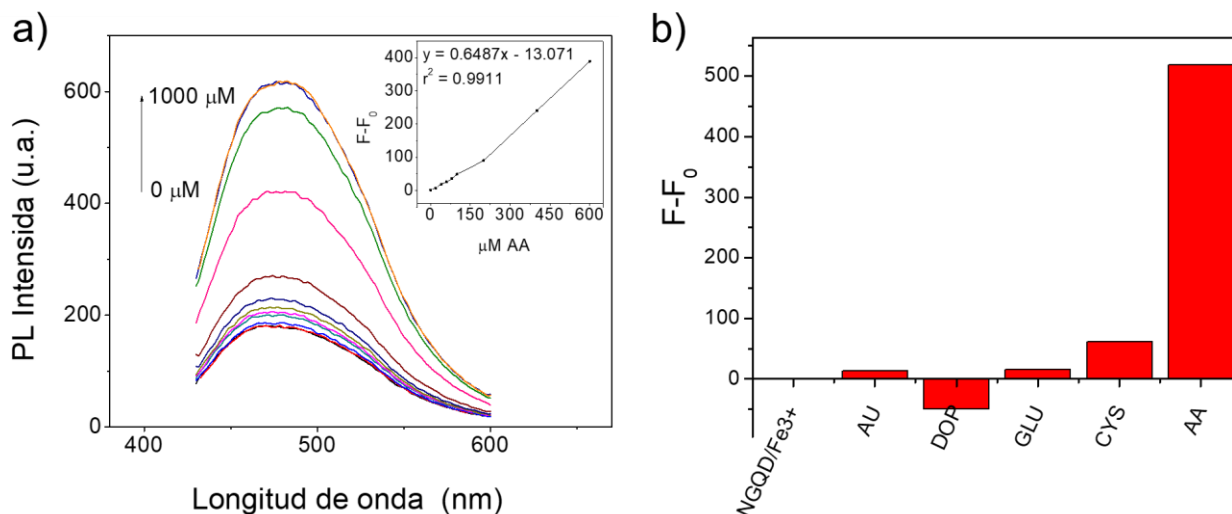
**Figura 20.** a) Espectros de fluorescencia de N-GQD en presencia de diferentes concentraciones de Fe<sup>3+</sup>. El recuadro muestra una relación lineal entre la intensidad de fluorescencia de N-GQD y la concentración de Fe<sup>3+</sup>; b) Selectividad de detección de Fe<sup>3+</sup> en presencia de Fe<sup>3+</sup> y otros iones.

Los N-GQD muestran una fuerte intensidad de PL bajo la excitación de una longitud de onda de 410 nm. Para preparar un detector de encendido, como primera etapa la intensidad PL del sistema N-GQD debe ser apagada. El ion de Fe<sup>3+</sup> es un oligoelemento esencial que juega un papel importante en los procesos químicos y biológicos, las fluctuaciones de del Fe<sup>3+</sup> son indicativos de enfermedades como la anemia, la disminución de la inteligencia, la artritis, la insuficiencia cardíaca, la diabetes y el cáncer[165, 166] . Los ensayos de detección actuales que incluyen voltamperometría[167], espectrofotometría [168], espectrometría de absorción atómica [168], requieren instrumentación sofisticada y tediosos procedimientos de preparación de muestras. En presencia de Fe<sup>3+</sup>, la PL de N-GQDs se extingue significativamente a través del proceso de transferencia de electrones que implica la transferencia parcial de un electrón en el estado excitado al orbital *d* de Fe<sup>3+</sup> [36, 164]. Para que ocurra este proceso, los iones Fe<sup>3+</sup> deben de estar cerca de la superficie de los N-GQD y esto se propicia a través de la formación de complejos entre los iones Fe<sup>3+</sup> y los grupos hidroxilo fenólicos[36]. La Figura 20 muestra los espectros PL de la dispersión de N-GQD durante los experimentos de detección de Fe<sup>3+</sup> como analito. La concentración molar de Fe<sup>3+</sup> varió de 1 a 1000 μM, mientras que la intensidad de fluorescencia de los N-GQD



disminuyó gradualmente. La figura 20a muestra la dependencia de PL respecto a la concentración de iones  $\text{Fe}^{3+}$  en términos de  $F_0-F$ ; donde  $F_0$  es la intensidad máxima de PL de la dispersión de N-GQD y  $F$  es la intensidad de PL medida después de cada adición de solución de  $\text{Fe}^{3+}$ . El delta de la intensidad PL ( $F_0 - F$ ) de los N-GQD muestra una buena relación lineal con la concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $[C]$ ) en el rango 1–100  $\mu\text{M}$ , por encima de 100  $\mu\text{M}$  la relación pierde linealidad (recuadro en la figura 6a). El cálculo del límite de detección (LOD) se realizó a partir del ajuste lineal de los datos, lo que resultó en  $F_0 - F = 5.94 [C] + 62.29$ , con un coeficiente de correlación de 0.991. Bajo esta condición, el LOD era 5.52 nM basado en  $3 \sigma / k$ ; donde  $\sigma$  la desviación estándar de la medición en blanco con  $n = 5$  corresponde a la desviación estándar obtenida de cinco mediciones y  $k$  es la pendiente entre la el delta de la intensidad de fluorescencia versus la concentración. El valor de LOD resultante es comparable a los valores informados en la mayoría de los trabajos anteriores para la detección de  $\text{Fe}^{3+}$  [36, 64, 159, 169]. Los resultados indican las excelentes propiedades de detección de N-GQD en la detección de trazas de  $\text{Fe}^{3+}$ . La intensidad de PL disminuyó un 88.2% usando una concentración de  $\text{Fe}^{3+}$  de 1000  $\mu\text{M}$ , por lo tanto, esta fue la concentración óptima para experimentos adicionales.

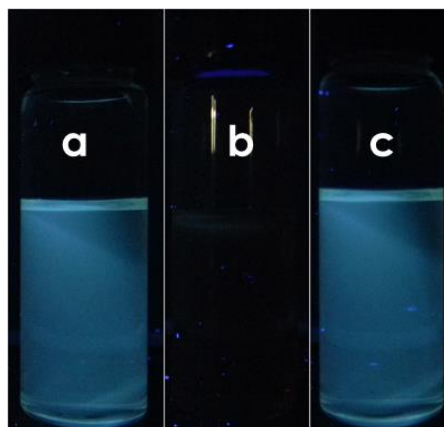
La selectividad del sensor fluorescente para  $\text{Fe}^{3+}$  se estudió utilizando la intensidad de fluorescencia relativa ( $F / F_0$ ) de N-GQD en presencia de otros iones metálicos como  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  y Iones de  $\text{Ni}^{2+}$  (figura 20b). La presencia de cada ion metálico influyó en la intensidad de PL; sin embargo, el  $\text{Fe}^{3+}$  mostró el efecto más notable de inhibición de la intensidad PL relativa de los N-GQD. Este resultado indica que los N-GQD como sensor de PL tipo ON-OFF presenta una alta selectividad y sensibilidad para la detección de  $\text{Fe}^{3+}$ .



**Figura 21. a) Espectros de fluorescencia del sistema N-GQDs/Fe<sup>3+</sup> en presencia de diferentes concentraciones de AA. El recuadro muestra la relación lineal entre la intensidad de fluorescencia de N-GQDs / Fe<sup>3+</sup> y la concentración de AA, (b) Estudio de la selectividad de la detección de AA basada en la intensidad de fluorescencia relativa de N-GQDs / Fe<sup>3+</sup> en ausencia y presencia de otras sustancias.**

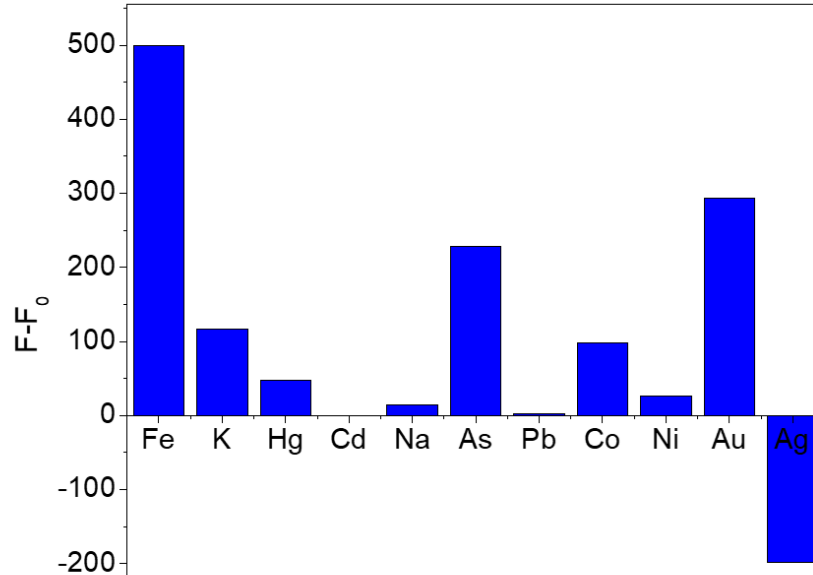
El sistema N-GQDs / Fe<sup>3+</sup> se utilizó como sensor de "encendido" (OFF-ON) para la detección de AA. El mecanismo está relacionado con la reacción redox entre Fe<sup>3+</sup> y AA. El AA reduce el ion Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, rompiendo la interacción electrostática con los N-GQDs, de tal manera que entre el Fe<sup>2+</sup> y los N-GQDs no se produce transferencia de electrones y la intensidad de fluorescencia de N-GQDs permanece sin cambios. Según los resultados de la recuperación de PL del sistema N-GQDs / Fe<sup>3+</sup>, se puede detectar AA de forma sensible y selectiva (figura 21a). La intensidad PL de los N-GQD se recupera gradualmente después de la adición de AA. El cálculo de LOD se realizó a partir del ajuste lineal de la intensidad PL de N-GQDs / Fe<sup>3+</sup> contra la concentración de AA (1 a 1000 μM; recuadro de la figura 7a). Sin embargo, se obtuvo un mejor coeficiente de correlación (0.991) en la concentración, rango de 1 a 600 μM. La relación lineal se describe de la siguiente manera  $F-F_0 = 0.649 [C] - 13.07$ , donde F y F<sub>0</sub> representan la intensidad PL en presencia y ausencia de AA respectivamente, [C] es la concentración de AA. La intensidad de PL alcanza un máximo (66.6%) a 800 μM de AA. El LOD fue de 30.96 nM (con n = 5) y es consistente con los resultados presentados en informes anteriores de sensores de fluorescencia [38, 43, 83]. La

determinación de AA por fluorescencia ofrece una forma rápida y fácil en comparación con otros métodos. Este resultado muestra el uso de N-GQDs /  $\text{Fe}^{3+}$  como detector de encendido para AA y el mecanismo de fotoluminiscencia "encendido-apagado-encendido" (ON-OFF-ON) para los N-GQD es altamente específico para los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y AA (figura 22).



**Figura 22. a) Muestra N-GQD encendida en ausencia de analitos, b) Muestra N-GQD apagada en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$  y c) Muestra encendida de N-GQD/ $\text{Fe}^{3+}$  en presencia de AA.**

Se estudió la selectividad del sensor sobre otras biomoléculas como L-cisteína (CYS), ácido úrico (UA), glucosa (GLU) y dopamina (DOP). La Figura 21b muestra el pobre efecto de las biomoléculas en PL del sistema N-GQDs /  $\text{Fe}^{3+}$ . Este resultado sugiere que este sistema es adaptable para el análisis de muestras biológicas. Además, se confirmó la selectividad del sistema AA / N-GQDs /  $\text{Fe}^{3+}$  probando la detección de AA por otros sistemas N-GQDs / iones metálicos. En ese sentido, el cambio en el PL se evaluó en términos del delta de luminiscencia, es decir, la diferencia matemática entre la intensidad máxima de PL de AA / N-GQDs / ion metálico y la emisión máxima de PL de N-GQDs / sistema de ion metálico, encontrando que debido al gran efecto de transferencia de electrones entre N-GQDs /  $\text{Fe}^{3+}$ , la reacción redox con AA es más eficiente para  $\text{Fe}^{3+}$  (figura 23).

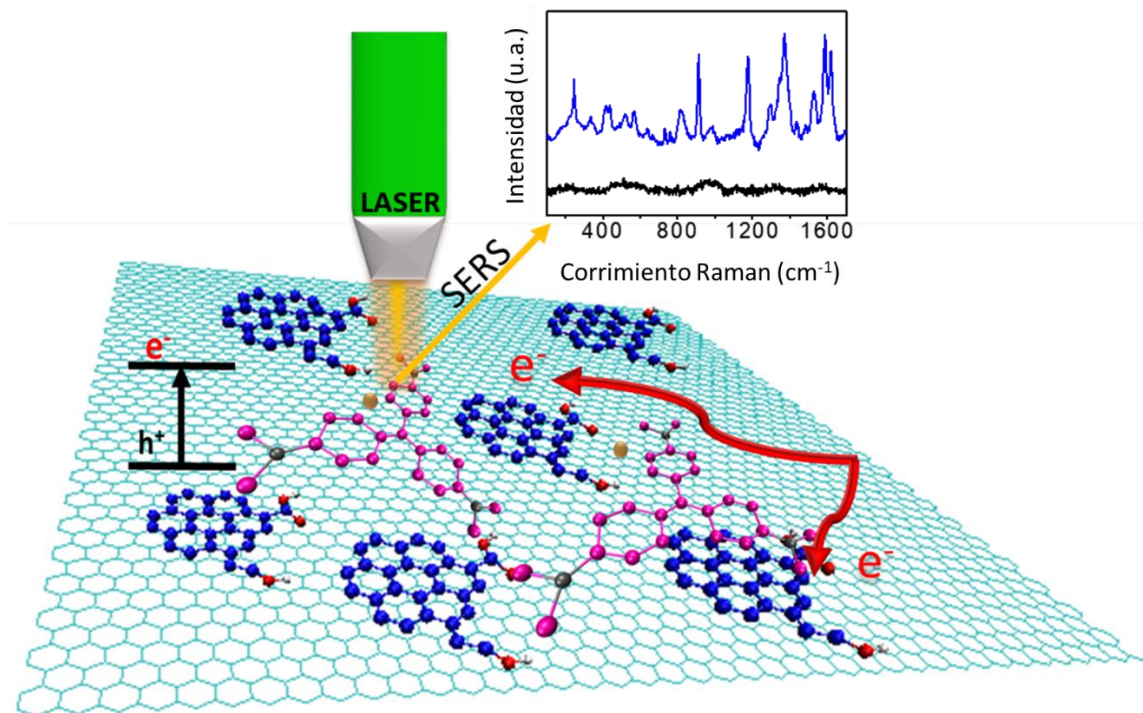


**Figura 23. a) Selectividad del sistema N - GQD / Fe<sup>3+</sup> en la detección de AA y otros sistemas basados en iones metálicos.**

Se prepararon con éxito GQD coloidales dopados con N, logrando ajustar mediante el método de síntesis el grado de oxidación superficial. La síntesis por PLALM permitió la alta producción de una dispersión coloidal estable de N-GQD. El posterior tratamiento solvotérmico en DMF redujo los grupos funcionales de oxígeno, aumentó el contenido de nitrógeno en N-GQD y restauró la estructura  $\pi$  conjugada. Las propiedades ópticas de los N-GQD se incrementaron dramáticamente, exhibiendo una excelente intensidad de fotoluminiscencia alcanzando un QY de 4.05% después del tratamiento solvotérmico a 120 °C. Estos N-GQD presentan un funcionamiento selectivo y sensible de fotoluminiscencia “encendido-apagado-encendido” para detectar la presencia de AA en solución acuosa. La inhibición de la fluorescencia de N-GQD (apagar) se produjo en presencia de Fe<sup>3+</sup>, pero con la adición de AA se recuperó la fluorescencia (encender). Este método con alta sensibilidad, selectividad, bajo costo y detección óptica visible puede encontrar amplias aplicaciones en la detección de AA en soluciones acuosas. Estos resultados serán beneficiosos para un mayor desarrollo de nuevos nanosensores basados en puntos cuánticos de grafeno de una manera rentable, eficiente y sencilla.

### 3.2 Películas híbridas de óxido de grafeno reducido y puntos cuánticos de grafeno dopado con N como plataforma libre de metales para SERS.

En el siguiente apartado se presentan los resultados y discusiones obtenidos a partir del estudio de las propiedades de películas delgadas híbridas basadas en óxido de grafeno reducido y QD de carbono dopados con nitrógeno obtenidas por dos métodos diferentes, así como su posible aplicación SERS, el resumen gráfico del trabajo de investigación se muestra a continuación:



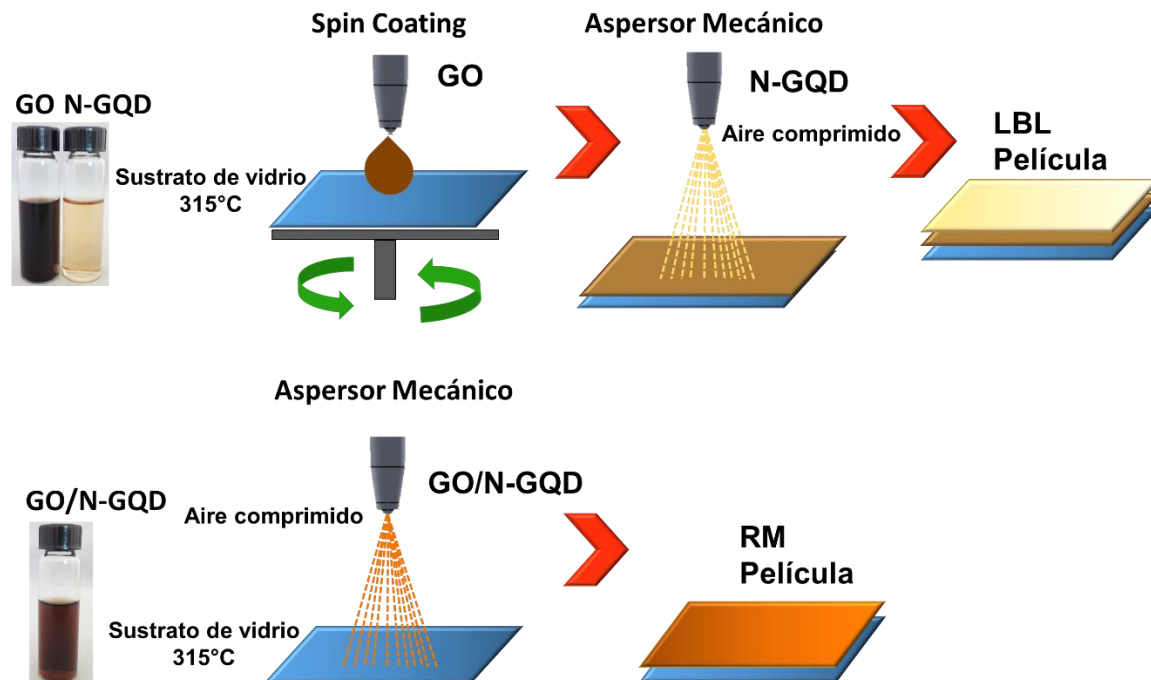
**Figura 24. Representación gráfica de la estructura de películas híbridas de RGO y N-GQDs y su aplicación en la detección de biomoléculas por SERS**

### 3.2.1 Propiedades ópticas y preparación de películas híbridas de carbono.

Se prepararon películas híbridas de carbono de N-GQD / RGO utilizando dispersiones de N-GQD y óxido de grafeno (GO) (figura 23) a través de dos métodos para lograr una configuración de ensamblaje diferente (figura 24). Los procesos de preparación de películas han sido reportados para el procesamiento de nanomateriales, sin embargo, poco se conoce sobre el efecto que tiene la distribución a nanoescala de los nanocarbones sobre las propiedades fisicoquímicas de las películas. La dispersión de GO fue redispersada en etanol para lograr la miscibilidad adecuada al mezclarla con los N-GQD suspendidos en DMF, para la fabricación de las películas con una distribución homogénea de los materiales nanoestructurados (RM). Como se puede observar en la figura 23, la dispersión resultante no muestra segregación de fases, solo cambio en la coloración debido a la alta concentración de GO. Mientras que para las películas con una distribución de capa por capa (LBL) la dispersión de GO utilizada se mantuvo en agua. Ambos procesos dan como resultado películas estables y uniformes con buena adhesión a los sustratos.

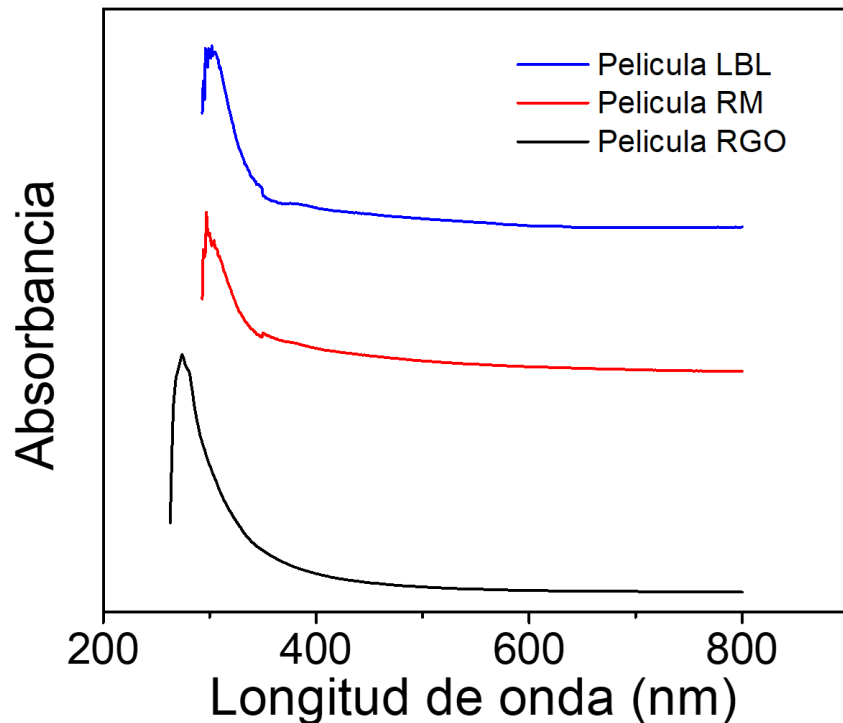


**Figura 23. Dispersiones coloidales de nanocarbones utilizadas para la preparación de las películas híbridas.**



**Figura 24. Esquema de preparación de películas híbridas mediante las técnicas de a) ensamblaje capa por capa y b) ensamblaje aleatorio de películas híbridas N-GQD / RGO.**

Se estudiaron las propiedades ópticas de las películas híbridas y los espectros de absorción UV-Vis se muestran en la figura 25. Las películas estudiadas de RGO y las películas híbridas N-GQD / RGO exhiben un solo pico de absorción, atribuido a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  en la estructura conjugada de RGO. Sin embargo la película preparada solo con RGO presenta el máximo de absorción a 230 nm, dicha posición se puede atribuir a la presencia de una mayor cantidad de grupos funcionales de oxígeno, y el espectro es muy similar al GO sin reducir. Para las películas híbridas la posición de la banda a 230 nm cambia a  $\approx 270$  nm, indicando que la red hexagonal de GO está parcialmente reconstituida [170], esto aunado a la presencia de grupos nitrogenados dentro de la estructura, lo que indica que los N-GQDs poseen estructuras altamente conjugadas como la del grafito [171, 172].



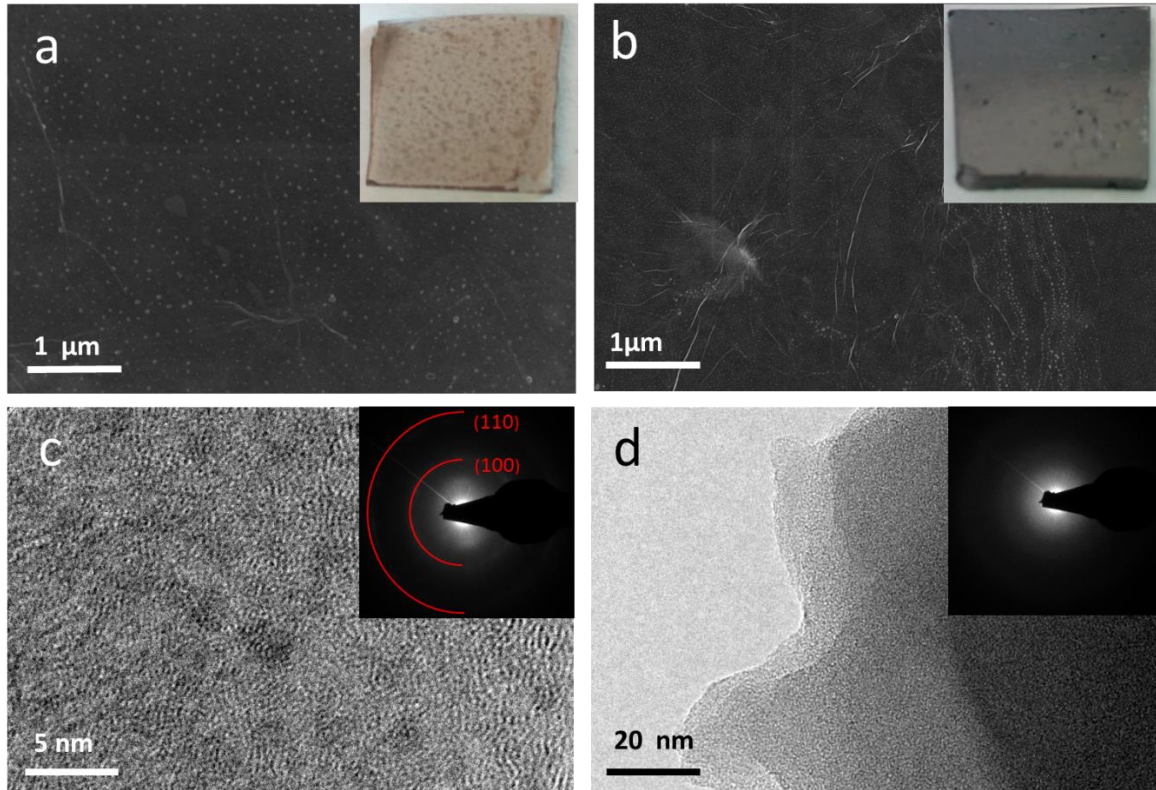
**Figura 25. Espectros de adsorción UV-Vis de la película de RGO y las películas híbridas.**

### **3.2.2 Análisis microestructural y morfológico de las películas híbridas de carbono.**

Se estudio la morfología de las películas híbridas de N-GQDs/RGO mediante SEM y las imágenes respectivas se muestran en las figuras 26. La morfología de la superficie presenta claras diferencias, asociadas al método de preparación. Se analizó además la película de RGO como control. Se puede observar la morfología laminar donde las hojuelas se encuentran corrugadas y la superficie libre de partículas (Figura 27a). Mientras que la morfología de la vista superior de la película RM N-GQDs/RGO se observa sin defectos y muy regular (Figura 27b), a mayor magnificación se logró observar la presencia de abundantes aglomerados de partículas nanométricas en la superficie de las capas RGO, los insertos en las imágenes muestran las fotografías digitales de las películas respectivamente, se puede observar claramente que la película LBL es translúcida bajo luz visible, mientras que la película RM es de un color gris brillante, semejante al grafito, en los materiales translucidos la luz o las irradiaciones viajan sufriendo algunas dispersiones, la opacidad presentada por la película RM pudiera deberse a la organización de los N-GQDs entre las láminas de GO creando un efecto de estructura laminar del grafito donde la luz interacciona con las diferentes estructuras dentro de la película a medida que viaja por su interior, y por esta razón la luz termina dispersándose creando el efecto de reflexión, dado que los

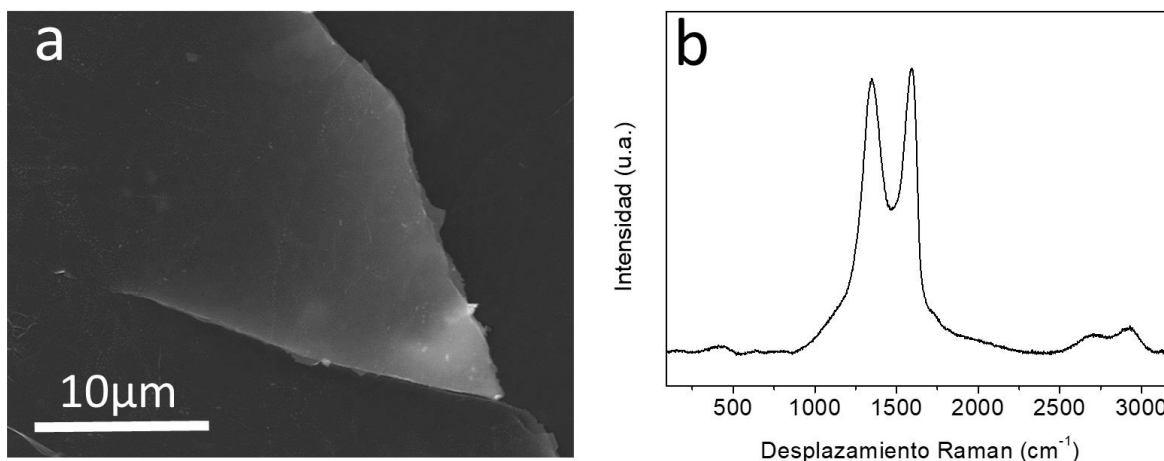


materiales con los que se fabricaron ambas películas son los mismos, las diferencias en sus propiedades físicas son atribuidas a la técnica de preparación de la película.



**Figura 26. Estudio por microsocopia electrónica de barrido de las películas híbridas a) LBL y b) RM. Los insertos en las imágenes muestran las fotografías digitales de las películas respectivamente. Estudio por microscopia electrónica de transmisión de las películas híbridas; c) LBL y d) RM. Los insertos en las imágenes corresponden al patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) para cada una.**

La morfología de la superficie de las películas híbridas N-GQD / RGO ensambladas por LBL exhibe una gran homogeneidad, y la presencia en la superficie de partículas de N-GQD debido a la técnica de preparación.



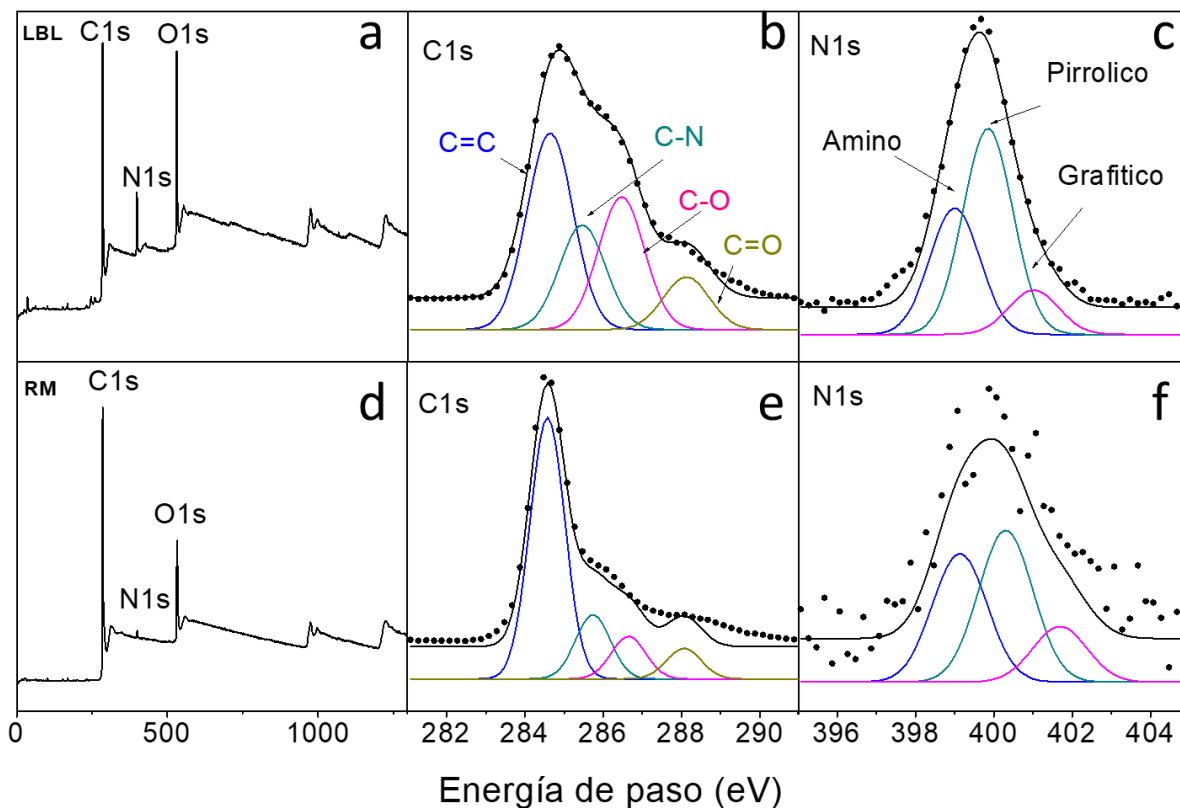
**Figura 27. a) Imagen de SEM de óxido de grafeno, b) Espectros Raman de óxido de grafeno reducido.**

Para complementar los estudios de morfología, las películas N-GQD/RGO fueron analizadas por TEM y se adquirieron imágenes de HRTEM y el respectivo SAED (figura 26c y 26d). Las películas se desprendieron del vidrio y se colocaron en isopropanol para dispersarse en ultrasonido (5 min) de esa dispersión se tomó una muestra que se analizó por TEM. La película híbrida LBL presento una estructura cristalina que corresponde a las partículas de N-GQD en la superficie, además, la estructura cristalina se confirmó mediante análisis SAED (recuadro 26c) donde es posible observar la presencia de puntos de difracción que forman anillos típicos para partículas cristalinas que corresponden al plano (100) y (110) de la estructura gráfica. En contraste en la película RM, no presenta evidencia de la presencia de los N-GQD y se observa tanto en las imágenes de campo claro como en el análisis de SAED (recuadro 26d) la naturaleza amorfa, esto sugiere que los N-GQD quedaron alojados entre las láminas de GO y no sobre las láminas, por lo cual no fue posible observarlos. Se midió el grosor de las películas híbridas N-GQDs / RGO y resultó en 406 nm y 247 nm para LBL y RM, respectivamente.

### **3.2.3 Estudio de la estructura química y el ambiente químico de las películas híbridas N-GQDs/RGO por XPS .**

En el análisis de la microestructura química de las películas híbridas N-GQDs/RGO el espectro de baja resolución para las películas híbridas LBL y RM reveló que la composición elemental consiste

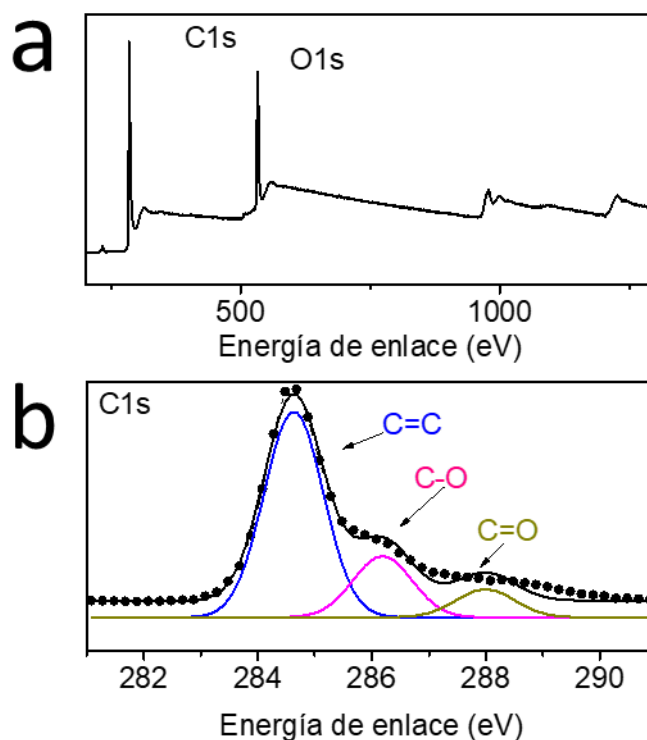
en C, O y N para ambos casos (figura 28a y 28d), dicha composición difiere de la de la película RGO (figura 29) en donde el contenido es principalmente C y O. El resultado del ajuste no lineal de los espectros de alta resolución de C 1s se muestra en la figura 4. El ajuste para el espectro C1s para las muestras analizadas dio como resultado cuatro picos asociados con especies C = C (284.6 eV), C-N (285.5 eV), C-O (286.5 eV) y C = O (288.2 eV) [173].



**Figura 28. Estudio de la composición y estructura química de las películas N-GQD/RGO por XPS. Espectros adquiridos para la película híbrida LBL a) espectro de baja resolución, b) Ajuste no-lineal del espectro C1s y c) el ajuste no-lineal del respectivo espectro N1s. Espectros adquiridos para la película híbrida RM d) espectro de baja resolución, e) ajuste no lineal del espectro C1s y f) el ajuste no lineal del espectro N1s.**

Los resultados muestran que a pesar de que la temperatura de deposición excede la reducción térmica de GO (280 ° C)[174], la película preparada por LBL muestra un mayor número de especies oxigenadas (tabla 2), es posible debido a que los grupos oxigenados perdidos por el RGO en la primera capa reaccionen con los bordes de los puntos cuánticos durante la deposición de la segunda capa, ya que los bordes de los puntos cuánticos son altamente reactivos. La incorporación

de N, también fue influenciada por el método de deposición, el porcentaje de especies C-N es mayor para la película LBL (23%) en comparación con la de la película RM (17%). Aunque no es muy claro cómo ocurre la incorporación de N a la estructura durante la preparación de la película.



**Figura 29. a) Análisis de XPS de baja la película de RGO, b) resultado de la deconvolución del espectro C1s de XPS de la película de RGO en DMF.**

Por los resultados presentados en el capítulo anterior, entendemos que la DMF tiende a reaccionar con las nanoestructuras de carbono oxigenadas a temperaturas relativamente bajas, (Figura 10). Sin embargo, esa reacción va acompañada de una disminución en el contenido de oxígeno, mientras que en este caso, se observa alta contribución de los grupos funcionales tanto oxigenados como a base de nitrógeno, dichos grupos también están presentes en los N-GQDs, esto se debe a que durante la mezcla de la dispersión de GO con los N-GQD y la exposición a temperatura de 315°C, los átomos de nitrógeno presentes en los N-GQDs pudieron reaccionar o ser sustituidos por los grupos oxigenados de la dispersión de GO. Al analizar el tipo de dopaje N, los espectros

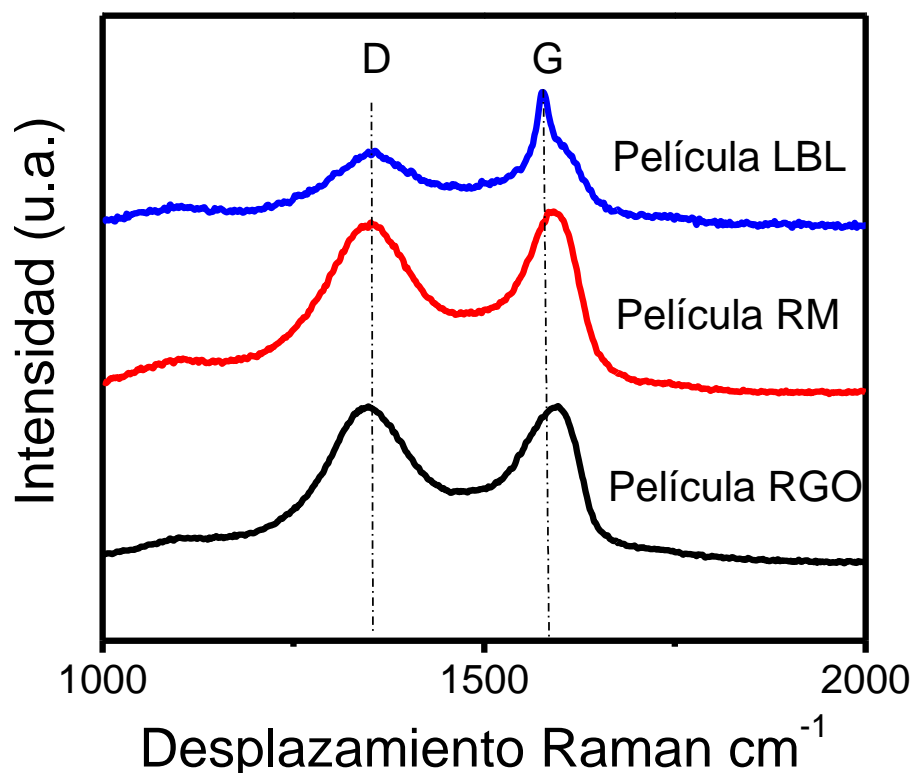
del núcleo N 1s muestran tres picos, asociados con el tipo amino, pirrónico y grafitico que están presentes en la estructura química de ambas películas [155] (figura 4c y 4e) e inicialmente presente en la estructura N-GQD (figura 2S.) [153, 156]. Sin embargo, la contribución de tipo pirrónico es mayor para la película híbrida LBL con 55%, mientras que la película híbrida RM presentó 45% (tabla 2). La diferencia podría atribuirse a que ocurre un dopaje adicional de N de RGO durante la reducción térmica de GO y la reacción con de DMF.

**Tabla 2. Composición porcentual de C1s y N1s.**

Muestra	Composición porcentual						
	C1s Relación atómico %				N1s Relación atómico %		
	C=C	C-N	C-O	C=O	Amino	Pirrónica	Grafitica
LBL	39	23	27	11	33	54	11
RM	64	17	11	7	38	45	16
RGO	70	/	22	8	/	/	/

### 3.2.4 Análisis de la estructura de las películas híbridas N-GQD/RGO por espectroscopia Raman.

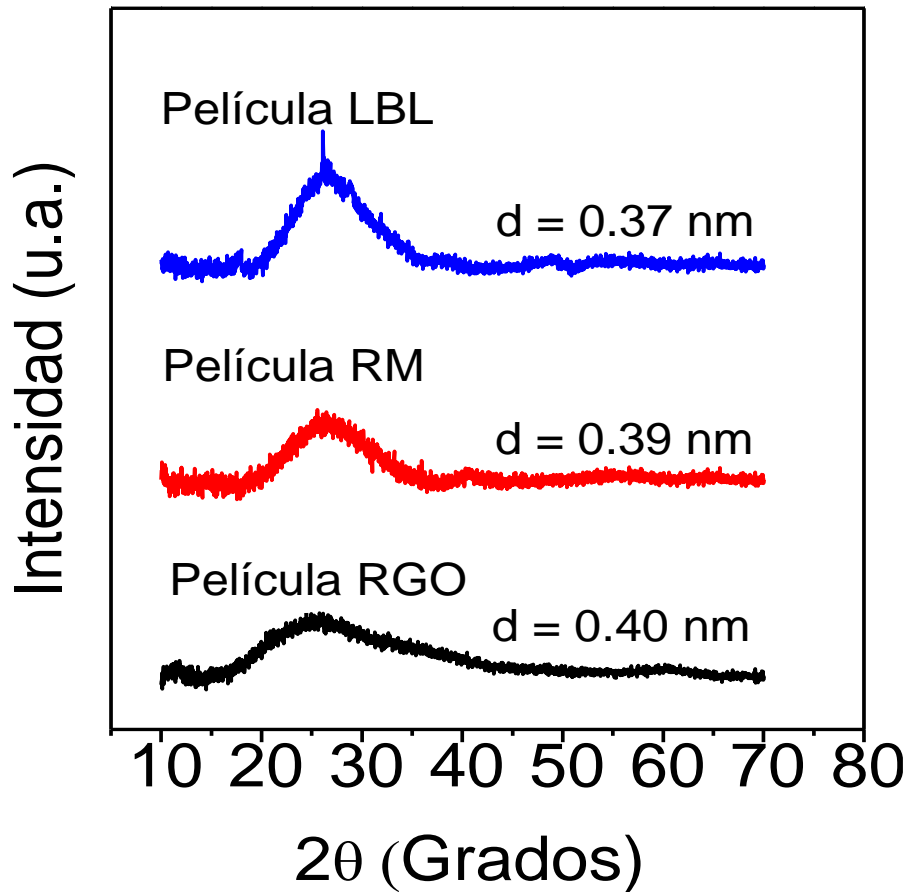
Se llevó a cabo caracterización microestructural adicional de las películas híbridas N-GQD / RGO mediante espectroscopía Raman y los espectros se muestran en la figura 30. Los espectros exhiben la banda característica G a  $1590\text{ cm}^{-1}$ , típica en los materiales de grafeno atribuidos a los dominios  $sp^2$ . Los defectos estructurales están asociados con la presencia de banda D a  $1348\text{ cm}^{-1}$  atribuida a los dominios  $sp^3$  en los bordes de grafeno y vacancias. Las relaciones de intensidad de las bandas D y G ( $I_D / I_G$ ) para la película de RGO, LBL y RM son 0.99, 0.81 y 0.98 respectivamente[175]. El valor de la relación más alta sugiere una estructura más desordenada en la película híbrida N-GQD / RGO, para el LBL, la relación  $I_D / I_G$  disminuye debido a la gran cantidad de N-GQD en la superficie, que son altamente cristalinos y aumentaron la contribución de los dominios  $sp^2$ . Estos resultados muestran que el método de depósito influye en la microestructura de la película híbrida N-GQD / RGO.



**Figura 30. Espectro de Raman de las películas híbridas de N-GQDs/RGO y la película de RGO como control.**

### 3.2.5 Análisis estructural por difracción de rayos X.

En la figura 31 muestra el patrón XRD. Las señales a 25.5 °, 26.1 °, 26.5 ° asociadas con la estructura gráfica, corresponden a la distancia interplanar  $d$  de 0.40 nm, 0.39 nm y 0.38 nm, respectivamente. Las películas híbridas N-GQDs / RGO presentan una estructura cristalina acorde a su distancia interplanar, la cual es mayor que la distancia del plano basal del grafito en bulto (0.335 nm). El aumento en el espacio RGO  $d$  podría atribuirse a las capas expandidas después de la eliminación de los grupos funcionales de oxígeno durante la reducción térmica. La separación  $d$  de 0.38 nm en las películas híbridas LBL ligeramente más pequeñas que la película híbrida RM se puede atribuir al apilamiento de las capas  $\pi$ - $\pi$  y los posibles enlaces covalentes entre RGO y N-GQD debido a la alta cristalinidad de los N-GQD[176]. En contraste la película de RGO presenta una distancia más grande asociada a la presencia de grupos funcionales de oxígeno que incrementan la separación entre las láminas y a la menor cantidad de dominios  $sp^2$ , según los resultados por Raman, que se encuentran disponibles para las interacciones electrostáticas  $\pi$ - $\pi$ .

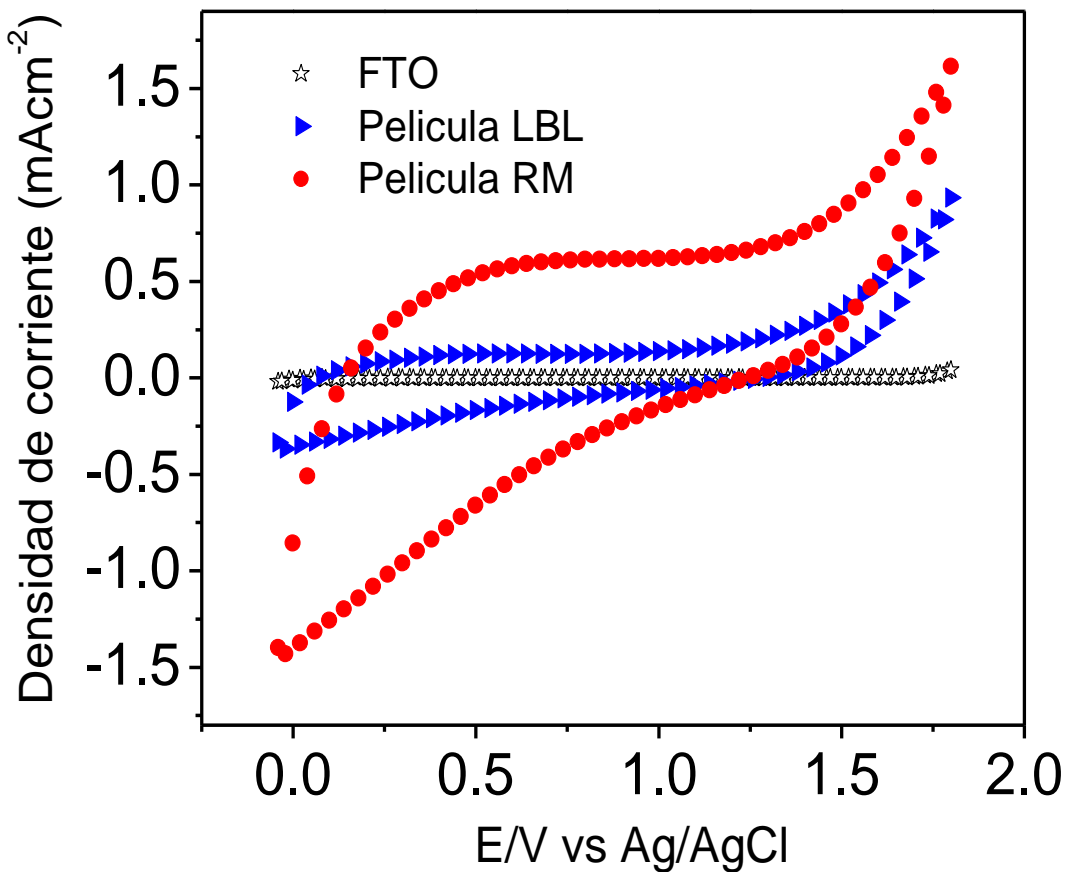


**Figura 31. Patrón de XRD de las películas basadas en N-GQDs/RGO.**

### 3.2.6 Caracterización eléctrica y electroquímica.

Se estudiaron las propiedades electroquímicas de las películas híbridas N-GQD / RGO (figura 32) y se compararon con el vidrio conductor donde fueron depositadas (FTO). La voltamperometría cíclica se llevó a cabo utilizando un potenciostato y una celda de tres electrodos. Las películas híbridas N-GQD / RGO presentan una densidad de corriente más alta que la del electro FTO sin modificar. La presencia de defectos en la estructura del grafeno generalmente se considera perjudicial para el grafeno, con efectos negativos, en particular, en sus propiedades mecánicas y electrónicas. No obstante la presencia de bordes y defectos en materiales de carbono mejoran significativamente las propiedades catalíticas y electroquímicas del material, lo que resulta en un aumento de las tasas de transferencia de electrones así como comportamientos capacitivos mejorados[177]. En la gráfica de VC de la película RM, podemos observar una mayor reactividad en el medio, así como una mayor capacitancia. Se observa que la ventana de potencial donde el

electrolito es estable se reduce, iniciando la evolución del medio a un sobrepotencial de 1.20 V, incrementando la densidad de corriente hasta 1.70 mAcm<sup>-2</sup>, también es posible observar la descomposición del electrolito en el sentido anódico del voltograma en 1.09 V con un valor de densidad de corriente de -1.46 mAcm<sup>-2</sup>. La capacitancia observada para la película RM fue de 9.24 mFcm<sup>-2</sup>, dichos resultado difieren de los observados en la película LBL en donde se ve que la reactividad hacia el medio es menor y la capacitancia fue de 2.64 mFcm<sup>-2</sup>.



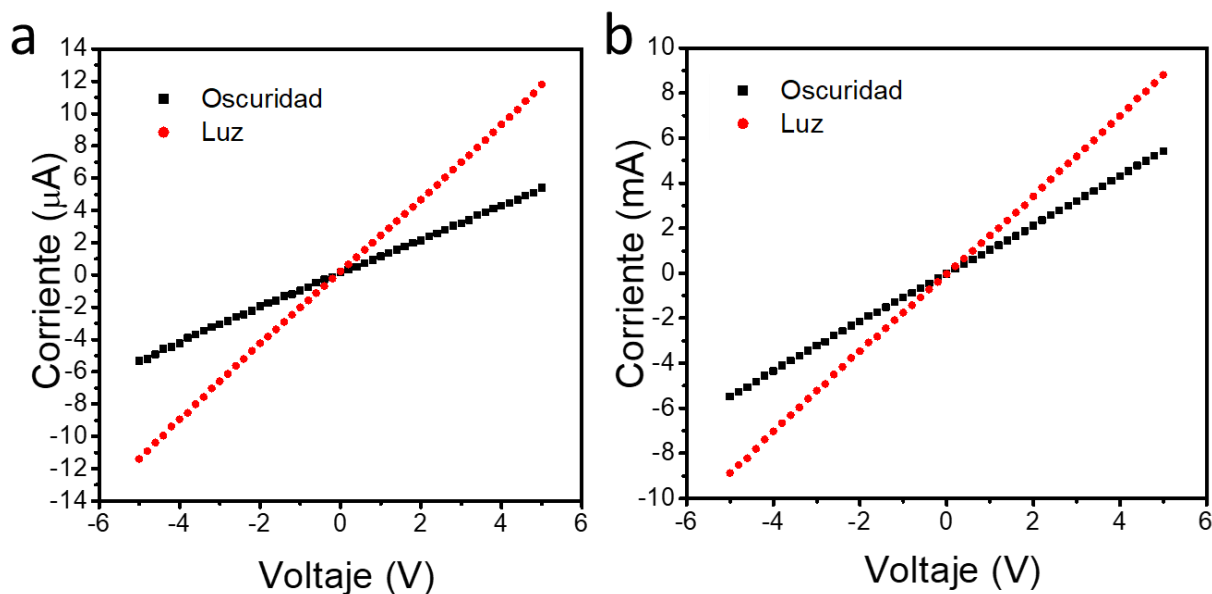
**Figura 32. Voltamperometría cíclica de las películas basadas en N-GQDs/RGO en KCl 0.1M.**

La ventana de potencial donde el electrolito es estable usando el electrodo de trabajo LBL fue mayor de 064 V a 1.20 V observándose una corriente anódica de -0.35 mAcm<sup>-2</sup> y el valor de la densidad de corriente anódica fue de 0.94 mAcm<sup>-2</sup>. La diferencia obtenida en la reactividad así como en la capacitancia de las películas, concuerdan las características estructurales y química de la superficie observada en los resultados obtenidos en la caracterización. La película RM presento una estructura amorfa con más defectos y grupos funcionales oxigenados, los cuales favorecen la



interacción y adsorción de especies en la superficie, mientras que la película LBL cuenta con una estructura cristalina por la capa de N-GQDs en la superficie que limita las interacciones electrostáticas con el medio, disminuyendo su capacidad electrocatalítica.

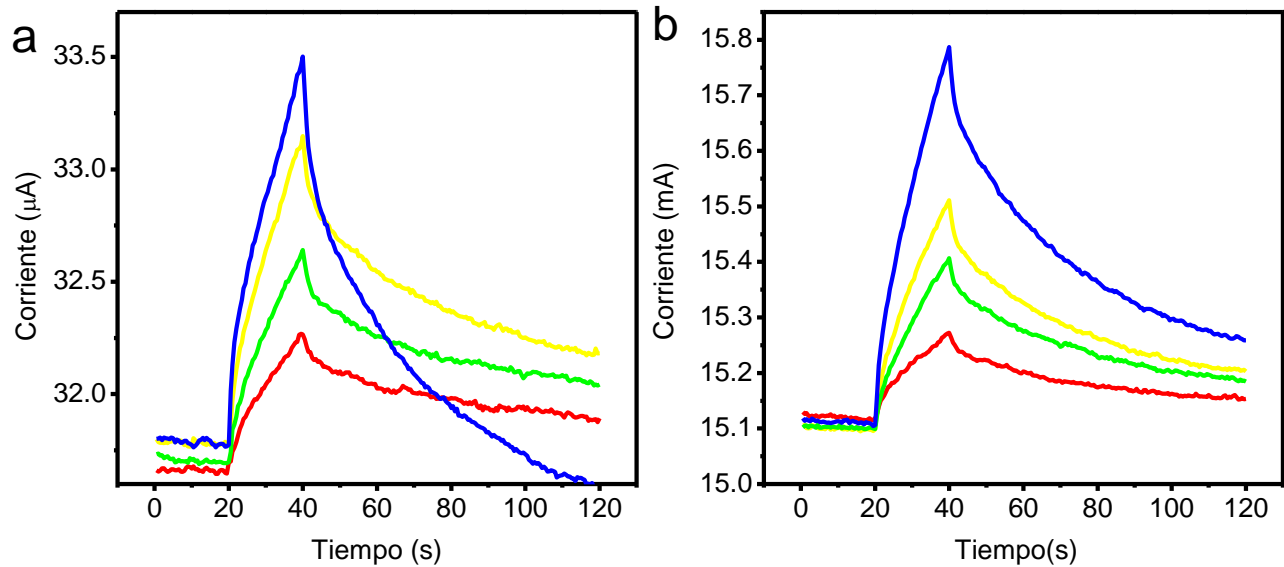
Se investigaron las propiedades eléctricas de las películas híbridas N-GQD / RGO y la interacción eléctrica entre N-GQD y RGO en función del proceso de depósito. La curva I-V para las películas híbridas N-GQD / RGO se midió haciendo un barrido en el voltaje de polarización de -5 a 5 V a una velocidad a un paso de 0.1 V/s. La figura 33 muestra las curvas I-V para ambas películas, la película LBL presenta una resistencia de  $1M\Omega$  y una conductividad eléctrica de  $2.46\text{ S / m}$ , mientras que la resistencia de la película de RM fue de  $909\ \Omega$  y la conductividad eléctrica de  $4.45 \times 10^3\text{ S / m}$ . Sin embargo, cuando el experimento fue realizado bajo iluminación, la corriente para ambas películas híbridas N-GQD / RGO aumentó y los valores de resistencia disminuyeron a  $500\text{ k}\Omega$  y  $525\ \Omega$  para LBL y RM respectivamente.



**Figura 33. a) Curvas I–V de la película LBL con y sin iluminación, b) Curvas I – V de la película RM con y sin iluminación.**

La fotorrespuesta para las películas híbridas N-GQD / RGO inducida bajo excitación de luz visible usando varios sistemas LED se presenta en le figura 34. El experimento se realizó registrando la corriente a un voltaje de entrada de 1 V, por 20 s antes de encender el LED, durante 20 s con el LED encendido y por 80 s después de apagar el LED. Durante el tiempo de iluminación, la

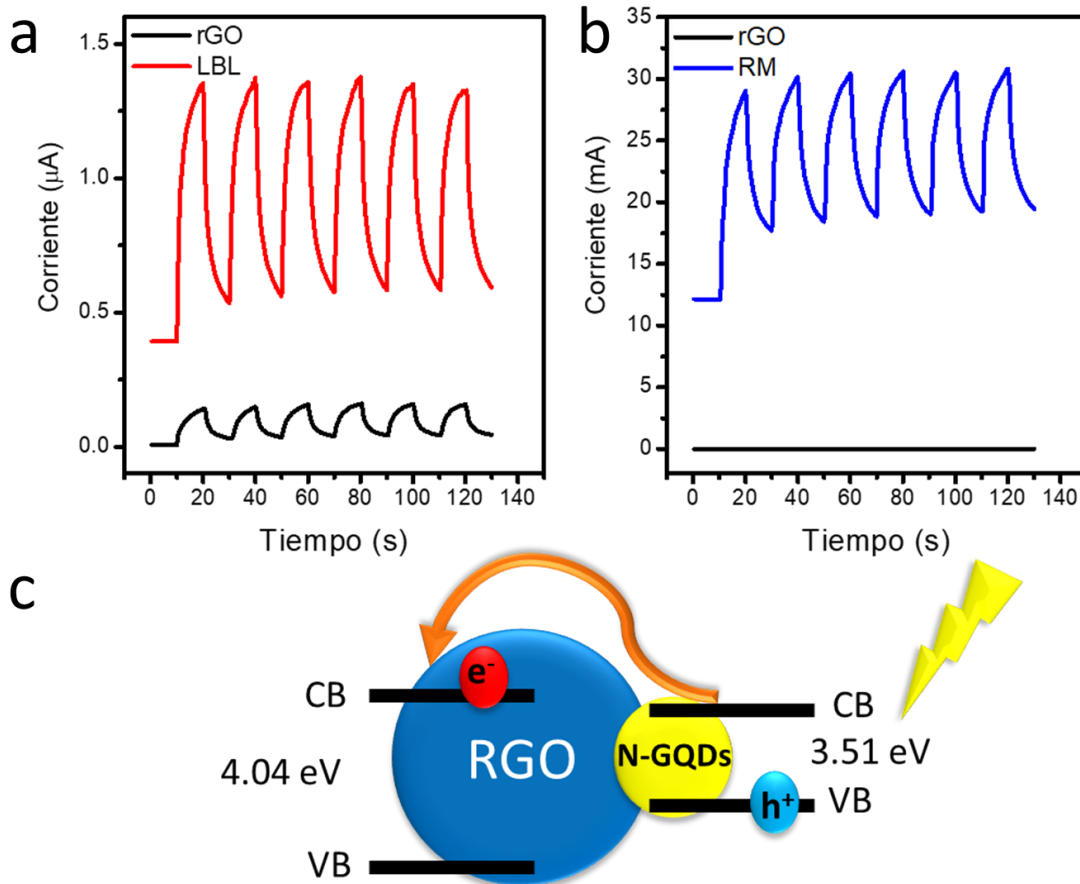
corriente aumentó considerablemente, al detener la iluminación, la corriente disminuye cerca del nivel original, este comportamiento es debido a los portadores de carga adicionales generados por la absorción de luz. Ambas películas exhiben el mayor aumento de corriente cuando se usa como fuente de iluminación el LED azul debido a que la longitud de onda está muy cerca de la longitud de onda de excitación de los N-GQD. Este comportamiento es útil para aplicaciones optoelectrónicas.



**Figura 34. a) Fotorrespuesta con diferentes LEDs de la película LBL y b) Fotorrespuesta con diferentes LEDs de la película RM.**

Se llevaron a cabo experimentos adicionales de fotorrespuesta para las películas híbridas N-GQD / RGO iluminando la película usando un láser de estado sólido bombeado por diodo de 532 nm (Figura 35). Se observó que la fotocorriente de la película híbrida de carbono cambia en tan solo 10s entre los estados de encendido y apagado de la iluminación, no obstante aunque la transición entre encendido y apagado es muy evidente, el cambio no ocurre tan rápidamente, en el trabajo reportado por Zou *et al.* (2020) indican tiempos de 5.5s entre el encendido y el apagado de la fotorrespuesta de sus películas delgadas de RGO, sin embargo dichos resultados son presentados por películas de una configuración y grosor diferentes a las estudiadas en este trabajo, a lo cual se le pudiera atribuir la diferencia en los tiempos de respuesta de las películas. En particular, la intensidad de la fotocorriente de la película LBL es ~ 10 veces mayor que la de la película RGO y la película RM es ~ 200 veces mayor que la de la película RGO. El incremento de la fotocorriente

en las películas híbridas N-GQD / RGO se puede atribuir a la contribución debido al excitón fotogenerado en los N-GQD bajo iluminación de luz, luego se transfiere a la película RGO en la unión N-GQDs-RGO y fluye a través de la película RGO al electrodo de Ag (figura 35c).

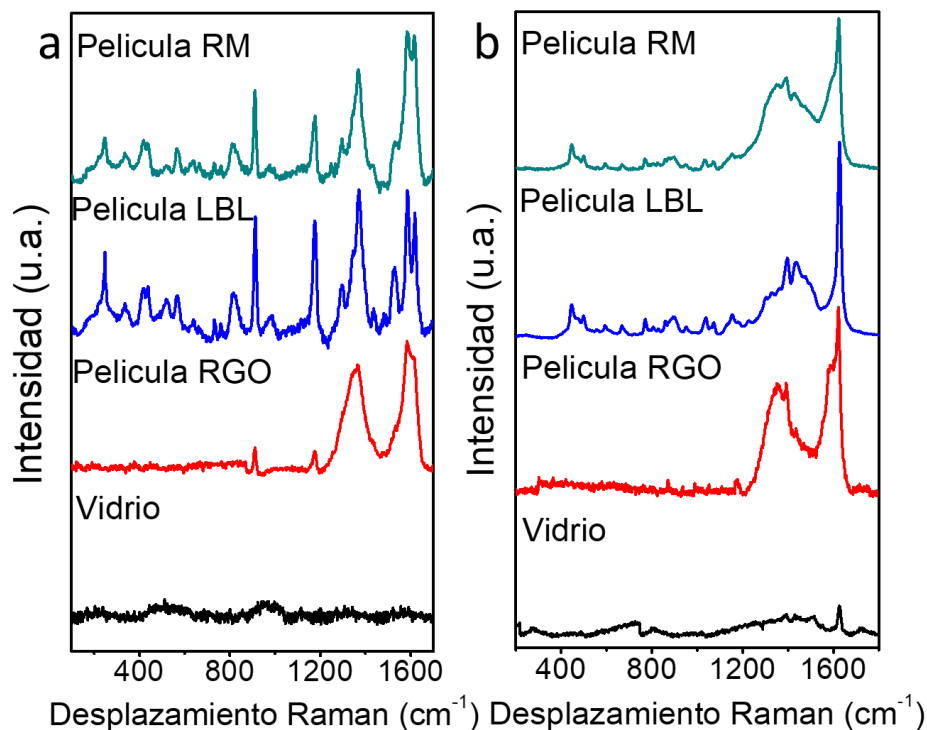


**Figura 35. a) Fotorrespuesta con láser de 532 nm de la película LBL , b) Fotorrespuesta con láser de 532 nm de la película RM y c) diagrama de bandas de energía entre el RGO y N-GQDs en las películas híbridas.**

La recombinación del excitón fotogenerado en N-GQD se reduce y se mejora la fotocorriente de la película híbrida de carbono[178]. Los resultados obtenidos indican que las propiedades optoelectrónicas de las películas son fuertemente influenciadas por el método de preparación. Si bien los N-GQD sirven como excelentes materiales de generación de carga y la fotorrespuesta y estabilidad de respuesta hace que la película híbrida de carbono sea un candidato prometedor en aplicaciones de dispositivos fotovoltaicos, la película RM presenta mejores propiedades optoelectrónicas debido a su estructura y tipo de uniones que se forman (Figura 35c)

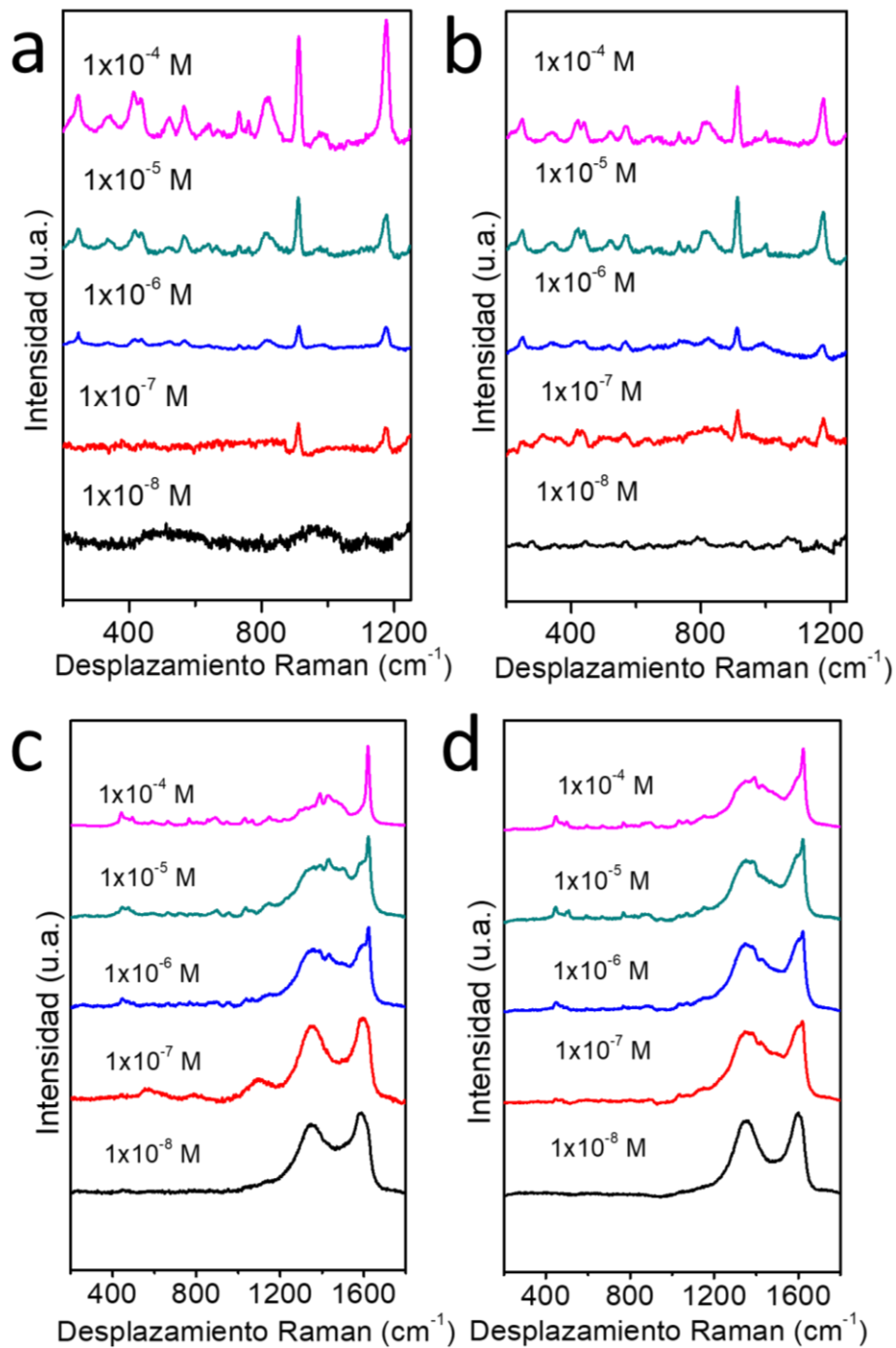
### 3.2.7 Evaluación de las películas para espectroscopia Raman mejorada mediante superficies.

Para investigar el potencial de las películas híbridas N-GQD / RGO para aplicaciones en SERS, se utilizaron los colorantes Cristal Violet (CV) y Azul de metileno (MB) ampliamente utilizados como moléculas modelo (figura 36). A modo de comparación, también se estudió la película de RGO. Las moléculas de colorante se adsorbieron en las películas híbridas N-GQD / RGO. Los espectros muestran las bandas de Raman con alta intensidad para el CV y el MB adsorbidos en películas híbridas N-GQD / RGO. El espectro SERS de CV contiene bandas a  $1622$  y  $1590\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a la vibración de estiramiento C – C del anillo de fenilo. El pico a  $1371\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a la vibración de estiramiento central de C – C, y los de  $1178$  y  $816\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a las vibraciones de flexión de C – H. La vibración de flexión C – N ocurren a  $914$  y  $423\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente [179]. Para MB se observaron los picos característicos a  $448\text{ cm}^{-1}$  y  $501\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen al modo de deformación N– C. El modo de flexión en el plano de C – H se observa a  $770\text{ cm}^{-1}$  y  $1154\text{ cm}^{-1}$ , mientras que el modo de deformación del anillo en el plano de C – H está a  $1302\text{ cm}^{-1}$ . Dos picos de alrededor de  $1394\text{ cm}^{-1}$  y  $1623\text{ cm}^{-1}$  se asignan al estiramiento simétrico C – N y al estiramiento del anillo C – C, respectivamente [180]. A diferencia de las películas híbridas N-GQD / RGO, los picos de señal de Raman de CV y MB observados en la película RGO o sustrato de vidrio en las mismas condiciones son muy bajas. Los picos Raman de CV y MB en la película RGO, probablemente estén cubiertos por la banda D y la banda G de RGO. Estos resultados muestran el efecto único de N-GQDs / RGO para SERS. La curva de calibración fue construida a partir de los espectros de SERS de diferentes concentraciones de CV y MB que se muestran en la figura 37. La señal de SERS de CV y MB en películas híbridas N-GQD / RGO disminuye con la disminución de la concentración de CV y MB. Los espectros revelan que a una concentración de CV de  $10^{-7}\text{ M}$  y una concentración de MB de  $10^{-6}\text{ M}$  aún presentan una señal de SERS, lo que indica que el sustrato de películas híbridas N-GQDs / RGO tiene una alta sensibilidad. Se observó que a una concentración a  $10^{-8}\text{ M}$  para CV y  $10^{-7}\text{ M}$  para MB no cambia la característica espectral, debido probablemente a la reducción del número de moléculas en contacto con la superficie del sustrato. No obstante, las bajas concentraciones de colorante utilizadas, los picos característicos en  $914$ ,  $1178$   $816$  y  $423\text{ cm}^{-1}$  permanecieron en espectros CV, al igual que los picos característicos en  $1623$ ,  $1394$  y  $448\text{ cm}^{-1}$  en espectros MB, lo que indica que estos picos característicos pueden usarse para análisis cuantitativos.



**Figura 36. a) Espectros SERS de CV usando películas híbridas de N-GQDs / RGO como sustrato y b) Espectros SERS de MB usando películas híbridas basadas N-GQDs / RGO como sustrato.**

La banda a  $914$  y  $1178$   $\text{cm}^{-1}$  en CV y la banda  $1623$   $\text{cm}^{-1}$  en MB se usaron como referencia para evaluar el límite de detección de SERS (LOD), adicionalmente para la MB se usó la banda a  $448$   $\text{cm}^{-1}$ , debido a la interferencia producida por las bandas D y G típicas en materiales de grafeno. El LOD se define como tres veces la desviación estándar del blanco dividida por la pendiente del gráfico de calibración. El LOD de las películas híbridas LBL para CV y MB es  $1.3 \times 10^{-7}$  M y  $8.9 \times 10^{-7}$ , respectivamente, mientras que las películas híbridas RM para CV son  $2.9 \times 10^{-7}$  y para MB es  $1.7 \times 10^{-6}$ . Para estimar el factor de mejoramiento Raman, tomamos como referencia de normalización la intensidad de las señales Raman de CV y MB sobre el sustrato de vidrio. La banda de CV a  $914$   $\text{cm}^{-1}$  y la banda a  $1623$   $\text{cm}^{-1}$  de MB se utilizaron para calcular el factor de mejoramiento (EF) de las películas híbridas N-GQD / RGO como SERS. El EF de la película LBL es de  $6 \times 10^3$  para CV y  $8 \times 10^2$  para MB, mientras que para película RM se calculó  $2 \times 10^2$  para CV y  $6 \times 10^2$  para MB.



**Figura 37.** Desplazamiento Raman de la molécula de violeta cristal (CV) usando diferentes concentraciones sobre sustrato de película híbrida a) LBL y b) RM, desplazamiento Raman de MB usando diferentes concentraciones sobre sustrato de película híbrida de c) LBL y d) RM.

Dado que investigaciones anteriores ya han demostrado que la transferencia de carga podría ocurrir entre el grafeno y algunas moléculas [181, 182]. Los N-GQD podrían tener un efecto SERS basado en CM debido a una adsorción de las moléculas blanco directamente en las superficies N-GQD, lo cual podría favorecer una transferencia de carga efectiva entre ellas [183] [34]. De hecho, CM es posible debido a que las estructuras de los colorantes son similares al grafeno y estas son depositadas como otra capa en N-GQD dando como resultado un apilamiento  $\pi - \pi$ , debido a la estructura altamente cristalina de los N-GQD, por lo tanto estas moléculas aromáticas deben estar paralelas a la superficie de N-GQD, lo que significa que la distancia entre N-GQD / RGO y las moléculas de colorante son pequeñas, esto sugiere que la transferencia de carga puede ocurrir fácilmente entre la película híbrida N-GQD / RGO y las moléculas de colorante, lo que inducirá un incremento en la señal de tipo químico [124]. Además, debido a la similitud de la estructura química entre las moléculas y el grafeno, el acoplamiento vibratorio entre ellas puede ser otro factor que contribuye a la mejora de Raman. El factor de mejoramiento (EF) calculado para la película LBL para ambos colorantes fue ligeramente mayor que el calculado para la película RM, posiblemente debido al hecho de que la capa superficial en la película LBL es de N-GQD que son altamente cristalinos, y debido a esto su estructura podrían facilitar el apilamiento en la superficie de la capa del sustrato, en contraste con la película RM donde los N-GQD, no están disponibles solo en la superficie, sino que están embebidos entre las capas de RGO. El fenómeno de SERS también puede ser debido a que los N-GQDs tienen una absorción de luz muy cercana a la longitud de onda del láser utilizado favoreciendo la producción de excitones que pueden ser transferidos a las moléculas de colorante para incrementar la señal Raman.

Los resultados de este capítulo muestran que es posible preparar películas híbridas de nanocarbones mediante técnicas de procesamiento de coloides. Las películas híbridas N-GQD / RGO se prepararon con éxito utilizando N-GQD y GO como precursores. La técnica de aspersion mecánica permite la buena distribución y homogeneidad de los materiales. El diseño de la película influyó en la microestructura, ajustando las funcionalidades químicas, las propiedades eléctricas y fisicoquímicas. La distribución de N-GQD en las películas híbridas afectó fuertemente las propiedades optoelectrónicas y el rendimiento en SERS de las películas. Una distribución homogénea de N-GQDs en la película híbrida, la película preparada mezclando las dispersiones y posterior depósito por aspersion mecánica a 315 °C resultó en una alta conductividad y una fotocorriente más alta, dichas propiedades son adecuadas en aplicaciones de dispositivos

fotoelectrónicos. Las películas híbridas N-GQD / RGO mejoran notablemente la señal Raman de moléculas blanco debido a la transferencia de carga. La superficie rica en N-GQD en la película híbrida LBL, preparada por la deposición consecutiva de la dispersión de GO y la aspersion mecánica de la dispersión de N-GQD, dio como resultado un factor de mejoramiento, EF alto de  $10^3$  debido a la mejora de CM. Esto proporciona una nueva perspectiva para la fabricación de sustratos SERS sin metal.



### 3.3 Detección por fluorescencia de $\text{As}^{3+}$ utilizando puntos cuánticos de $\text{MoS}_2$ sintetizados por ablación láser de pulso en medio líquido.

En esta sección se presentan los resultados sobre el estudio de la preparación de  $\text{MoS}_2$  por la técnica de ablación con láser en 1,2 dimetilformamida (DMF). Es un procedimiento simple para la preparación y el dopaje de  $\text{MoS}_2$  QD. También se discutirán los resultados sobre su uso como sensores de fluorescentes en agua. Los experimentos consisten en la detección por apagado de la fluorescencia de  $\text{MoS}_2$  QDs por el ion  $\text{As}^{3+}$  a través del mecanismo de transferencia de electrones [78].

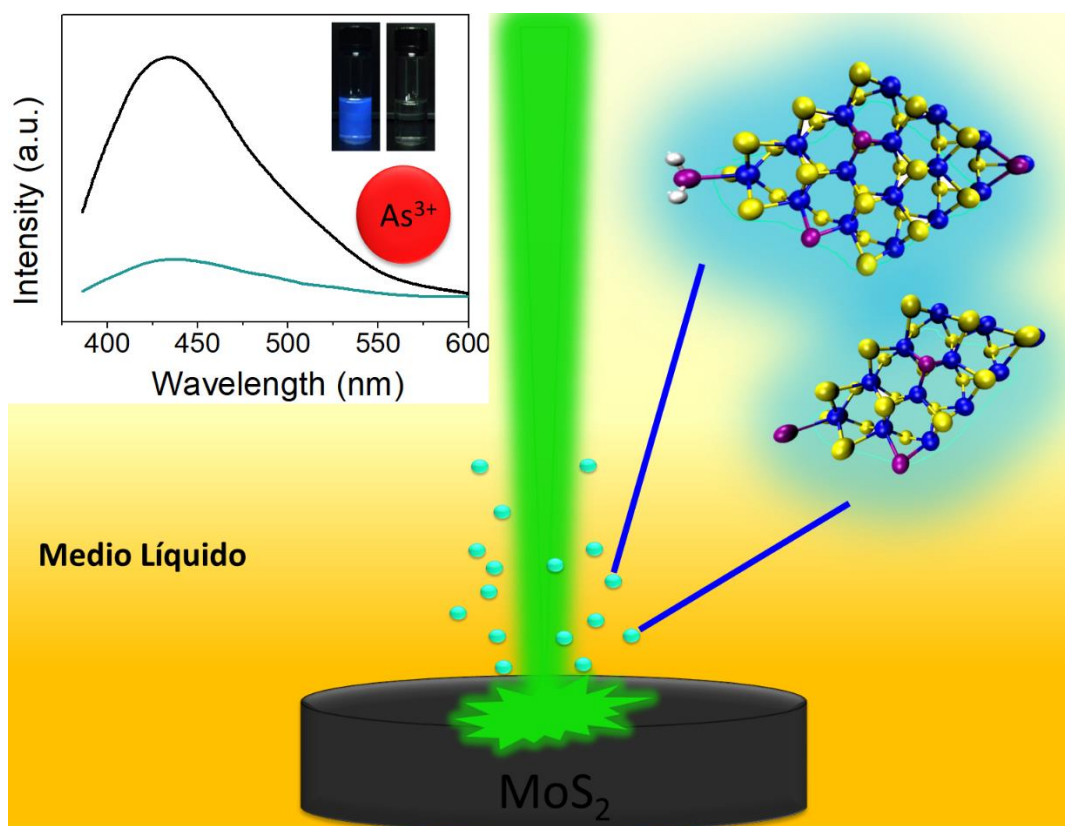


Figura 38. Representación gráfica del estudio de preparación de puntos cuánticos de  $\text{MoS}_2$  por PLAL y su desempeño en la detección de arsénico.

### 3.3.1 Obtención de QD de MoS<sub>2</sub>.

Los QD de MoS<sub>2</sub> se prepararon mediante ablación con láser en DMF, después de la ablación los productos obtenidos se centrifugaron durante varios minutos para obtener la solución coloidal transparente de color amarillo figura 39. La dispersión obtenida no sufrió precipitación o la presencia de aglomerados por períodos de tiempo prolongados, lo que indica su gran estabilidad coloidal.



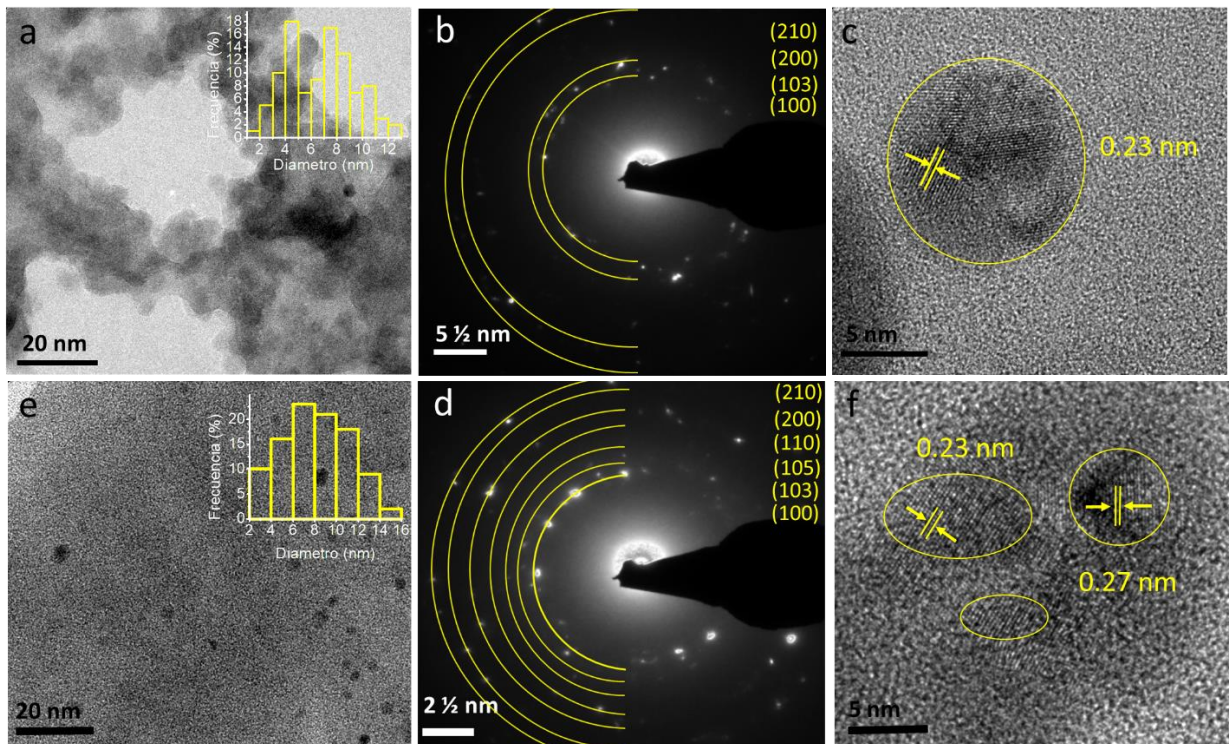
**Figura 39. a) Dispersión coloidal de MoS<sub>2</sub>-QD y b) Dispersión coloidal de MoS<sub>2</sub>-QD-TT.**

Los valores de potencial Z para los coloides después de la ablación y las muestras después del tratamiento solvotérmico exhibieron valores negativos -14.8 y -26.5, respectivamente. Esto debido a la naturaleza de la muestra y el solvente, además el aumento del potencial indica que la muestra alcanzó mayor estabilidad coloidal, después de ser sometida al tratamiento solvotérmico

### 3.3.2 Análisis microestructural y morfológico de QD de MoS<sub>2</sub>.

Las dispersiones coloidales fueron analizadas mediante microscopía electrónica de transmisión y los resultados se presentan en la figura 40. La distribución de tamaño de partícula de la muestra de MoS<sub>2</sub>, antes y después del tratamiento solvotérmico (QD-MoS<sub>2</sub>-TT) presentan tamaños promedio a 6 y 8 nm respectivamente. El aumento en el tamaño de partícula, es debido al efecto de la temperatura del tratamiento solvotérmico, el cual favorece que las partículas comiencen a aglomerarse y a formar partículas de mayor tamaño, como se resume en la figura 40. La imagen

de TEM de la muestra de MoS<sub>2</sub> presenta una zona donde se encuentran las partículas aglomeradas en la figura 40a. En el patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) se observa la cristalinidad de MoS<sub>2</sub>, evidenciado por la presencia de puntos de difracción como se muestra en la figura 40b antes del tratamiento solvotérmico y en la figura 40e después del tratamiento solvotérmico, es posible observar un incremento en los puntos de difracción tras el tratamiento térmico, indicativo de un aumento en la cristalinidad, los planos (210), (200), (103) (100), (110) y (105) están asociados a la estructura cristalina hexagonal del MoS<sub>2</sub>. Estos resultados muestran que el material conserva una estructura de tipo hexagonal al igual que el material en bulk y coincide con trabajos reportados [184, 185]. En la figura 40c y 40f, se muestra la imagen de HRTEM de alta magnificación donde es posible observar la alta cristalinidad de los QD de MoS<sub>2</sub> antes del tratamiento solvotérmico con una distancia interplanar de 0.23 nm. Para la muestra MoS<sub>2</sub>-QD-TT pudimos observar dos distancias interplanares 0.23 y 0.27 nm que corresponde al plano (103) y (100) de MoS<sub>2</sub> de acuerdo con el JCPDS No. 751539, lo que sugiere que el tratamiento solvotérmico pudiera incrementar la cristalinidad de las partículas.



**Figura 40. a) Imagen de TEM de los MoS<sub>2</sub>-QD. El recuadro corresponde a la distribución del tamaño de partícula, b) patrón SAED de las MoS<sub>2</sub>-QD, c) Imagen de HRTEM de los**

MoS<sub>2</sub>-QD, d) Imagen de TEM de los MoS<sub>2</sub>-QD-TT. El recuadro corresponde a la distribución del tamaño de partícula, b) patrón SAED de las MoS<sub>2</sub>-QD-TT, c) Imagen de HRTEM de los MoS<sub>2</sub>-QD-TT.

### 3.3.3 Análisis de la estructura de QD de MoS<sub>2</sub> por espectroscopia Raman

Se estudió la microestructura del blanco de ablación y del material de partida. Como se describe en el procedimiento de preparación la molibdenita (MoS<sub>2</sub>) se sometió a un tratamiento de criomolienda. El espectro de Raman del mineral de MoS<sub>2</sub> presenta dos picos característicos en 382.4 cm<sup>-1</sup> y 408.5 cm<sup>-1</sup> asociados con el modo vibracional en plano E<sub>2g</sub><sup>1</sup> y A<sub>g</sub><sup>1</sup> fuera de plano (figura 41). El modo E<sub>2g</sub><sup>1</sup> está asociado con la vibración opuesta de dos átomos de azufre con respecto al átomo de molibdeno y el modo A<sub>g</sub><sup>1</sup> se atribuye a la vibración fuera del plano de los átomos de azufre en la dirección opuesta [186]. La intensidad y el ancho del pico observado para los modos vibracionales E<sub>2g</sub><sup>1</sup> y A<sub>g</sub><sup>1</sup> reflejan el grosor de la capa del MoS<sub>2</sub>. Los QD de MoS<sub>2</sub> muestran los modos vibracionales E<sub>2g</sub><sup>1</sup> y A<sub>g</sub><sup>1</sup> en alrededor de 384.3 y 409.51 cm<sup>-1</sup> figura 42.

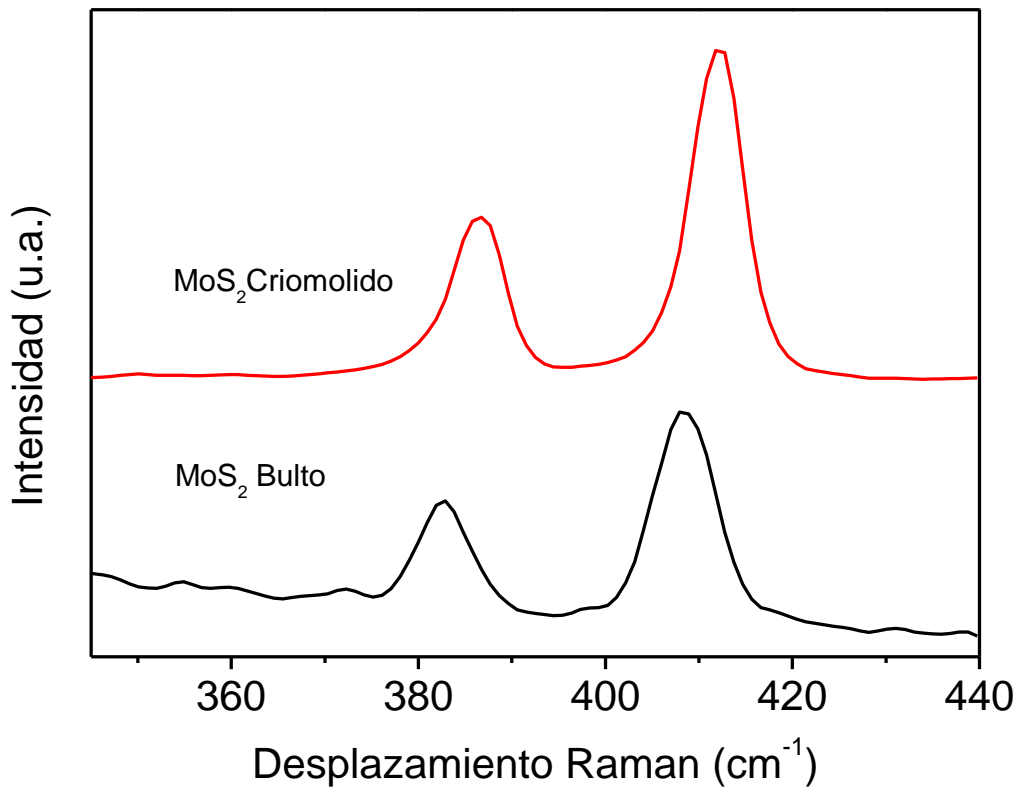
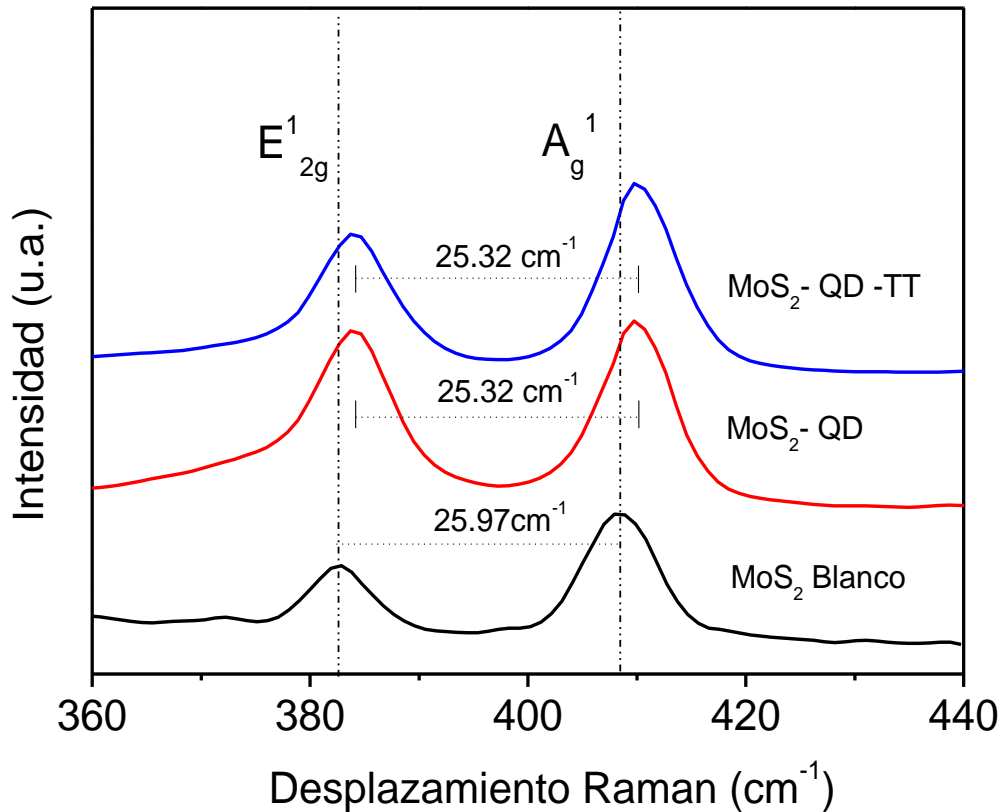


Figura 41. Espectros Raman de MoS<sub>2</sub> en bulto y del MoS<sub>2</sub> sometido a criomolienda.

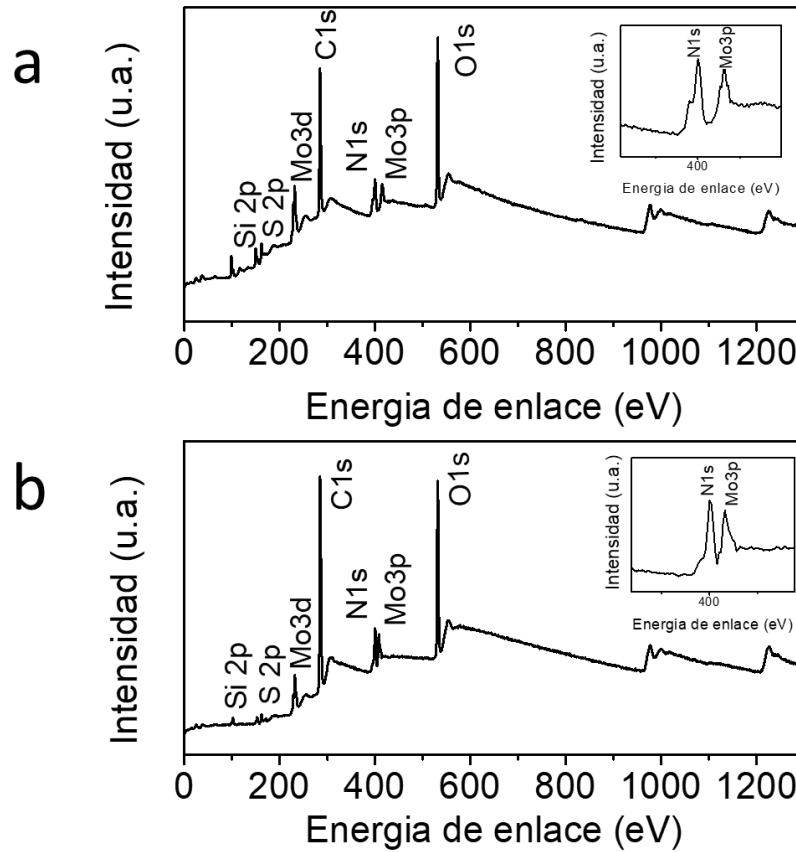
Interesantemente, se ha observado que los QD de MoS<sub>2</sub> exhiben un desplazamiento hacia el lado rojo del espectro electromagnético de los modos vibracionales E<sup>1</sup><sub>2g</sub> y A<sup>1</sup><sub>g</sub>, en comparación con el mineral de MoS<sub>2</sub>. Esto confirma que los QD de MoS<sub>2</sub> consisten en unas algunas capas de MoS<sub>2</sub> [186, 187]. La intensidad en la señal del modo A<sup>1</sup><sub>g</sub> se ve incrementada por las interacciones entre capas. La relación A<sup>1</sup><sub>g</sub> / E<sup>1</sup><sub>2g</sub> de MoS<sub>2</sub> se puede utilizar para estimar la fuerza del acoplamiento entre capas. En este trabajo, los QDs posee un valor de relación de intensidad más alto (1.15) en comparación con el del MoS<sub>2</sub> en bulto (0.45), un valor mayor refleja una estructura con más bordes terminales y una restauración entre los enlaces S – S entre capas. La distancia en la señal Raman entre los modos E<sup>1</sup><sub>2g</sub> y A<sup>1</sup><sub>g</sub>  $\Delta = \sim 25.32$  cm en comparación con el MoS<sub>2</sub> en bulto  $\Delta = \sim 26.19$  cm, indica que el número de láminas es menor en los MoS<sub>2</sub> QD [188].



**Figura 42. Espectro Raman del blanco de ablación y los QD de MoS<sub>2</sub> antes y después del tratamiento solvotérmico.**

### 3.3.4 Estudio de la estructura química de los QDs de MoS<sub>2</sub> por XPS.

La microestructura de los materiales se estudió mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X para comprender el estado químico y la composición de la superficie de los puntos cuánticos de MoS<sub>2</sub> antes y después del tratamiento solvotérmico. El espectro de baja resolución (figura 43) para las muestras MoS<sub>2</sub> QD y QD-MoS<sub>2</sub>-TT indican que la composición elemental de los materiales la cual consiste principalmente en Mo, S, O y N, sin embargo, después del tratamiento solvotérmico, la intensidad máxima del fotoelectrón N 1s aumenta.

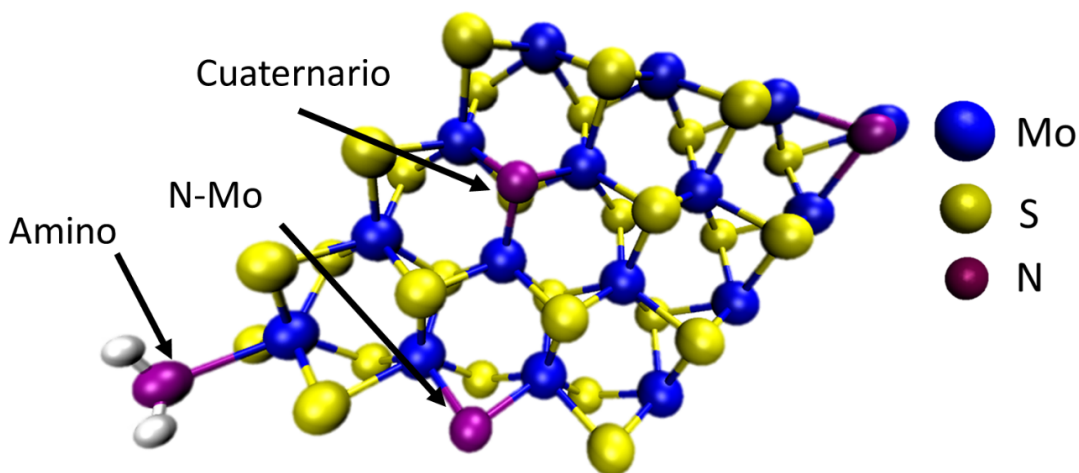
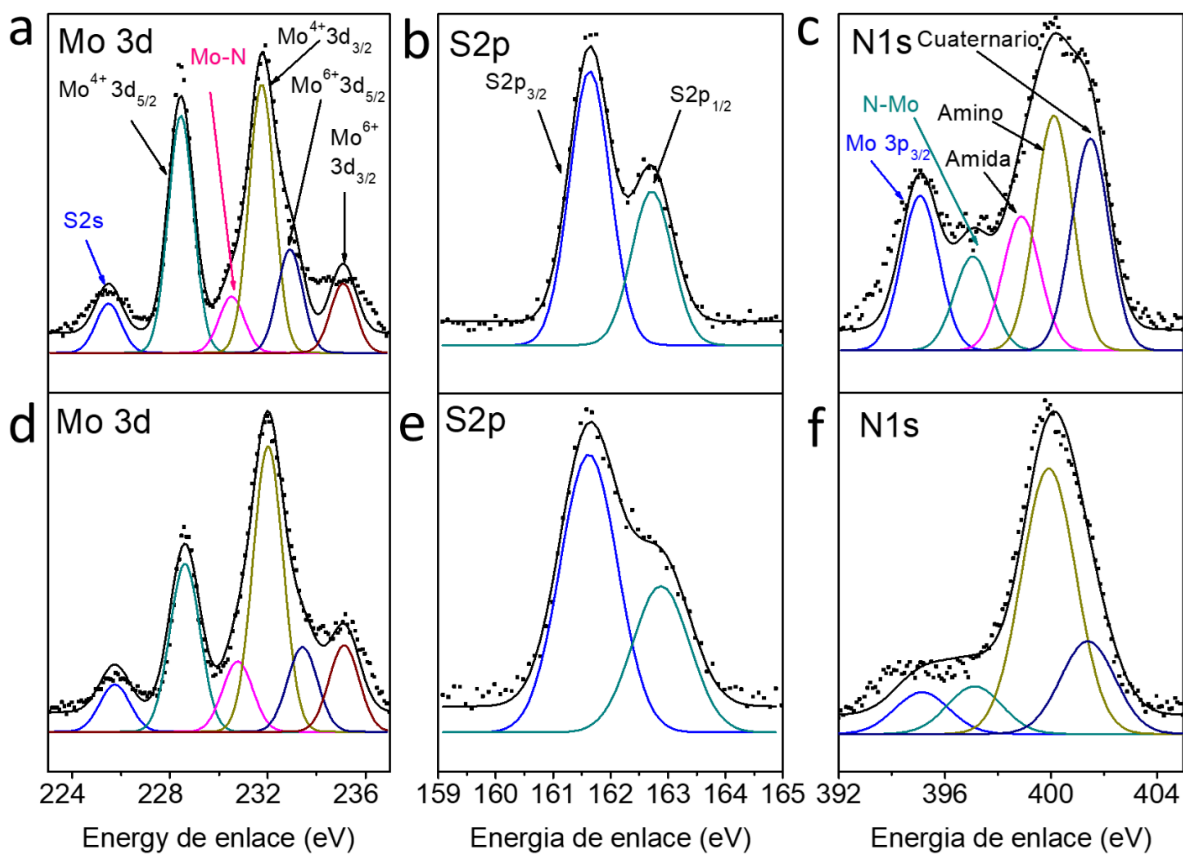


**Figura 43. Análisis de XPS de baja resolución de QD de MoS<sub>2</sub> a) antes del tratamiento solvotérmico y b) después del tratamiento solvotérmico.**

El análisis de los espectros de alta resolución de Mo3d, S2s y N1s se muestra en la Figura 3. Para el ajuste no lineal del Mo3d, se obtuvieron los componentes a 229.1 y 232.1 eV que se asignan a Mo<sup>4+</sup> 3d<sub>3/2</sub> y Mo<sup>4+</sup> 3d<sub>5/2</sub>, respectivamente. Además, un pico de baja intensidad ubicado en 227.27 eV asociado con S2s, de hecho, las señales 233.17 y 235.24 eV se atribuyen a Mo<sup>6+</sup>, que podría deberse a la ligera oxidación de los bordes de Mo durante la ablación de MoS<sub>2</sub> y el tratamiento

solvotérmico. También es posible observar un pico a 230.96 eV asignado a la formación del enlace Mo – N, el dopaje de N de la cantidad de MoS<sub>2</sub> podría ser el resultado del uso de DMF como fuente de N durante PLALM (Figura 44a). Después del tratamiento solvotérmico, los picos asociados con la oxidación de Mo y N-Mo muestran un incremento de intensidad, debido que el medio es un solvente rico en oxígeno y N (Figura 44d). En el espectro de alta resolución de S2s, los componentes a 161.8 y 162.9 eV se atribuyen a las señales del S2p<sub>1/2</sub> y S2p<sub>3/2</sub>, (figura 44b) después del tratamiento solvotérmico la intensidad de los picos disminuyó (figura 3e), posiblemente debido a la incorporación de otros átomos como O y N, que desplazan al S de la estructura del MoS<sub>2</sub> durante el tratamiento solvotérmico. La presencia de nitrógeno se analizó detalladamente mediante la descomposición del espectro de N1s, y se detectó un pico en 397.08 eV, lo que indica la presencia de enlace N-Mo en la estructura MoS<sub>2</sub>, tal y como fue sugerido en el análisis del espectro Mo 3d [105, 189]. Los nuevos estados químicos observados en los espectros de alta resolución del N 1s y Mo 3d, así como la formación de un enlace Mo-N, revelan que los átomos de nitrógeno pueden estar presentes en la estructura MoS<sub>2</sub> en tres configuraciones: amino, amida y cuaternario (Figura 44g). Además, se observa que el nitrógeno no exhibió reactividad con azufre, ya que no se detectaron estados químicos que sugieran la formación de especies S-N (164.8 eV) en la región S 2p, figura 44b y 44e. La intensidad del enlace Mo – N en la región N 1s aumentó, mientras que el contenido total de azufre en MoS<sub>2</sub> disminuyó como se muestra en la Tabla 3, lo que sugiere la eliminación preferencial de azufre, la formación de enlaces N – Mo implica la sustitución de azufre por nitrógeno en la estructura de los QDs de MoS<sub>2</sub>.





**Figura 44.** Análisis de los espectros de XPS de Mo 3d, S2p y N1s para los QDs de MoS<sub>2</sub> QD antes del tratamiento solvotérmico y después del tratamiento solvotérmico, y el esquema de incorporación de nitrógeno en la estructura de MoS<sub>2</sub> QD después del tratamiento solvotérmico según los resultados de la deconvolución del N1s.



### 3.3.5 Estudio de las propiedades ópticas de QD de MoS<sub>2</sub>.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de MoS<sub>2</sub> obtenidas por ablación láser así como aquellas que fueron sometidas a tratamiento solvotermal fueron estudiadas mediante espectroscopía de UV-Vis-NIR y espectroscopia de fluorescencia. La figura 45 muestra los espectros UV-vis de los QDs de MoS<sub>2</sub> preparados en DMF, los espectros de QD de MoS<sub>2</sub>, muestran un pico en la región UV ( $\lambda < 300$  nm), que podría atribuirse a los picos excitónicos Z, C, y D característicos de los QD MoS<sub>2</sub> [190, 191]. La banda de absorción observada es típica excitónica, asociada a los puntos cuánticos. El MoS<sub>2</sub> es un semiconductor indirecto que presenta una energía de banda prohibida de 1.29 eV, ya que absorbe en la región cercano al IR. Cuando se presenta un efecto de confinamiento se observan desplazamientos en la absorción hacia mayor energía. A partir de los espectros se obtuvo el valor de la energía de banda prohibida antes y después del tratamiento solvotérmico y los valores fueron 4.01 y 3.88 eV, respectivamente. Esto sugiere que después del tratamiento solvotérmico se incrementó el tamaño de partícula y es posible que este incremento este asociado al pequeño incremento en el tamaño de partícula como fue mencionado en el estudio de la morfología. Además, estos valores son mayores que los que se observan para el MoS<sub>2</sub> en bulto, lo que muestra el efecto de confinamiento cuántico.

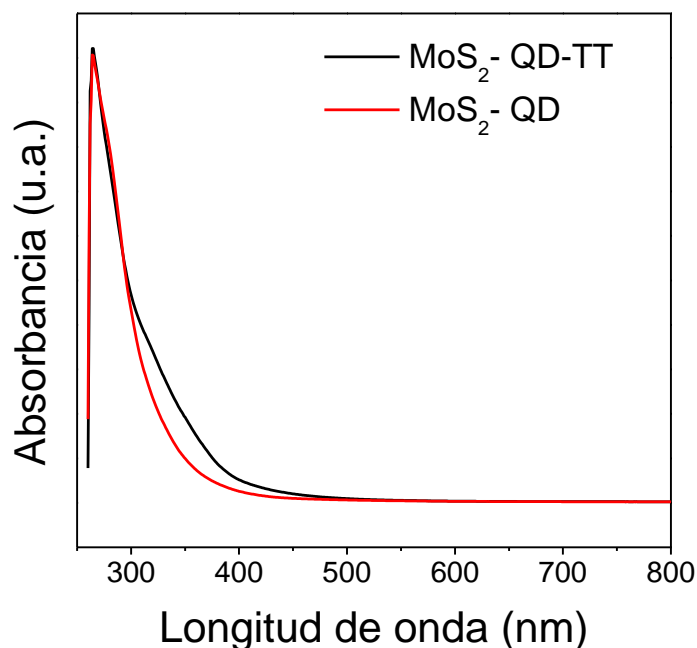
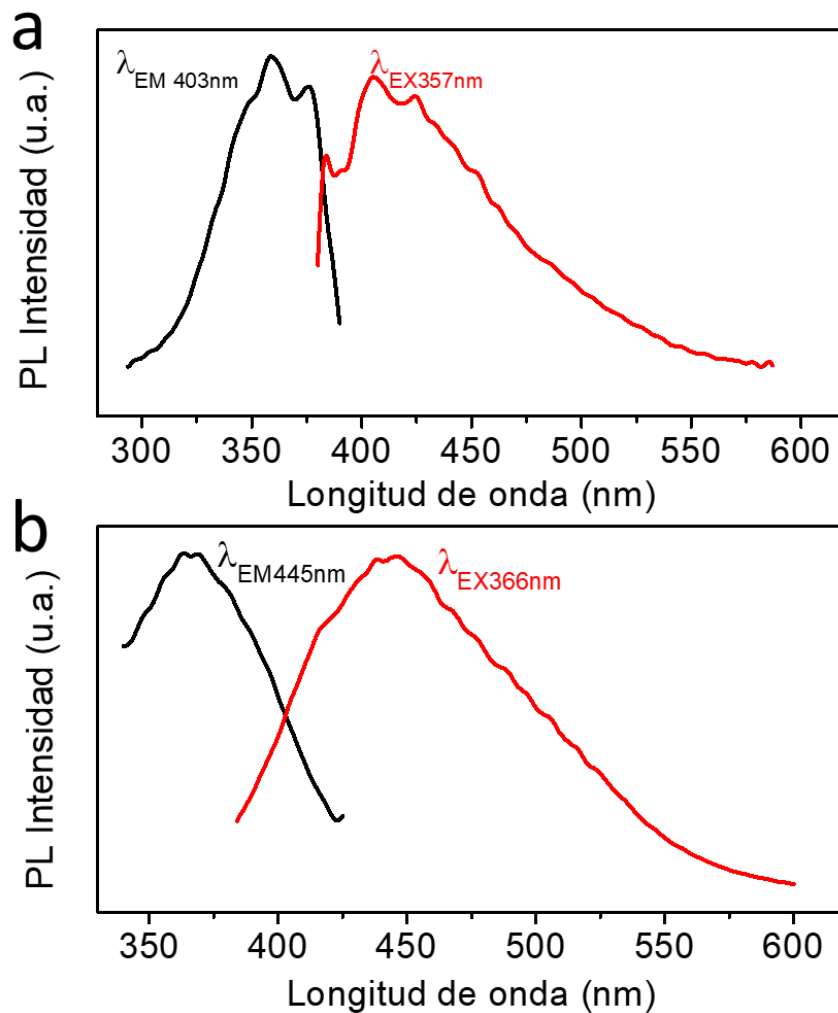


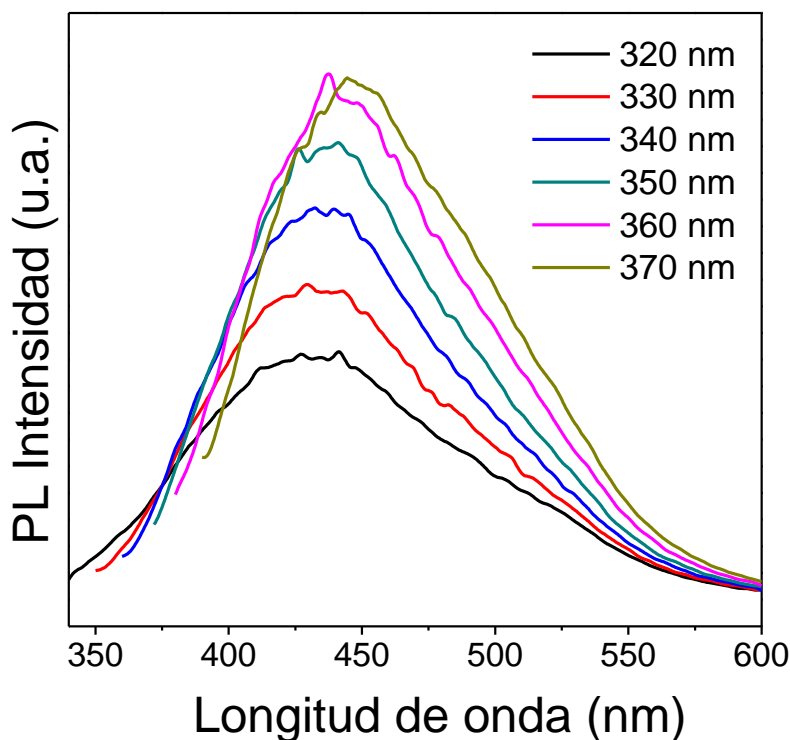
Figura 45. Espectro de absorción UV-vis de QD de MoS<sub>2</sub>.

Los espectros de PL de MoS<sub>2</sub> QD antes del tratamiento solvotérmico muestran un máximo de emisión a 403 nm bajo la longitud de onda de excitación de 355 nm y después del tratamiento, el máximo de emisión presenta un desplazamiento hacia el rojo en el espectro electromagnético a 445 nm bajo la longitud de onda de excitación de 366 nm (figura 46). Este efecto está asociado al desplazamiento de la absorción óptica del material a menores energías debido al incremento de tamaño que se observó en la muestra con el tratamiento térmico. Estos resultados son consistentes con lo reportado en la literatura y la sensibilidad de las propiedades ópticas de los QDs a pequeñas diferencias en el tamaño [192].



**Figura 46. a) Espectro de emisión y excitación de MoS<sub>2</sub>-QD y b) Espectro de emisión y excitación de MoS<sub>2</sub>-QD-TT.**

El estudio de la fluorescencia para la muestra de QD-MoS<sub>2</sub>-TT se llevó a cabo mediante la adquisición de espectros de PL bajo un barrido de longitudes de onda de excitación de 320 a 370 nm, y no se observó una variación de la posición del pico de emisión, solo en la intensidad de la PL de QD-MoS<sub>2</sub>-TT (Figura 46). Se observó que la luminiscencia de la muestra con tratamiento térmico presenta un pico de emisión de mayor intensidad y para corroborar se obtuvieron los valores de rendimiento cuántico. El PL QY se midió utilizando sulfato de quinina como estándar, y fue de aproximadamente el 2.1% antes del tratamiento solvotérmico y aumento a 6.2% después del tratamiento solvotérmico, dicho aumento fue visiblemente notorio (figura 47), los rendimientos obtenidos son comparables a las de los GQD y QD-MoS<sub>2</sub> reportados por la literatura [19, 22, 149, 193].



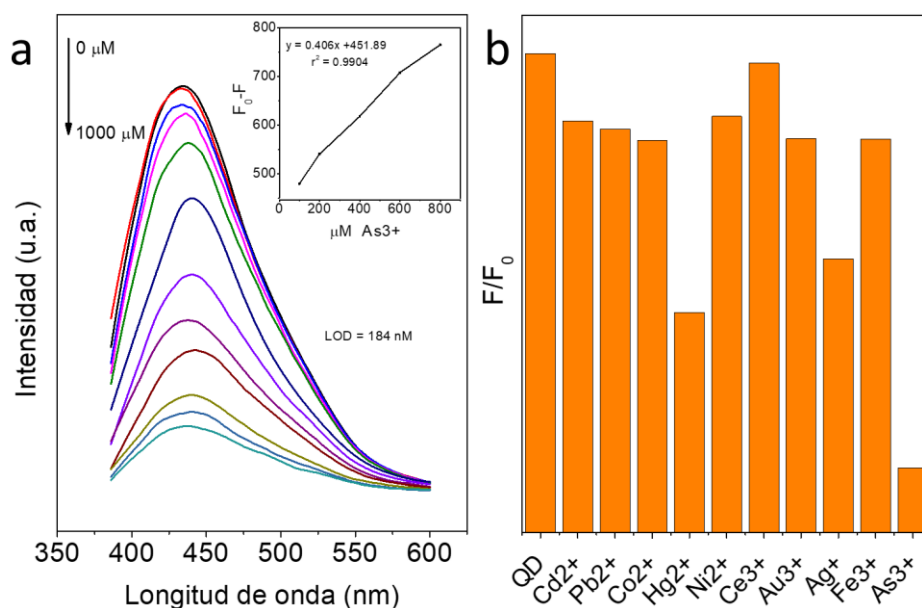
**Figura 47. Espectros de emisión de fluorescencia bajo diferentes longitudes de onda de excitación de MoS<sub>2</sub>-QD-TT.**

El aumento del QY de los MoS<sub>2</sub> QD se produjo debido a la incorporación de grupos de nitrógeno los cuales aumentaron la densidad electrónica de la estructura [105]. Estos resultados revelan que el MoS<sub>2</sub> QD tienen una excelente estabilidad.

### 3.3.6 Evaluación de los sistemas coloidales de QD de MoS<sub>2</sub> como sensores fluorescentes.

Según los resultados de la caracterización, los QD de MoS<sub>2</sub> tienen las características ópticas y estructurales de materiales a nanoescala con potenciales aplicaciones como detector de fluorescencia. El ion As<sup>3+</sup> podría exhibir una excelente capacidad de inhibición de la fluorescencia de los QD-MoS<sub>2</sub>. La muestra MoS<sub>2</sub>-QD-TT presentó mejor QY, por lo tanto, los ensayos de inhibición de fluorescencia se realizaron con esta muestra. La Figura 48a muestra los espectros de fluorescencia de MoS<sub>2</sub>-QD-TT en presencia de diferentes concentraciones de As<sup>3+</sup>. A medida que la concentración de As<sup>3+</sup> varió de 1 a 1000 μM, la intensidad de fluorescencia de MoS<sub>2</sub>-QD-TT disminuyó gradualmente y se obtuvo una respuesta lineal en el rango de 100 a 800 μM. Como se muestra en la figura 48a, la intensidad de fluorescencia tiende a ser constante después de la concentración 800 μM de As<sup>3+</sup>. En este caso, la intensidad de fluorescencia disminuyó a 86.5%. La figura 48a muestra la relación de PL con la concentración de iones As<sup>3+</sup> en términos de F<sub>0</sub>-F; donde F<sub>0</sub> es la intensidad PL máxima de la dispersión de QDs de MoS<sub>2</sub> y F es la intensidad PL medida después de cada adición de solución de As<sup>3+</sup>. Interesantemente, la intensidad de PL de los QD de MoS<sub>2</sub> muestra una buena relación lineal entre la intensidad PL (F<sub>0</sub> - F) y la concentración de As<sup>3+</sup> ([C]) en el rango de 100 μM a 800 μM. El cálculo del límite de detección (LOD) se realizó a partir del ajuste lineal de los datos, lo que resultó en  $F_0 - F = 0.406 [C] + 451.89$ , con un coeficiente de correlación de 0.99. El LOD fue 184 nM basado en  $3 \sigma / k$ ; donde  $\sigma$  es la desviación estándar de la medición en blanco con  $n = 5$ ,  $n$  corresponde a la desviación estándar obtenida de cinco mediciones y  $k$  es la pendiente entre la intensidad de fluorescencia versus la concentración. El valor obtenido se comparó con otros detectores As<sup>3+</sup> y resultó estar entre los rangos establecidos (26-250 nM) [77, 194, 195]. Para evaluar la selectividad de los QDs hacia los iones metálicos, los espectros de fluorescencia de los QDs se midieron individualmente en presencia de diversos iones metálicos, incluidos Ag<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Au<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> y Ni<sup>2+</sup>. El gráfico de histograma de selectividad obtenido se muestra en la figura 48b. Los QD de MoS<sub>2</sub> exhiben una selectividad distinta hacia los iones metálicos. Sin embargo, As<sup>3+</sup> muestra el efecto de inhibición más fuerte en la intensidad PL de los QD de MoS<sub>2</sub>. El mecanismo de apagado en este sistema, utiliza la química de enlace As-S para la detección selectiva de arsénico. El As<sup>3+</sup> es relativamente más tóxico debido a la capacidad de formación compleja con varias enzimas y coenzimas involucradas en el metabolismo humano a través de enlaces As-O o As-S [71]. As<sup>3+</sup> forman enlaces

fuerzas con O y S, donde la fuerza de enlace de As-O ( $481 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) es ligeramente mayor en comparación con la de As-S ( $379 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). No obstante, los enlaces As-O son susceptibles de sufrir hidrólisis en condiciones acuosas [196]. La presencia en la estructura de los QDs de MoS<sub>2</sub> de ambos elementos S y O lo que indujo la selectividad hacia el arsenito. Este resultado indica que los QD de MoS<sub>2</sub> muestran una alta selectividad y sensibilidad para la detección de As<sup>3+</sup>.

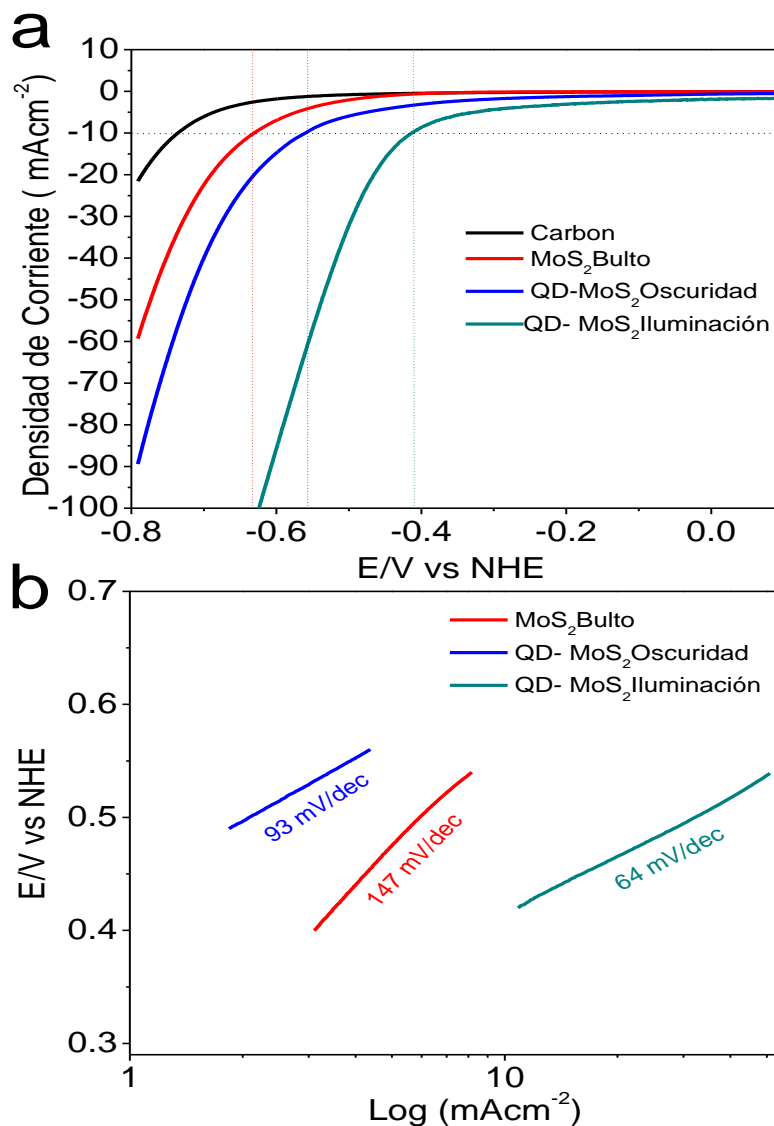


**Figura 48. a) Espectros de fluorescencia de MoS<sub>2</sub>-QDs-TT en presencia de diferente concentración de As<sup>3+</sup>. El recuadro muestra una relación lineal entre la intensidad de fluorescencia de MoS<sub>2</sub>-QD-TT y la concentración de As<sup>3+</sup> y b) Selectividad de la detección de As<sup>3+</sup> en presencia de As<sup>3+</sup> y otros iones.**

### 3.3.7 Evaluación de los sistemas coloidales de QD de MoS<sub>2</sub> como catalizadores en la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

Adicional al estudio de detección de As<sup>3+</sup>, se exploró la reactividad de los QDs MoS<sub>2</sub> mediante una reacción que promueve el MoS<sub>2</sub> como electrocatalizador, que es la reacción de evolución de hidrógeno, HER por sus siglas en ingles [21, 98]. La actividad HER de estos materiales se midió utilizando la configuración de celda electroquímica de tres electrodos y utilizando como electrolito soporte el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1M. Los experimentos de voltamperometría lineal se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de potencial de 50 mV /s, como se describe en la sección experimental y en informes anteriores. Como se muestra en la figura 49a se llevaron a cabo dos series de experimentos un set, bajo condiciones típicas de laboratorio y otro set donde el electrodo

de trabajo, carbono vítreo modificado con MoS<sub>2</sub>-QD-TT, se iluminó usando una lámpara UV y la actividad de evolución de hidrógeno se midió después de 30 minutos de iluminación. De las curvas obtenidas se analizaron el sobrepotencial de HER a una densidad de corriente de 10 mA / cm<sup>2</sup> para comparar el desempeño de los sistemas estudiados. Para los MoS<sub>2</sub>-QD-TT fue de 0.55 V y la corriente medida en cada potencial se incrementa con el tiempo de iluminación usando la lámpara UV, el sobrepotencial a 10 mA / cm<sup>2</sup> se desplaza hacia un potencial más bajo, 0.41V. La densidad de corriente negativa observada a un potencial de -0.8V para el MoS<sub>2</sub> QD sin iluminación es de -90 mA y aumenta hasta al menos -100 mA con 30 minutos de iluminación con luz ultravioleta. El aumento en la corriente negativa y el cambio en el potencial de inicio podrían deberse a que se generan más portadores de carga al absorber los fotones de la luz entrante, lo que puede aumentar la actividad electroquímica de los electrodos. Los trabajos anteriores reportan que la actividad HER se origina en los bordes de azufre de las capas de MoS<sub>2</sub>, mientras que los planos basales son catalíticamente inertes, el dopaje con N de MoS<sub>2</sub> puede aumentar el número de sitios activos al promover la actividad en HER de los bordes terminales de S, mejorar la actividad de los bordes terminales de Mo y aumentar la conductividad del plano basal de MoS<sub>2</sub> [105]. Las pendientes de Tafel esperadas para los mecanismos de reacción anteriores son 120, 40 y 30 mV para las reacciones de reacción de Volmer, Heyrovsky y Tafel respectivamente [197]. Las pendientes de Tafel (figura 49b) calculadas para las muestras fueron: 147, 93 y 64 mV / dec para el MoS<sub>2</sub> bulk, MoS<sub>2</sub> QD antes y después de la iluminación, respectivamente. Los valores de la pendiente de Tafel son comparables con los de la reacción de Heyrovsky. La notable actividad catalítica de MoS<sub>2</sub> QD sugiere que PLALM podría ser un método eficiente para preparar excelentes catalizadores basados en dichos calcogenuros de metales de transición hacia HER.



**Figura 49. a) Curvas de voltamperometría lineal para la HER utilizando los electrodos a base de MoS<sub>2</sub> en electrolito de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M y b) Grafico de la pendiente de Tafel para los diversos sistemas analizados.**

Se ha desarrollado un método eficaz para fabricar QD de MoS<sub>2</sub> dopados con N, preparados mediante la combinación de PLAL en DMF y tratamiento solvotérmico. MoS<sub>2</sub> QD exhibe un PL notable a 445 nm bajo excitación de una luz ultravioleta. El QY de MoS<sub>2</sub> QD se incrementó al 6.2% después del tratamiento solvotérmico, exhibiendo una excelente intensidad de fotoluminiscencia. Se probaron los QD de MoS<sub>2</sub> como sensores fluorescentes, se encontró que la inhibición de PL ocurre cuando los QD de MoS<sub>2</sub> están en presencia de As<sup>3+</sup>. Este método presenta

una alta selectividad, la detección óptica simple y visible puede encontrar amplias aplicaciones en la detección de  $\text{As}^{3+}$  en soluciones acuosas.



### 3.4 Síntesis de puntos cuánticos de WS<sub>2</sub> dopados con nitrógeno para ser utilizados en la catálisis de la reacción de evolución de hidrógeno inducida por la luz.

En esta sección se presentan los resultados y discusión sobre la preparación de WS<sub>2</sub> dopados con nitrógeno, por la técnica de ablación con láser en 1,2 dimetilformamida (DMF). También se discutirán los resultados del estudio de su aplicación como fotocatalizador en HER.

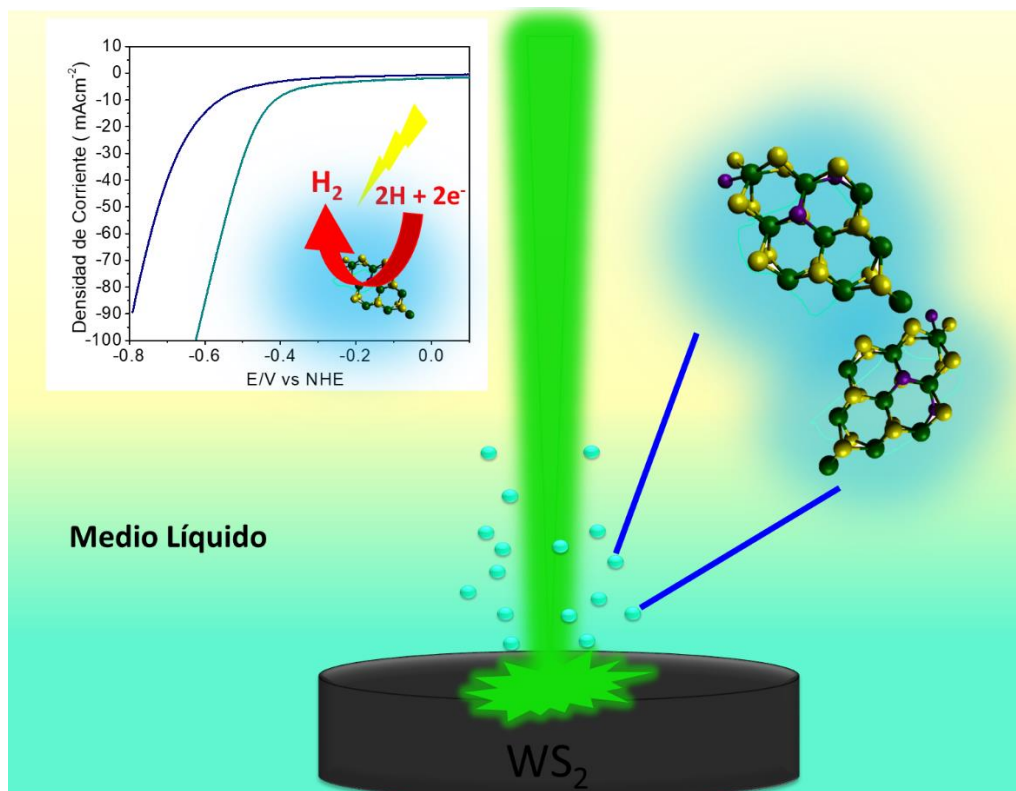


Figura 50. Resumen grafico de la obtención de del trabajo.

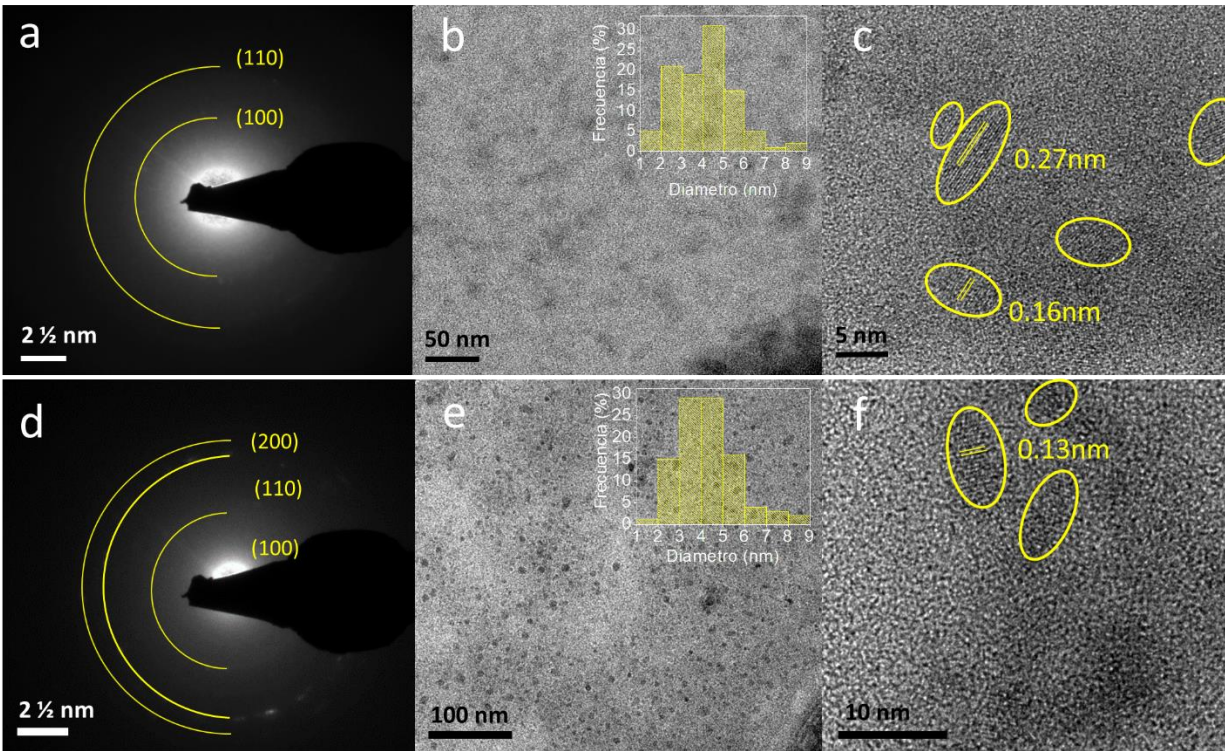
#### 3.4.1 Obtención de QD de WS<sub>2</sub>.

Los QD de WS<sub>2</sub> se prepararon mediante ablación con láser en DMF, las dispersiones obtenidas se centrifugaron durante varios minutos para separar las partículas de mayor tamaño, como resultado la centrifugación se obtuvo una solución coloidal transparente de color amarillo. Los valores de potencial Z para los coloides después de la ablación y las muestras después del tratamiento solvotérmico presentaron valores negativos -3.14 y -27.8, respectivamente. Esto debido a la naturaleza de la muestra y el solvente, por otro lado, el aumento del potencial indica que la muestra alcanza mayor estabilidad coloidal, después de ser sometida al tratamiento solvotérmico. La carga superficial se genera por diversos mecanismos, durante el proceso de ablación es posible que la

formación de plasma resulte en especies con carga que se adsorben sobre la superficie de las partículas. Sin embargo, cuando el potencial se incrementa en la superficie, una mayor cantidad de especies con carga se adsorben, esto puede ser resultado de la disolución de partículas de menor tamaño durante el tratamiento solvotérmico que resulta puede resultar en el crecimiento de las partículas de mayor tamaño. Este mecanismo se conoce como añejamiento de Ostwald. Por otro lado puede ser que solo las especies con carga se adsorban en la superficie incrementando el potencial y favoreciendo la estabilización coloidal mediante repulsión electrostática.

### **3.4.2 Análisis de la morfología y microestructura de los QDs de WS<sub>2</sub> por Microscopia electrónica de transmisión.**

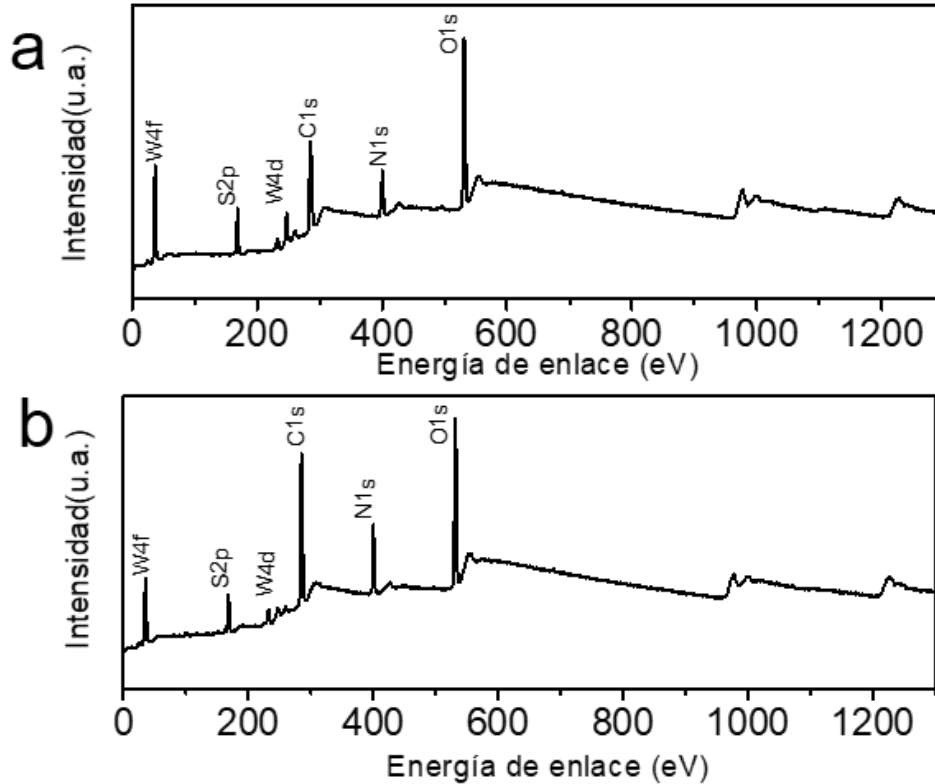
Las muestras de QDs se analizaron mediante microscopía electrónica de transmisión para determinar el tamaño de los QD de WS<sub>2</sub> y estudiar el efecto del tratamiento térmico sobre las características morfológicas. Las imágenes TEM de QD WS<sub>2</sub> antes y después del tratamiento solvotérmico se muestran en la figura 51. Es posible observar que las partículas no se encuentran aglomeradas. La distribución de tamaños se muestra en los histogramas ubicados en el recuadro de las figuras 51b y 51e, indicando del tamaño promedio para ambas muestras alrededor de 4.5 nm. Sin embargo, se puede observar que existe una menor cantidad de partículas pequeñas en la muestra con tratamiento térmico, corroborando el fenómeno de Ostwald, que sugiere que las partículas pequeñas se disuelven a condiciones solvotérmicas. Se analizó la estructura cristalina mediante la obtención del patrón de difracción electrónica de área seleccionada (SAED) que revela que los QD de WS<sub>2</sub> son cristalinos incluso después del tratamiento térmico se observa con una mayor definición los puntos de difracción (Figura 51d). Las distancias medidas  $d$  de los WS<sub>2</sub> QD fueron 0.13, 0.16 y 0.27 nm, que corresponde a los planos (200), (110) y (100) respectivamente. Un arreglo altamente ordenado y con la presencia de líneas asociadas a los planos cristalinos en una partícula puede ser observado en la imagen TEM de alta resolución (HRTEM), este arreglo bien definido de un QD de WS<sub>2</sub> confirma que los QD son cristalinos y que el tratamiento solvotérmico, mejora la cristalinidad ya sea por la incorporación de nitrógeno en las vacancias o por la interacción entre partículas que propicien un re arreglo estructural por acción de la temperatura de la partícula de (figura 51c y 51f).



**Figura 51.** a) Patrón SAED de las WS<sub>2</sub>-QD, b) Imagen de TEM de los WS<sub>2</sub>-QD. El recuadro corresponde a la distribución del tamaño de partícula, c) Imagen de HRTEM de los WS<sub>2</sub>-QD, d) patrón SAED de las WS<sub>2</sub>-QD-TT, e) Imagen de TEM de los WS<sub>2</sub>-QD-TT. El recuadro corresponde a la distribución del tamaño de partícula, c) Imagen de HRTEM de los WS<sub>2</sub>-QD-TT.

### 3.4.3 Estudio de la estructura química de los QDs de WS<sub>2</sub> por XPS.

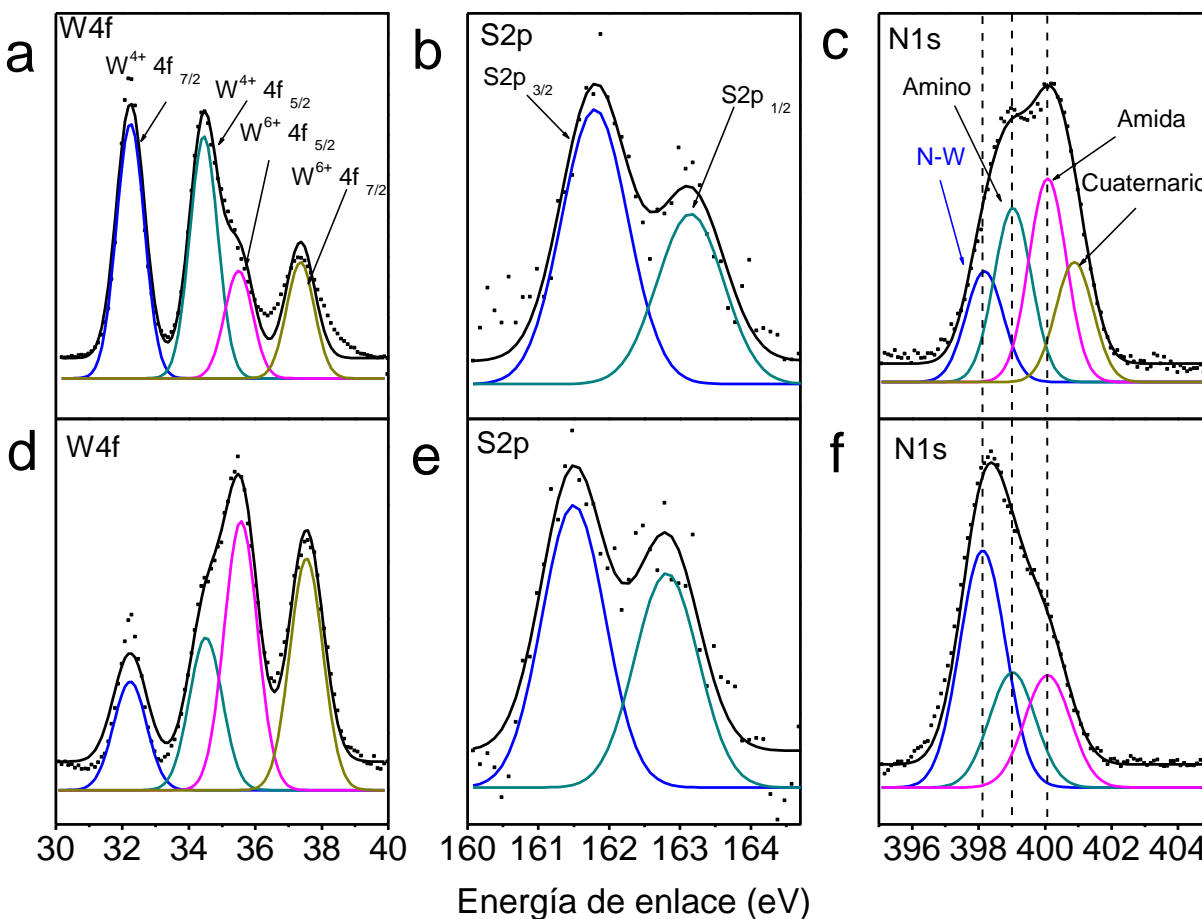
El XPS se realizó para analizar los estados químicos de W y S en los WS<sub>2</sub> QD (figura 52). De acuerdo con los espectros de baja resolución de las muestras, los picos de fotoemisión que se presentan corresponden a W, S, N, C y O lo que indica que las muestras se doparon con nitrógeno durante la preparación por ablación láser (figura 53). Los espectros de alta resolución del W4f muestra un pico doble a 32.23 eV el cual corresponde a W<sup>4+</sup>f<sub>7/2</sub> y 34.47 eV (W<sup>4+</sup>f<sub>5/2</sub>), dichas señales son características del WS<sub>2</sub> [27]; se identifican además en los espectros un componente de baja intensidad a 35.48 y 37.33 eV el cual se atribuye a las especies de W<sup>6+</sup>, que podría originarse por la oxidación de los bordes W durante la ablación WS<sub>2</sub>.



**Figura 52. a) Análisis de XPS de baja resolución de QD de WS<sub>2</sub> antes del tratamiento solvotérmico, b) Análisis de XPS de baja resolución de QD de WS<sub>2</sub> después del tratamiento solvotérmico.**

En el espectro de alta resolución del S2p (figura 53), se encontró un pico a 161.69 eV en cual está asociado a S 2p<sub>3/2</sub> y otro pico a 163.15 eV correspondiente a S 2p<sub>1/2</sub>. Las energías de enlace corresponden con los valores reportados para muestras WS<sub>2</sub>. El enlace N-W se observa claramente a 398.10 eV [198], en el espectro XPS de alta resolución de N 1s que se muestra en la figura 53c, así mismo el análisis revela que los átomos de N pueden estar presentes en la estructura de WS<sub>2</sub> en tres configuraciones: amino, amida y cuaternario, por otro lado el aumento de carbono en la estructura podría sugerir que la incorporación de nitrógeno podría ser en forma del grupo funcional amida. Curiosamente, es posible observar que después del tratamiento solvotérmico, la fracción oxidada del WS<sub>2</sub> aumenta, del mismo modo, el nitrógeno presenta un aumento, pero el nitrógeno cuaternario desaparece, posiblemente debido al aumento del oxígeno en la estructura WS<sub>2</sub> por el tratamiento solvotérmico. Estos resultados indican que algunos de los átomos de S fueron

reemplazados por átomos de N en el proceso de formación de las nanopartículas y durante el tratamiento térmico hay una contribución mayor de especies oxidadas en la superficie.

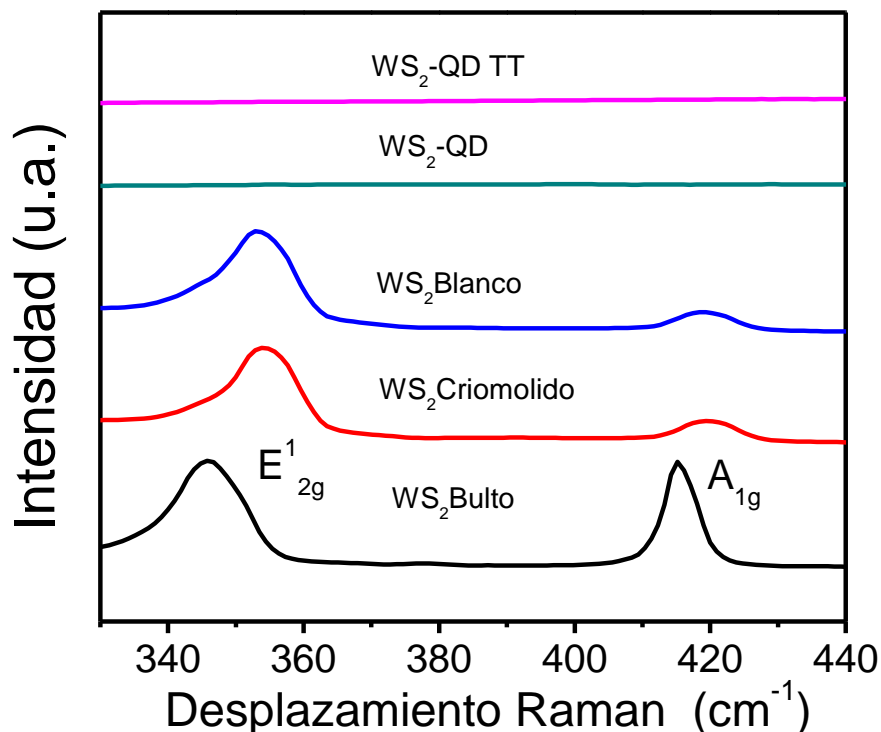


**Figura 53. a) Deconvolución del análisis de XPS de W4f de WS<sub>2</sub> QD antes del tratamiento solvotérmico b) Deconvolución del análisis de XPS de S2p de WS<sub>2</sub> QD antes del tratamiento solvotérmico, c) Deconvolución del análisis de XPS de N1 de WS<sub>2</sub> QD antes del tratamiento solvotérmico, d) Deconvolución del análisis de XPS de W4f de WS<sub>2</sub> QD antes del tratamiento solvotérmico e) Deconvolución del análisis de XPS de S2p de WS<sub>2</sub> QD después del tratamiento solvotérmico, d) Deconvolución del análisis de XPS de N1 de WS<sub>2</sub> QD después del tratamiento térmico, y f) Deconvolución del análisis de XPS de N1 de WS<sub>2</sub> QD después del tratamiento térmico.**

### 3.4.4 Análisis de la estructura del WS<sub>2</sub> por espectroscopia Raman.

En la figura 54 se muestran los espectros Raman de WS<sub>2</sub>, es posible observar dos picos intensos y característicos a 415 cm<sup>-1</sup> (A 1g) y 345 cm<sup>-1</sup> (E1 2g) para la muestra en bulto, las señales E1 2g y

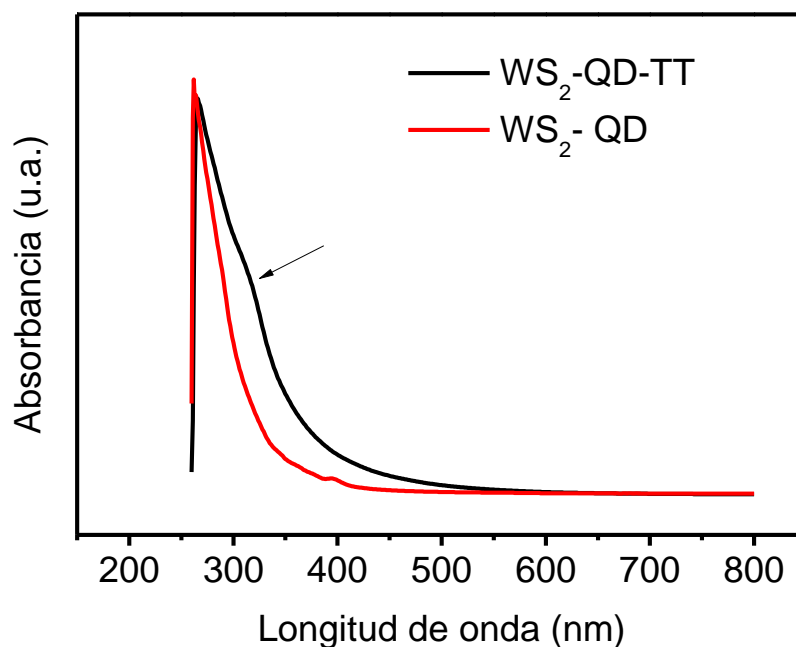
$A_{1g}$  son los dos modos de fonón óptico en el centro de la zona de Brillouin. La señal  $E_{12g}$  corresponde a un modo óptico en el plano, mientras que el  $A_{1g}$  corresponde a las vibraciones fuera del plano de los átomos de azufre [14]. El pico de  $A_{1g}$  de la muestra criomolidada tiene un desplazamiento hacia el rojo del orden de  $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$  con respecto a la muestra en bulto, la posición de pico de  $E_{2g}$  también sufrió un desplazamiento, las señales presentadas por el material criomolidado fueron  $420$  y  $351 \text{ cm}^{-1}$  para  $A_{1g}$  y  $E_{2g}^1$ , respectivamente. Debido a que se ha reportado que los espectros Raman para el  $WS_2$  son muy sensibles a cambios microestructurales, es posible que este desplazamiento se deba a que el material en bulto se exfolia en nanolaminas durante el proceso de molienda. Por otro lado para los espectros Raman de los QD de  $WS_2$  antes y después del tratamiento solvotérmico, no se observa ningún pico característico dichos resultados coinciden con trabajos reportados anteriormente[14, 27]. Posiblemente podría deberse a que el solvente residual que se adsorbe en los QD estaría en la superficie de los puntos cuánticos y debilitaría las señales Raman, además de la ausencia de interacciones entre las capas debido al tamaño de partícula lo cual disminuiría o anularía la intensidad de las señales Raman.



**Figura 54. Espectro Raman de las estructuras estudiadas de  $WS_2$**

### 3.4.5 Estudio de las propiedades ópticas de QD de WS<sub>2</sub>.

Con el fin de investigar las propiedades ópticas, los QD de WS<sub>2</sub> se caracterizaron por espectroscopias UV-Vis-NIR y espectroscopia de fluorescencia. En la Figura 55, se muestran los espectros UV-Vis-NIR y solo es posible observar un pico alrededor de 267 nm antes y después del tratamiento solvotérmico debido a la característica excitónica de los QD, sin embargo, después del tratamiento solvotérmico en la muestra WS<sub>2</sub>-QD-TT aparece una señal débil alrededor de los 320 nm, esto podría deberse a un aumento en tamaño de partícula por el tratamiento térmico. Aunque el máximo de absorción se mantiene sin cambios tras el tratamiento solvotérmico, el band gap si presenta un desplazamiento puesto que para la muestra WS<sub>2</sub>-QD obtuvimos un valor de 3.89 eV mientras que para la muestra WS<sub>2</sub>-QD-TT el valor fue de 2.70 eV, esto es indicativo de un aumento de tamaño de partícula, como resultado del tratamiento solvotérmico.

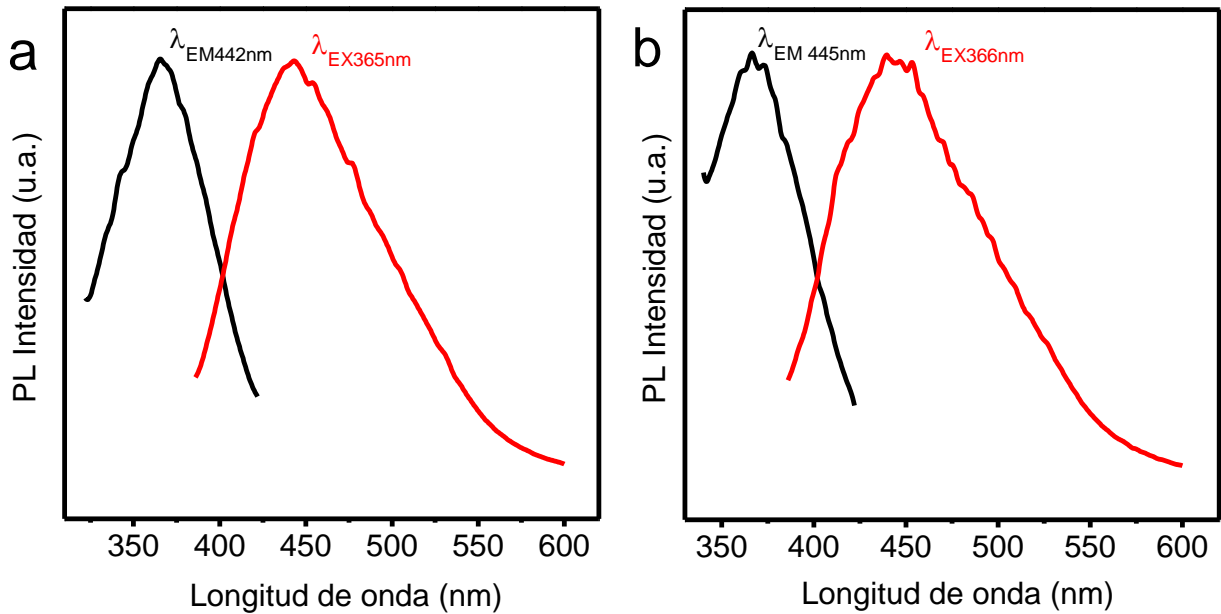


**Figura 55.** Espectros de absorción de QD de WS<sub>2</sub> antes y después del tratamiento térmico.

Las propiedades de PL de las dispersiones coloidales de QDs de WS<sub>2</sub> fueron evaluadas adquiriendo los espectros de intensidad de fotoluminiscencia en emisión y excitación. En la figura 56, se puede observar para la muestra WS<sub>2</sub>-QD que la emisión máxima se encuentra a 445 nm con una longitud de onda de excitación de 366 nm mientras que para WS<sub>2</sub>-QD-TT que la emisión máxima se



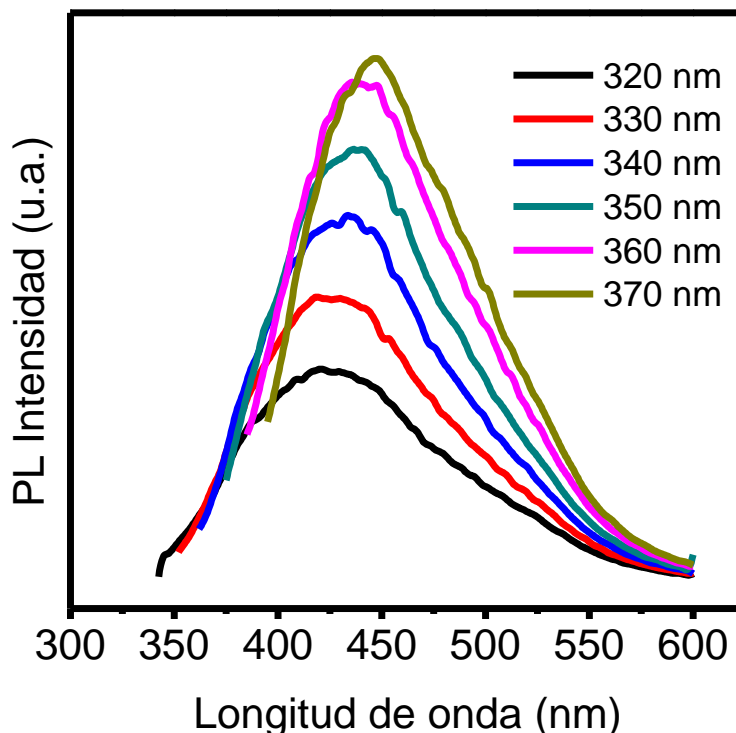
encuentra en 442 nm con una longitud de onda de excitación de 365 nm. Aunque no es posible observar una diferencia notable en los espectros de fluorescencia, la intensidad de la fluorescencia aumenta significativamente después del tratamiento térmico. Esto fue corroborado mediante el cálculo del rendimiento cuántico para la muestra con tratamiento térmico fue de 14%, muy superior al presentado por la muestra WS<sub>2</sub>-QD del 4%.



**Figura 56.a) Espectro de emisión y excitación de WS<sub>2</sub>-QD y b) Espectro de emisión y excitación de WS<sub>2</sub>-QD-TT.**

Con el fin de analizar la dependencia de la  $\lambda_{EM}$  con respecto a  $\lambda_{EX}$  se adquirieron los espectros de emisión utilizando un barrido de excitaciones. Como se muestra en la figura 57, el pico de fluorescencia cambia de 420 a 445 nm con una longitud de onda de excitación que varía de 320 a 370 nm. Se puede observar que la emisión máxima se ubica alrededor de 445 nm con una longitud de onda de excitación de 370 nm. La característica de fluorescencia dependiente de la longitud de onda puede atribuirse a la polidispersidad de WS<sub>2</sub> QD [27].





**Figura 57. Espectros de emisión de WS<sub>2</sub>-QD-TT a diferentes longitudes de onda de excitación.**

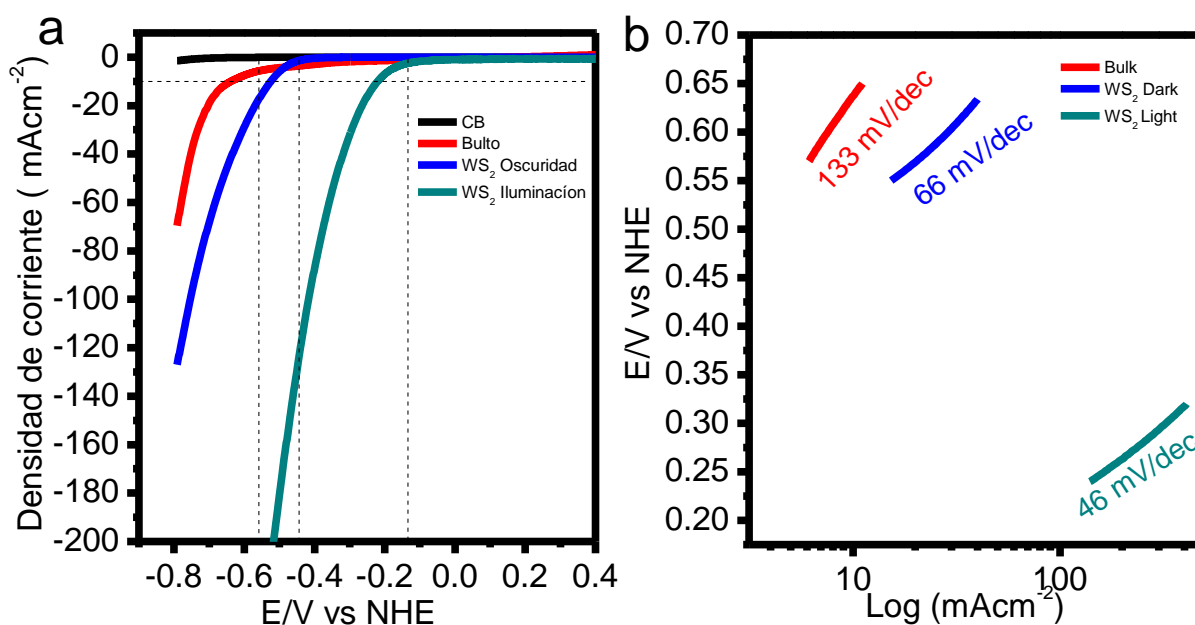
### 3.4.6 Estudio de la actividad catalítica en HER de las dispersiones coloidales de QD de WS<sub>2</sub>.

La actividad catalítica para la reacción de evolución de hidrógeno de los QD de WS<sub>2</sub> con tratamiento solvotérmico dopados con N fueron analizados utilizando la configuración electroquímica estándar de tres electrodos en el electrolito de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1 M con una velocidad de exploración de 100 mVs<sup>-1</sup>, utilizando un resorte de platino como contraelectrodo, un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de carbono vítreo modificado con QD de WS<sub>2</sub> dopados con nitrógeno. Para estudiar el desempeño electrocatalítico de los QDs de WS<sub>2</sub> y aprovechando las propiedades fotónicas el experimento se llevó a cabo en oscuridad y en iluminación usando una lámpara UV, la actividad de evolución de hidrógeno se midió en oscuridad y después de 30 minutos de iluminación. En la figura 58a se muestra que para catalizadores de WS<sub>2</sub> en bulto, presenta un potencial on-set en -552 mV, dicho valor corresponde al potencial mínimo necesario para inducir la reacción de evolución de hidrógeno. El potencial onset con los QD de WS<sub>2</sub> fue de - 438mV, sin embargo, cuando sometemos a los QD de WS<sub>2</sub> a 30 min de exposición a la luz el potencial de inicio de la reducción

catódica del agua se recorre hacia valores más positivos  $-135\text{mV}$ . Un segundo parámetro importante que hay que observar para los materiales para catálisis de HER es el sobrepotencial necesario para lograr la una corriente catódica de  $-10 \text{ mAcm}^{-2}$ . En la división del agua por vía solar, el potencial para el electrodo de  $-10 \text{ mAcm}^{-2}$  es una cifra común de mérito porque esta es la densidad de corriente esperada en un dispositivo solar con una eficiencia del 12.3%, que está en el orden de la eficiencia mínima que se requeriría en base al costo [97]. En esta perspectiva, usamos la métrica de  $10 \text{ mAcm}^{-2}$  para comparar las actividades totales de los electrodos de los catalizadores HER. Por lo para el  $\text{WS}_2$  en bulto el sobrepotencial necesario para lograr la una corriente catódica de  $-10 \text{ mAcm}^{-2}$  es de  $-648 \text{ mV}$ , mientras que para  $\text{WS}_2\text{-QD-TT}$  el sobrepotencial necesario fue  $-522 \text{ mV}$  para llegar a la misma corriente catódica. Después de someter a los QD de  $\text{WS}_2$  a iluminación por 30 min el sobrepotencial requerido para lograr la una corriente catódica de  $-10 \text{ mAcm}^{-2}$  es de  $-217\text{mV}$ , además la densidad de corriente medida aumenta después de la exposición a iluminación hasta valores de  $-200\text{mA}$ , dichos resultados son prometedores teniendo en cuenta que el potencial del Pt para lograr una corriente catódica de  $-10 \text{ mAcm}^{-2}$  es de  $-200\text{mV}$  [199]. El incremento en la corriente y el cambio en el potencial de inicio podrían deberse a una mayor carga, los portadores se generan al absorber fotones de la luz entrante, lo que puede aumentar la actividad electroquímica de los electrodos. El  $\text{WS}_2$  dopado con N presenta la mejor actividad catalítica de HER debido al equilibrio de dispersión y, por otro lado, los dopantes de nitrógeno en  $\text{WS}_2$  QD pueden aumentar el número de sitios activos mediante la activación de la actividad HER de S-edge y mejorar la conductividad eléctrica. Además, la actividad HER mejorada se estimó aún más mediante la comparación de las pendientes de Tafel que se ajustaron a la ecuación de Tafel ( $\eta = b \log j + a$ , donde  $\eta$  representa un potencial excesivo,  $j$  es la densidad de corriente,  $b$  es la pendiente de Tafel y  $a$  es una constante) Una pendiente de Tafel más pequeña significa un aumento más rápido de la tasa HER con potenciales aumentados[200]. Como se muestra en la figura 58b, la pendiente de Tafel producida de  $\text{WS}_2\text{-QD TT}$  fue de  $66 \text{ mV dec}^{-1}$ , mucho más pequeña que la de Bulk  $\text{WS}_2$  ( $133 \text{ mV dec}^{-1}$ ), pero después del tiempo de iluminación usando el UV, la pendiente de Tafel de  $\text{N-WS}_2\text{-QD TT}$  fue  $46 \text{ mV dec}^{-1}$ , el mecanismo para HER en medios ácidos típicamente involucra tres reacciones principales:

1.  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e-catalizador} \leftrightarrow \text{H-catalizador} + \text{H}_2\text{O}$  (reacción de Volmer,  $120 \text{ mV dec}^{-1}$ )
2.  $\text{Catalizador } 2\text{H} \leftrightarrow \text{catalizador } \text{H}_2$  (reacción de Tafel,  $30 \text{ mV dec}^{-1}$ )

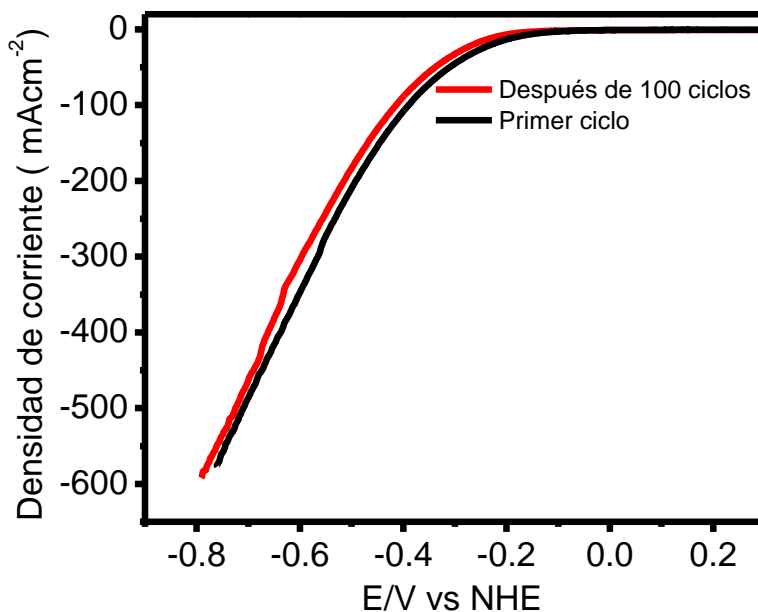
3.  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e-catalizador} + \text{H-catalizador} \leftrightarrow \text{H}_2\text{-catalizador} + \text{catalizador} + \text{H}_2\text{O}$  (reacción de Heyrovsky,  $40 \text{ mV dec}^{-1}$ )



**Figura 58. a) HER en WS<sub>2</sub>-QD-TT en presencia de 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y b) Grafico de Tafel.**

La reacción de Volmer es la primera reacción para HER, que produce átomos de hidrógeno adsorbidos en la superficie del electrodo mediante la descarga de protones hidratados ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Más tarde, el H adsorbido puede reaccionar con  $\text{H}_3\text{O}^+$  en solución (reacción de Heyrovsky) u otro H adsorbido en el electrodo (reacción de Tafel) para liberar  $\text{H}_2$ , dependiendo del tipo de electrodo [95, 200]. Los resultados sugieren que el mecanismo de reacción de WS<sub>2</sub>-QD-TT cambia de Volmer - Heyrovsky a Heyrovsky debido a la excitación de los materiales con la iluminación UV. Estos resultados son comparables con la literatura donde se reportan pendientes de Tafel 50 - 70 mV/dec, para el material exfoliado y QD [199] [14]. El remplazo del raro y costoso platino como catalizador está impulsando la búsqueda de nuevos materiales abundantes en la tierra que ayudarán a impulsar la economía del hidrógeno. El WS<sub>2</sub>, están emergiendo como electrocatalizadores prometedores y económicamente rentable para la reacción de HER, por su disponibilidad y su versatilidad como material nanoestructurado, aunado a sus buenos resultados en la catálisis de HER. La estabilidad electroquímica es otro parámetro significativo para los catalizadores HER. Para estimar la durabilidad de WS<sub>2</sub>-QD-TT, las curvas de polarización de comparación para el catalizador en el

primer ciclo y después de 100 ciclos se muestran en la figura 59, las dos curvas casi se superponen, lo que implica la alta estabilidad catalítica de WS<sub>2</sub>-QD TT.



**Figura 59. Curvas de polarización de HER de WS<sub>2</sub>-QD-TT durante el primer ciclo y después de 100 ciclos.**

Se prepararon con éxito QD de WS<sub>2</sub> coloidales dopados con N. La síntesis por PLALM permitió la alta producción de una dispersión coloidal estable de QD de WS<sub>2</sub>. El posterior tratamiento solvotérmico en DMF incorporó grupos funcionales de oxígeno y nitrógeno, e incrementó ligeramente el tamaño de partícula. Las propiedades ópticas de los QD de WS<sub>2</sub> se incrementaron notablemente, exhibiendo una excelente intensidad de fotoluminiscencia alcanzando un QY de 14 % después del tratamiento solvotérmico a 120 °C. Estos QD de WS<sub>2</sub> fueron evaluados como catalizadores en HER con estimulación de luz ultravioleta, se demostró que la actividad catalítica cambiaba drásticamente en la reacción de evolución de hidrógeno, bajo iluminación de luz ultravioleta, el onset se recorre hacia valores más positivos y el sobrepotencial requerido para lograr una corriente catódica de  $-10 \text{ mAcm}^{-2}$  es de  $-217 \text{ mV}$ , por otro lado la velocidad de reacción también aumenta, estos resultados sugieren que el mecanismo de reacción cambia por efecto de la estimulación con luz ultravioleta.

## CAPÍTULO 4

### CONCLUSIÓN.

- Es posible obtener puntos cuánticos de grafeno a partir de un blanco de grafito, utilizando la técnica de PLALM.
- Durante la síntesis de N-GQD por PLALM es posible obtener una fracción de estructuras con la estructura cristalina de diamante.
- Es posible el dopaje de la estructura y la superficie de GQD con N mediante un método eficiente de dos pasos.
- El medio DMF en la PLALM actúa también como fuente de nitrógeno. PLALM permite la alta producción de una dispersión coloidal estable de N-GQD.
- El tratamiento solvotérmico en DMF redujo los grupos funcionales de oxígeno, aumentó el contenido de nitrógeno en N-GQD y restauró la estructura conjugada en los N-GQD como se demostró mediante diversas técnicas de caracterización.
- Las propiedades ópticas de los N-GQD aumentaron drásticamente, exhibiendo una excelente intensidad de fotoluminiscencia que alcanzó un QY de 4.05% después del tratamiento solvotérmico a 120 °C.
- El apagado de fluorescencia de N-GQD (apagado) se produjo en presencia de  $\text{Fe}^{3+}$ , las pruebas de selectividad demostraron que es un sistema específico para  $\text{Fe}^{3+}$ .
- Los N-GQD presentan un mecanismo selectivo de activación y desactivación de la fotoluminiscencia sensible para detectar la presencia de AA en solución acuosa, puesto que con la adición de AA se recuperó la fluorescencia (encendido).
- Se prepararon películas híbridas N-GQD / RGO con alta fotorrespuesta utilizando N-GQD y GO como precursores.
- La técnica de rociado mecánico es un método que permite una buena distribución y homogeneidad de los materiales.
- El diseño de la película influyó en la microestructura, ajustando las funcionalidades químicas y las propiedades eléctricas, dando como resultado una fotocorriente más alta así como el aumento de la conductividad en un orden de magnitud en las películas preparadas mezclando la dispersión y el depósito posterior por rociado mecánico a 315 ° C.

- Se obtuvieron película híbrida de carbono N-GQD / RGO con alta fotorrespuesta y alta conductividad lo que las convierte en posibles candidatos en aplicaciones de dispositivos fotoeléctricos.
- Se demostró que las películas híbridas basadas en N-GQD / RGO son candidatos ideales para el SERS, puesto que presentan un notable mejoramiento de la señal Raman. Las películas híbridas N-GQD / RGO presentan una transferencia de carga eficiente y considerablemente mayor con moléculas blanco (CV y MB) que la película de RGO, lo que produce que el efecto SERS sea más significativamente mejor. Finalmente, el factor de mejoramiento de la señal Raman observado fue del orden de magnitud de  $10^3$ , lo que proporciona una nueva vía para fabricar sustratos SERS, el efecto SERS basado en CM debido a un adsorción de las moléculas blanco directamente en las superficies N-GQD, debido a que las estructuras de los colorantes son similares al grafeno, dando como resultado un apilamiento  $\pi - \pi$ , esto sugiere que la transferencia de carga puede ocurrir fácilmente entre la película híbrida N-GQD / RGO y las moléculas de colorante, lo que inducirá un incremento en la señal de tipo químico.
- La vía para preparar la dispersión de N-GQD presentada en este trabajo permite el estudio de las propiedades ópticas de los nanomateriales basados en grafeno en función de la estructura y la morfología; y la producción de sensores de fluorescencia biocompatibles y bastante competitivos.
- Se desarrolló un método eficiente para fabricar los QD de MoS<sub>2</sub> dopados con N, preparados mediante la combinación del PLALM en DMF seguido de un tratamiento solvotérmico.
- El tratamiento solvotérmico, incrementa el contenido de nitrógeno en la estructura, así como la cristalinidad y el tamaño.
- Se obtuvieron MoS<sub>2</sub> QD altamente cristalinos con un rendimiento cuántico de 6.2% después del tratamiento solvotérmico.
- Es posible inhibir la fluorescencia de los QD de MoS<sub>2</sub> hasta un 85.6% cuando están en presencia de As<sup>3+</sup>.
- El límite de detección calculado para As<sup>3+</sup> fue de 184 nM. Este método de detección presenta alta selectividad, la detección óptica simple y visible puede encontrar amplias aplicaciones en la detección de As<sup>3+</sup> en soluciones acuosas.

- Los QD de MoS<sub>2</sub> presentan actividad catalítica notable en la reacción de evolución de hidrogeno, bajo iluminación de luz ultravioleta, el sobrepotencial a 10 mA / cm<sup>2</sup> se desplaza hacia un potencial más bajo de 0.41V, mientras que la corriente negativa también se desplaza a valores de -100 mA.
- Se desarrolló un método eficiente para fabricar los QD de WS<sub>2</sub> dopados con N, preparados mediante la combinación del PLALM en DMF seguido de un tratamiento solvotérmico.
- El tratamiento solvotérmico, incrementa el contenido de nitrógeno en la estructura, así como la cristalinidad.
- Se obtuvieron WS<sub>2</sub> QD altamente cristalinos con un rendimiento cuántico de 14% después del tratamiento solvotérmico.
- Los QD de WS<sub>2</sub> presentan actividad catalítica notable en la reacción de evolución de hidrogeno, bajo iluminación de luz ultravioleta, el on-set se recorre hacia valores más positivos -135mV.
- En presencia de la luz ultravioleta el sobrepotencial requerido para lograr una corriente catódica de -10 mAcm<sup>-2</sup> es de -217mV.
- La velocidad de reacción también sufre un cambio reportando una pendiente de Tafel de 46 mV dec<sup>-1</sup>.

## **PERSPECTIVAS**

A partir de los estudios y discusiones presentadas en la presente Tesis Doctoral, las perspectivas de trabajos a futuro, se pudieran orientar hacia dos direcciones principales:

En un primer plano estarían los trabajos enfocados en la búsqueda de nuevas aplicaciones de los QD de grafeno, WS<sub>2</sub> y MoS<sub>2</sub>, una de ellas pudiera ser la reducción de CO<sub>2</sub>.

Y en segundo plano, sería interesante realizar un estudio del dopado del material con la incorporación de otros iones tales como S o P durante la PLALM, así como una evaluación del comportamiento de los materiales cuando son dopados con S o P, los cuales podrían incrementar su actividad electro catalítica.



## 5. BIBLIOGRAFÍA

1. Bera, D., et al., *Quantum dots and their multimodal applications: a review*. Materials, 2010. **3**(4): p. 2260-2345.
2. Ekimov, A., *Optical properties of semiconductor quantum dots in glass matrix*. Physica Scripta, 1991. **1991**(T39): p. 217.
3. Bawendi, M.G., M.L. Steigerwald, and L.E. Brus, *The quantum mechanics of larger semiconductor clusters ("quantum dots")*. Annual Review of Physical Chemistry, 1990. **41**(1): p. 477-496.
4. Pu, Y., et al., *Colloidal synthesis of semiconductor quantum dots toward large-scale production: a review*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018. **57**(6): p. 1790-1802.
5. Kandi, D., S. Martha, and K. Parida, *Quantum dots as enhancer in photocatalytic hydrogen evolution: a review*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(15): p. 9467-9481.
6. Takagahara, T. and K. Takeda, *Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials*. Physical Review B, 1992. **46**(23): p. 15578.
7. Chhowalla, M., et al., *The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets*. Nature chemistry, 2013. **5**(4): p. 263.
8. Mal, J., et al., *Metal chalcogenide quantum dots: biotechnological synthesis and applications*. RSC advances, 2016. **6**(47): p. 41477-41495.
9. Milliron, D.J., et al., *Colloidal nanocrystal heterostructures with linear and branched topology*. Nature, 2004. **430**(6996): p. 190-195.
10. Puentes, V.F., K.M. Krishnan, and A.P. Alivisatos, *Colloidal nanocrystal shape and size control: the case of cobalt*. Science, 2001. **291**(5511): p. 2115-2117.
11. Mahler, B., et al., *Colloidal synthesis of 1T-WS<sub>2</sub> and 2H-WS<sub>2</sub> nanosheets: applications for photocatalytic hydrogen evolution*. Journal of the American Chemical Society, 2014. **136**(40): p. 14121-14127.
12. Wang, Z.M., *MoS<sub>2</sub>: materials, physics, and devices*. Vol. 21. 2013: Springer Science & Business Media.
13. Heine, T., *Transition metal chalcogenides: ultrathin inorganic materials with tunable electronic properties*. Accounts of chemical research, 2015. **48**(1): p. 65-72.
14. Xu, S., D. Li, and P. Wu, *One-pot, facile, and versatile synthesis of monolayer MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> quantum dots as bioimaging probes and efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction*. Advanced Functional Materials, 2015. **25**(7): p. 1127-1136.
15. Zhou, L., et al., *Facile sonication synthesis of WS<sub>2</sub> quantum dots for photoelectrochemical performance*. Catalysts, 2017. **7**(1): p. 18.
16. Bayat, A. and E. Saievar-Iranizad, *Synthesis of blue photoluminescent WS<sub>2</sub> quantum dots via ultrasonic cavitation*. Journal of Luminescence, 2017. **185**: p. 236-240.
17. Jiao, Y., et al., *A novel MoS<sub>2</sub> quantum dots (QDs) decorated Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheet/N-doped carbon dots heterostructure photocatalyst for photocatalytic hydrogen evolution*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. **247**: p. 124-132.
18. Lauritsen, J.V., et al., *Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS<sub>2</sub>-based hydrotreating catalysts*. Journal of Catalysis, 2007. **249**(2): p. 220-233.
19. Wang, X., et al., *One-step synthesis of water-soluble and highly fluorescent MoS<sub>2</sub> quantum dots for detection of hydrogen peroxide and glucose*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. **252**: p. 183-190.
20. Wang, H., et al., *Electrochemical tuning of vertically aligned MoS<sub>2</sub> nanofilms and its application in improving hydrogen evolution reaction*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013. **110**(49): p. 19701-19706.

21. Baldoví, H.G., et al., *Generation of MoS<sub>2</sub> quantum dots by laser ablation of MoS<sub>2</sub> particles in suspension and their photocatalytic activity for H<sub>2</sub> generation*. Journal of Nanoparticle Research, 2016. **18**(8): p. 240.
22. Xiao, P., et al., *Molybdenum phosphide as an efficient electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(8): p. 2624-2629.
23. Zhang, X., et al., *A facile and universal top-down method for preparation of monodisperse transition-metal dichalcogenide nanodots*. Angewandte Chemie International Edition, 2015. **54**(18): p. 5425-5428.
24. Wang, Y., et al., *Label-free fluorescence sensing of lead (II) ions and sulfide ions based on luminescent molybdenum disulfide nanosheets*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016. **4**(5): p. 2535-2541.
25. Gu, W., et al., *A facile and one-step ethanol-thermal synthesis of MoS<sub>2</sub> quantum dots for two-photon fluorescence imaging*. Journal of Materials Chemistry B, 2016. **4**(1): p. 27-31.
26. Ou, G., et al., *Defective molybdenum sulfide quantum dots as highly active hydrogen evolution electrocatalysts*. Nano Research, 2018. **11**(2): p. 751-761.
27. Yan, Y., et al., *Facile synthesis of water-soluble WS<sub>2</sub> quantum dots for turn-on fluorescent measurement of lipoic acid*. The Journal of Physical Chemistry C, 2016. **120**(22): p. 12170-12177.
28. Elets'kii, A.V. and B.M. Smirnov, *Fullerenes and carbon structures*. Physics-Uspexhi, 1995. **38**(9): p. 935.
29. Xu, X., et al., *Electrophoretic analysis and purification of fluorescent single-walled carbon nanotube fragments*. Journal of the American Chemical Society, 2004. **126**(40): p. 12736-12737.
30. Shen, J., et al., *Graphene quantum dots: emergent nanolights for bioimaging, sensors, catalysis and photovoltaic devices*. Chemical communications, 2012. **48**(31): p. 3686-3699.
31. Bacon, M., S.J. Bradley, and T. Nann, *Graphene quantum dots*. Particle & Particle Systems Characterization, 2014. **31**(4): p. 415-428.
32. Liu, M.L., et al., *Carbon dots: synthesis, formation mechanism, fluorescence origin and sensing applications*. Green chemistry, 2019. **21**(3): p. 449-471.
33. Lin, L., et al., *Luminescent graphene quantum dots as new fluorescent materials for environmental and biological applications*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014. **54**: p. 83-102.
34. Zhu, S., et al., *The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective*. Nano Research, 2015. **8**(2): p. 355-381.
35. Tetsuka, H., A. Nagoya, and S.-i. Tamura, *Graphene/nitrogen-functionalized graphene quantum dot hybrid broadband photodetectors with a buffer layer of boron nitride nanosheets*. Nanoscale, 2016. **8**(47): p. 19677-19683.
36. Zhang, Y.-L., et al., *Graphitic carbon quantum dots as a fluorescent sensing platform for highly efficient detection of Fe<sup>3+</sup> ions*. Rsc Advances, 2013. **3**(11): p. 3733-3738.
37. Zhao, J., et al., *Graphene quantum dots as effective probes for label-free fluorescence detection of dopamine*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016. **223**: p. 246-251.
38. Shi, F., et al., *Graphene quantum dots as selective fluorescence sensor for the detection of ascorbic acid and acid phosphatase via Cr(VI)/Cr(III)-modulated redox reaction*. Journal of Materials Chemistry B, 2016. **4**(19): p. 3278-3285.
39. Pan, D., et al., *Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots*. Advanced materials, 2010. **22**(6): p. 734-738.
40. Du, Y. and S. Guo, *Chemically doped fluorescent carbon and graphene quantum dots for bioimaging, sensor, catalytic and photoelectronic applications*. Nanoscale, 2016. **8**(5): p. 2532-2543.

41. Sun, Y.-P., et al., *Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(24): p. 7756-7757.
42. Yan, F., et al., *The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review*. Microchimica Acta, 2019. **186**(8): p. 583.
43. Tarasenko, N., et al., *Structure and Optical Properties of Carbon Nanoparticles Generated by Laser Treatment of Graphite in Liquids*. ChemPhysChem, 2017. **18**(9): p. 1074-1083.
44. Zuo, P., et al., *A review on syntheses, properties, characterization and bioanalytical applications of fluorescent carbon dots*. Microchimica Acta, 2016. **183**(2): p. 519-542.
45. Mao, W., et al., *Synthesis of high-quality near-infrared-emitting CdTeS alloyed quantum dots via the hydrothermal method*. Nanotechnology, 2007. **18**(48): p. 485611.
46. Wang, P., et al., *One-step, solvothermal synthesis of graphene-CdS and graphene-ZnS quantum dot nanocomposites and their interesting photovoltaic properties*. Nano Research, 2010. **3**(11): p. 794-799.
47. Entezari, M.H. and N. Ghows, *Micro-emulsion under ultrasound facilitates the fast synthesis of quantum dots of CdS at low temperature*. Ultrasonics sonochemistry, 2011. **18**(1): p. 127-134.
48. Das, A. and C.M. Wai, *Ultrasound-assisted synthesis of PbS quantum dots stabilized by 1, 2-benzenedimethanethiol and attachment to single-walled carbon nanotubes*. Ultrasonics sonochemistry, 2014. **21**(2): p. 892-900.
49. Wilbrink, J.L., et al., *Critical assessment of wet-chemical oxidation synthesis of silicon quantum dots*. Faraday Discussions, 2020.
50. Kuila, T., et al., *One-step electrochemical synthesis of 6-amino-4-hydroxy-2-naphthalene-sulfonic acid functionalized graphene for green energy storage electrode materials*. Nanotechnology, 2013. **24**(36): p. 365706.
51. Gopalakrishnan, D., et al., *Electrochemical synthesis of luminescent MoS<sub>2</sub> quantum dots*. Chemical Communications, 2015. **51**(29): p. 6293-6296.
52. Fu, Y., G. Gao, and J. Zhi, *Electrochemical synthesis of multicolor fluorescent N-doped graphene quantum dots as a ferric ion sensor and their application in bioimaging*. Journal of Materials Chemistry B, 2019. **7**(9): p. 1494-1502.
53. Yang, G., *Laser ablation in liquids: applications in the synthesis of nanocrystals*. Progress in Materials Science, 2007. **52**(4): p. 648-698.
54. Zeng, H., et al., *Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review*. Advanced Functional Materials, 2012. **22**(7): p. 1333-1353.
55. Dolgaev, S., et al., *Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment*. Applied surface science, 2002. **186**(1-4): p. 546-551.
56. Yan, Z. and D.B. Chrisey, *Pulsed laser ablation in liquid for micro-/nanostructure generation*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 2012. **13**(3): p. 204-223.
57. Mafuné, F., et al., *Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant*. The Journal of Physical Chemistry B, 2001. **105**(22): p. 5114-5120.
58. Gonçalves, H., et al., *Hg (II) sensing based on functionalized carbon dots obtained by direct laser ablation*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010. **145**(2): p. 702-707.
59. Barman, M.K., et al., *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 C, 2014. **118**(34): p. 20034-20041.
60. Chien, C.T., et al., *Tunable photoluminescence from graphene oxide*. Angewandte Chemie International Edition, 2012. **51**(27): p. 6662-6666.
61. Zu, F., et al., *The quenching of the fluorescence of carbon dots: a review on mechanisms and applications*. Microchimica Acta, 2017. **184**(7): p. 1899-1914.

62. Jin, S.H., et al., *Tuning the photoluminescence of graphene quantum dots through the charge transfer effect of functional groups*. ACS nano, 2013. **7**(2): p. 1239-1245.
63. Wen, G., et al., *Biosensing strategy based on photocurrent quenching of quantum dots via energy resonance absorption*. Science China Chemistry, 2015. **58**(5): p. 879-884.
64. Lin, L., et al., *A facile synthesis of highly luminescent nitrogen-doped graphene quantum dots for the detection of 2, 4, 6-trinitrophenol in aqueous solution*. Nanoscale, 2015. **7**(5): p. 1872-1878.
65. Edison, T.N.J.I., et al., *Turn-off fluorescence sensor for the detection of ferric ion in water using green synthesized N-doped carbon dots and its bio-imaging*. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2016. **158**: p. 235-242.
66. Fan, L., et al., *Fluorescence resonance energy transfer quenching at the surface of graphene quantum dots for ultrasensitive detection of TNT*. Talanta, 2012. **101**: p. 192-197.
67. Sun, X., Y. Wang, and Y. Lei, *Fluorescence based explosive detection: from mechanisms to sensory materials*. Chemical Society Reviews, 2015. **44**(22): p. 8019-8061.
68. Algar, W.R., et al., *Quantum dots as platforms for charge transfer-based biosensing: challenges and opportunities*. Journal of Materials Chemistry B, 2014. **2**(45): p. 7816-7827.
69. Abernathy, C.O., R.L. Calderon, and W.R. Chappell, *Arsenic: exposure and health effects*. 2012: Springer Science & Business Media.
70. Richardson, S.D. and T.A. Ternes, *Water analysis: emerging contaminants and current issues*. Analytical chemistry, 2005. **77**(12): p. 3807-3838.
71. Buschmann, J., et al., *Arsenite and arsenate binding to dissolved humic acids: influence of pH, type of humic acid, and aluminum*. Environmental science & technology, 2006. **40**(19): p. 6015-6020.
72. Wang, S. and C.N. Mulligan, *Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater*. Environmental geochemistry and health, 2006. **28**(3): p. 197-214.
73. Burford, N., M.D. Eelman, and K. Groom, *Identification of complexes containing glutathione with As (III), Sb (III), Cd (II), Hg (II), Tl (I), Pb (II) or Bi (III) by electrospray ionization mass spectrometry*. Journal of Inorganic Biochemistry, 2005. **99**(10): p. 1992-1997.
74. Pereira, É.R., et al., *Investigation of chemical modifiers for the direct determination of arsenic in fish oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Talanta, 2016. **150**: p. 142-147.
75. Chen, S., Q. Guo, and L. Liu, *Determination of arsenic species in edible mushrooms by high-performance liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry*. Food analytical methods, 2017. **10**(3): p. 740-748.
76. Moussawi, R.N. and D. Patra, *Modification of nanostructured ZnO surfaces with curcumin: fluorescence-based sensing for arsenic and improving arsenic removal by ZnO*. RSC Advances, 2016. **6**(21): p. 17256-17268.
77. Pooja, D., et al., *A "Turn-On" thiol functionalized fluorescent carbon quantum dot based chemosensory system for arsenite detection*. Journal of hazardous materials, 2017. **328**: p. 117-126.
78. Lu, W., et al., *Economical, green synthesis of fluorescent carbon nanoparticles and their use as probes for sensitive and selective detection of mercury (II) ions*. Analytical chemistry, 2012. **84**(12): p. 5351-5357.
79. Ezeh, V.C. and T.C. Harrop, *A sensitive and selective fluorescence sensor for the detection of arsenic (III) in organic media*. Inorganic chemistry, 2012. **51**(3): p. 1213-1215.
80. Chen, M., et al., *Arsenic sorption and speciation with branch-polyethyleneimine modified carbon nanotubes with detection by atomic fluorescence spectrometry*. Talanta, 2013. **104**: p. 53-57.
81. Butwong, N., et al., *Determination of arsenic based on quenching of CdS quantum dots fluorescence using the gas-diffusion flow injection method*. Talanta, 2011. **85**(2): p. 1063-1069.

82. Chen, G., et al., *Preparation of carbon nanoparticles with strong optical limiting properties by laser ablation in water*. Journal of applied physics, 2004. **95**(3): p. 1455-1459.
83. Thongpool, V., et al., *Pulsed laser ablation of graphite target in dimethylformamide*. Energy Procedia, 2013. **34**: p. 610-616.
84. Schiros, T., et al., *Connecting dopant bond type with electronic structure in N-doped graphene*. Nano letters, 2012. **12**(8): p. 4025-4031.
85. Reyes-Contreras, D., et al., *Influence of the per pulse laser fluence on the optical properties of carbon nanoparticles synthesized by laser ablation of solids in liquids*. Optics & Laser Technology, 2015. **74**: p. 48-52.
86. Castro, H.P., et al., *Synthesis and characterisation of fluorescent carbon nanodots produced in ionic liquids by laser ablation*. Chemistry-A European Journal, 2016. **22**(1): p. 138-143.
87. Xin, Y., et al., *Solvent dependence of laser-synthesized blue-emitting Si nanoparticles: Size, quantum yield, and aging performance*. Chemical Physics Letters, 2017. **674**: p. 90-97.
88. Narasimhan, A.K., et al., *Oxygenated graphene quantum dots (GQDs) synthesized using laser ablation for long-term real-time tracking and imaging*. RSC Advances, 2017. **7**(85): p. 53822-53829.
89. Arrigoni, O. and M.C. De Tullio, *Ascorbic acid: much more than just an antioxidant*. Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects, 2002. **1569**(1): p. 1-9.
90. Zhu, X., et al., *Non-redox modulated fluorescence strategy for sensitive and selective ascorbic acid detection with highly photoluminescent nitrogen-doped carbon nanoparticles via solid-state synthesis*. Anal. Chem, 2015. **87**(16): p. 8524-8530.
91. Hong, G., et al., *Carbon nanomaterials for biological imaging and nanomedicinal therapy*. Chemical reviews, 2015. **115**(19): p. 10816-10906.
92. Huang, S., et al., *Graphene quantum dots as on-off-on fluorescent probes for chromium (VI) and ascorbic acid*. Microchimica Acta, 2015. **182**.
93. Sharma, S. and S.K. Ghoshal, *Hydrogen the future transportation fuel: From production to applications*. Renewable and sustainable energy reviews, 2015. **43**: p. 1151-1158.
94. Züttel, A., et al., *Hydrogen: the future energy carrier*. Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 2010. **368**(1923): p. 3329-3342.
95. Eftekhari, A., *Electrocatalysts for hydrogen evolution reaction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2017. **42**(16): p. 11053-11077.
96. Zhao, G., et al., *Heterostructures for electrochemical hydrogen evolution reaction: a review*. Advanced Functional Materials, 2018. **28**(43): p. 1803291.
97. Benck, J.D., et al., *Catalyzing the hydrogen evolution reaction (HER) with molybdenum sulfide nanomaterials*. Acs Catalysis, 2014. **4**(11): p. 3957-3971.
98. Li, Y., et al., *MoS<sub>2</sub> nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for the hydrogen evolution reaction*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(19): p. 7296-7299.
99. Vikraman, D., et al., *Improved hydrogen evolution reaction performance using MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> heterostructures by physicochemical process*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018. **6**(7): p. 8400-8409.
100. Cheng, L., et al., *Ultrathin WS<sub>2</sub> nanoflakes as a high-performance electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction*. Angewandte Chemie International Edition, 2014. **53**(30): p. 7860-7863.
101. Hasani, A., et al., *The role of metal dopants in WS<sub>2</sub> nanoflowers in enhancing the hydrogen evolution reaction*. Applied Catalysis A: General, 2018. **567**: p. 73-79.
102. Wu, Z., et al., *WS<sub>2</sub> nanosheets as a highly efficient electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **125**: p. 59-66.

103. Guo, X., et al., *Few-layered trigonal WS<sub>2</sub> nanosheet-coated graphite foam as an efficient free-standing electrode for a hydrogen evolution reaction*. ACS applied materials & interfaces, 2017. **9**(36): p. 30591-30598.
104. Nguyen, T.P., et al., *Facile synthesis of WS<sub>2</sub> hollow spheres and their hydrogen evolution reaction performance*. Applied Surface Science, 2020. **505**: p. 144574.
105. Zhang, P., et al., *Large-scale synthesis of nitrogen doped MoS<sub>2</sub> quantum dots for efficient hydrogen evolution reaction*. Electrochimica Acta, 2018. **270**: p. 256-263.
106. Zhao, X., et al., *Enhanced catalytic activities of surfactant-assisted exfoliated WS<sub>2</sub> nanodots for hydrogen evolution*. ACS nano, 2016. **10**(2): p. 2159-2166.
107. Pu, Z., et al., *One-step electrodeposition fabrication of graphene film-confined WS<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced electrochemical catalytic activity for hydrogen evolution*. Electrochimica Acta, 2014. **134**: p. 8-12.
108. Xu, K., et al., *Component-Controllable WS<sub>2</sub> (1-x) Se<sub>2</sub> x Nanotubes for Efficient Hydrogen Evolution Reaction*. Acs Nano, 2014. **8**(8): p. 8468-8476.
109. Vinokurov, V.A., et al., *Halloysite nanoclay based CdS formulations with high catalytic activity in hydrogen evolution reaction under visible light irradiation*. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017. **5**(12): p. 11316-11323.
110. Xu, J., et al., *CdS core-Au plasmonic satellites nanostructure enhanced photocatalytic hydrogen evolution reaction*. Nano Energy, 2018. **49**: p. 363-371.
111. Liao, G., et al., *Semiconductor polymeric graphitic carbon nitride photocatalysts: the "holy grail" for the photocatalytic hydrogen evolution reaction under visible light*. Energy & Environmental Science, 2019. **12**(7): p. 2080-2147.
112. Yuan, Y.-J., et al., *A MoS<sub>2</sub>/6, 13-pentacenequinone composite catalyst for visible-light-induced hydrogen evolution in water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. **181**: p. 16-23.
113. Navarro Yerga, R.M., et al., *Water splitting on semiconductor catalysts under visible-light irradiation*. ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials, 2009. **2**(6): p. 471-485.
114. Navarro, R., et al., *Photocatalytic water splitting under visible light: concept and catalysts development*. Advances in chemical engineering, 2009. **36**: p. 111-143.
115. Maiti, A. and S.K. Srivastava, *Sulphur edge and vacancy assisted nitrogen-phosphorus co-doped exfoliated tungsten disulfide: a superior electrocatalyst for hydrogen evolution reaction*. Journal of Materials Chemistry A, 2018. **6**(40): p. 19712-19726.
116. Yang, Q., et al., *Activating MoS<sub>2</sub> with super-high nitrogen-doping concentration as efficient catalyst for hydrogen evolution reaction*. The Journal of Physical Chemistry C, 2019. **123**(17): p. 10917-10925.
117. Xiao, W., et al., *Dual-Functional N Dopants in Edges and Basal Plane of MoS<sub>2</sub> Nanosheets Toward Efficient and Durable Hydrogen Evolution*. Advanced Energy Materials, 2017. **7**(7): p. 1602086.
118. Li, R., et al., *Nitrogen doped MoS<sub>2</sub> nanosheets synthesized via a low-temperature process as electrocatalysts with enhanced activity for hydrogen evolution reaction*. Journal of Power Sources, 2017. **356**: p. 133-139.
119. Yan, Y., et al., *Recent development of molybdenum sulfides as advanced electrocatalysts for hydrogen evolution reaction*. Acs Catalysis, 2014. **4**(6): p. 1693-1705.
120. Cialla, D., et al., *Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): progress and trends*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2012. **403**(1): p. 27-54.
121. Fleischmann, M., P.J. Hendra, and A.J. McQuillan, *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*. Chemical Physics Letters, 1974. **26**(2): p. 163-166.

122. Sharma, B., et al., *SERS: Materials, applications, and the future*. *Materials today*, 2012. **15**(1-2): p. 16-25.
123. Morton, S.M. and L. Jensen, *Understanding the molecule– surface chemical coupling in SERS*. *J. Am. Chem. Soc*, 2009. **131**(11): p. 4090-4098.
124. Ling, X., et al., *Can graphene be used as a substrate for Raman enhancement?* *Nano letters*, 2009. **10**(2): p. 553-561.
125. Le Ru, E., et al., *Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(37): p. 13794-13803.
126. Liu, H., et al., *Single molecule detection from a large-scale SERS-active Au 79 Ag 21 substrate*. *Scientific Reports*, 2011. **1**: p. 112.
127. Vinod, M. and K. Gopchandran, *Bimetallic Au–Ag nanochains as SERS substrates*. *Current Applied Physics*, 2015. **15**(8): p. 857-863.
128. Yan, X., et al., *Flower-like Cu nanoislands decorated onto the cicada wing as SERS substrates for the rapid detection of crystal violet*. *Optik*, 2018. **172**: p. 812-821.
129. Hering, K., et al., *SERS: a versatile tool in chemical and biochemical diagnostics*. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2008. **390**(1): p. 113-124.
130. Fu, Y., et al., *An effective poly (p-phenylenevinylene) polymer adhesion route toward three-dimensional nitrogen-doped carbon nanotube/reduced graphene oxide composite for direct electrocatalytic oxygen reduction*. *Nano Research*, 2016. **9**(11): p. 3364-3376.
131. Balandin, A.A., et al., *Superior thermal conductivity of single-layer graphene*. *Nano letters*, 2008. **8**(3): p. 902-907.
132. Lee, C., et al., *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*. *science*, 2008. **321**(5887): p. 385-388.
133. Bao, Q. and K.P. Loh, *Graphene photonics, plasmonics, and broadband optoelectronic devices*. *ACS nano*, 2012. **6**(5): p. 3677-3694.
134. Mihalache, I., et al., *Charge storage and memory effect in graphene quantum dots–PEG600 hybrid nanocomposite*. *Organic Electronics*, 2014. **15**(1): p. 216-225.
135. Fong, J.F.Y., S.F. Chin, and S.M. Ng, *A unique “turn-on” fluorescence signalling strategy for highly specific detection of ascorbic acid using carbon dots as sensing probe*. *Biosensors and Bioelectronics*, 2016. **85**: p. 844-852.
136. Zhu, S., et al., *Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications*. *Chemical communications*, 2011. **47**(24): p. 6858-6860.
137. Qu, D., et al., *Highly luminescent S, N co-doped graphene quantum dots with broad visible absorption bands for visible light photocatalysts*. *Nanoscale*, 2013. **5**(24): p. 12272-12277.
138. Lu, G., et al., *Surface enhanced Raman scattering of Ag or Au nanoparticle-decorated reduced graphene oxide for detection of aromatic molecules*. *Chemical Science*, 2011. **2**(9): p. 1817-1821.
139. Sánchez-Iglesias, A., et al., *Chemical seeded growth of Ag nanoparticle arrays and their application as reproducible SERS substrates*. *Nano Today*, 2010. **5**(1): p. 21-27.
140. Qiu, H., et al., *A novel surface-enhanced Raman spectroscopy substrate based on hybrid structure of monolayer graphene and Cu nanoparticles for adenosine detection*. *Applied Surface Science*, 2015. **332**: p. 614-619.
141. Hu, J.-W., et al., *Palladium-coated gold nanoparticles with a controlled shell thickness used as surface-enhanced Raman scattering substrate*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007. **111**(3): p. 1105-1112.
142. Xu, W., N. Mao, and J. Zhang, *Graphene: a platform for surface-enhanced Raman spectroscopy*. *Small*, 2013. **9**(8): p. 1206-1224.
143. Marcano, D.C., et al., *Improved synthesis of graphene oxide*. *ACS nano*, 2010. **4**(8): p. 4806-4814.

144. Zheng, M., et al., *On-off-on fluorescent carbon dot nanosensor for recognition of chromium (VI) and ascorbic acid based on the inner filter effect*. ACS applied materials & interfaces, 2013. **5**(24): p. 13242-13247.
145. Liu, J.-J., et al., *Graphene quantum dots-based fluorescent probe for turn-on sensing of ascorbic acid*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2015. **212**: p. 214-219.
146. Ortiz, S.C., E.M. Ospino, and R. Cabanzo. *Spectroscopy characterization and quantum yield determination of quantum dots*. in *Journal of Physics: Conference Series*. 2016. IOP Publishing.
147. Li, M., et al., *Synthesis and upconversion luminescence of N-doped graphene quantum dots*. Applied Physics Letters, 2012. **101**(10): p. 103107.
148. Shehab, M., S. Ebrahim, and M. Soliman, *Graphene quantum dots prepared from glucose as optical sensor for glucose*. Journal of Luminescence, 2017. **184**: p. 110-116.
149. Zhu, S., et al., *Investigating the surface state of graphene quantum dots*. Nanoscale, 2015. **7**(17): p. 7927-7933.
150. Gong, X., et al., *An "on-off-on" fluorescent nanoprobe for recognition of chromium (VI) and ascorbic acid based on phosphorus/nitrogen dual-doped carbon quantum dot*. Analytica Chimica Acta, 2017. **968**: p. 85-96.
151. Ogale, S., et al., *Synthesis of metastable phases via pulsed-laser-induced reactive quenching at liquid-solid interfaces*. Physical Review B, 1987. **36**(16): p. 8237.
152. Wang, R., X. Wang, and Y. Sun, *One-step synthesis of self-doped carbon dots with highly photoluminescence as multifunctional biosensors for detection of iron ions and pH*. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017. **241**: p. 73-79.
153. Liu, Q., et al., *Strong two-photon-induced fluorescence from photostable, biocompatible nitrogen-doped graphene quantum dots for cellular and deep-tissue imaging*. Nano letters, 2013. **13**(6): p. 2436-2441.
154. Qu, D., et al., *Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots*. Scientific reports, 2014. **4**: p. 5294.
155. Zhang, C., et al., *Synthesis of amino-functionalized graphene as metal-free catalyst and exploration of the roles of various nitrogen states in oxygen reduction reaction*. Nano Energy, 2013. **2**(1): p. 88-97.
156. Zhu, S., et al., *Graphene quantum dots with controllable surface oxidation, tunable fluorescence and up-conversion emission*. Rsc Advances, 2012. **2**(7): p. 2717-2720.
157. Cançado, L.G., et al., *Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies*. Nano letters, 2011. **11**(8): p. 3190-3196.
158. Ong, S.-E., et al., *Influence of silicon concentration on the haemocompatibility of amorphous carbon*. Biomaterials, 2007. **28**(28): p. 4033-4038.
159. Wang, J., E.C. Salihi, and L. Šiller, *Green reduction of graphene oxide using alanine*. Materials Science and Engineering: C, 2017. **72**: p. 1-6.
160. Lv, R., et al., *Nitrogen-doped graphene: beyond single substitution and enhanced molecular sensing*. Scientific reports, 2012. **2**: p. 586.
161. Seto, T., et al., *Phase transition and restructuring of carbon nanoparticles induced by aerosol laser irradiation*. Carbon, 2014. **70**: p. 224-232.
162. Yeh, T.-F., et al., *Elucidating quantum confinement in graphene oxide dots based on excitation-wavelength-independent photoluminescence*. The journal of physical chemistry letters, 2016. **7**(11): p. 2087-2092.
163. Ananthanarayanan, A., et al., *Facile synthesis of graphene quantum dots from 3D graphene and their application for Fe<sup>3+</sup> sensing*. Advanced Functional Materials, 2014. **24**(20): p. 3021-3026.
164. Zhang, W., et al., *Graphenol defects induced blue emission enhancement in chemically reduced graphene quantum dots*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015. **17**(34): p. 22361-22366.



165. Wang, Y., et al., *Thickness-dependent full-color emission tunability in a flexible carbon dot ionogel*. The journal of physical chemistry letters, 2014. **5**(8): p. 1412-1420.
166. Fang, L., et al., *Soy flour-derived carbon dots: facile preparation, fluorescence enhancement, and sensitive Fe<sup>3+</sup> detection*. Journal of Nanoparticle Research, 2016. **8**(18): p. 1-13.
167. Suryawanshi, A., et al., *Large scale synthesis of graphene quantum dots (GQDs) from waste biomass and their use as an efficient and selective photoluminescence on-off-on probe for Ag<sup>+</sup> ions*. Nanoscale, 2014. **6**(20): p. 11664-11670.
168. Feng, Y., et al., *Enhancement in the fluorescence of graphene quantum dots by hydrazine hydrate reduction*. Carbon, 2014. **66**: p. 334-339.
169. Thearle, R.A., et al., *Boron and Nitrogen Doped Graphene via Microwave Exfoliation for Simultaneous Electrochemical Detection of Ascorbic Acid, Dopamine and Uric Acid*. Electroanalysis, 2017. **29**(1): p. 45-50.
170. Janegitz, B.C., et al., *Electrochemical determination of estradiol using a thin film containing reduced graphene oxide and dihexadecylphosphate*. Materials Science and Engineering: C, 2014. **37**: p. 14-19.
171. Huang, H., et al., *The electron-transfer based interaction between transition metal ions and photoluminescent graphene quantum dots (GQDs): A platform for metal ion sensing*. Talanta, 2013. **117**: p. 152-157.
172. Ding, Y., et al., *A green approach to the synthesis of reduced graphene oxide nanosheets under UV irradiation*. Nanotechnology, 2011. **22**(21): p. 215601.
173. Rao, C., K. Gopalakrishnan, and A. Govindaraj, *Synthesis, properties and applications of graphene doped with boron, nitrogen and other elements*. Nano Today, 2014. **9**(3): p. 324-343.
174. Acik, M., et al., *The role of oxygen during thermal reduction of graphene oxide studied by infrared absorption spectroscopy*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(40): p. 19761-19781.
175. Yang, D., et al., *Chemical analysis of graphene oxide films after heat and chemical treatments by X-ray photoelectron and Micro-Raman spectroscopy*. Carbon, 2009. **47**(1): p. 145-152.
176. Das, R., et al., *Origin of high photoluminescence yield and high SERS sensitivity of nitrogen-doped graphene quantum dots*. Carbon, 2020. **160**: p. 273-286.
177. Ambrosi, A. and M. Pumera, *Electrochemically exfoliated graphene and graphene oxide for energy storage and electrochemistry applications*. Chemistry—A European Journal, 2016. **22**(1): p. 153-159.
178. Cheng, Q., et al., *Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(39): p. 17615-17624.
179. Harraz, F.A., et al., *Surface-enhanced Raman scattering (SERS)-active substrates from silver plated-porous silicon for detection of crystal violet*. Applied Surface Science, 2015. **331**: p. 241-247.
180. Xiao, G.-N. and S.-Q. Man, *Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles*. Chemical Physics Letters, 2007. **447**(4-6): p. 305-309.
181. Khomyakov, P., et al., *First-principles study of the interaction and charge transfer between graphene and metals*. Physical Review B, 2009. **79**(19): p. 195425.
182. Rao, C. and R. Voggu, *Charge-transfer with graphene and nanotubes*. Materials today, 2010. **13**(9): p. 34-40.
183. Cheng, H., et al., *Graphene-quantum-dot assembled nanotubes: a new platform for efficient Raman enhancement*. Acs Nano, 2012. **6**(3): p. 2237-2244.
184. Zhao, M., et al., *MoS<sub>2</sub> quantum dots as new electrochemiluminescence emitters for ultrasensitive bioanalysis of lipopolysaccharide*. Analytical chemistry, 2017. **89**(16): p. 8335-8342.

185. Qiao, W., et al., *Luminescent monolayer MoS<sub>2</sub> quantum dots produced by multi-exfoliation based on lithium intercalation*. Applied Surface Science, 2015. **359**: p. 130-136.
186. Rice, C., et al., *Raman-scattering measurements and first-principles calculations of strain-induced phonon shifts in monolayer MoS<sub>2</sub>*. Physical Review B, 2013. **87**(8): p. 081307.
187. Baby, M. and K. Rajeev Kumar, *Synthesis and characterisation of MoS<sub>2</sub> quantum dots by liquid nitrogen quenching*. Materials Science and Technology, 2019. **35**(12): p. 1416-1427.
188. Li, B., et al., *Preparation of monolayer MoS<sub>2</sub> quantum dots using temporally shaped femtosecond laser ablation of bulk MoS<sub>2</sub> targets in water*. Scientific reports, 2017. **7**(1): p. 11182.
189. Wei, Z.Z., P. Grange, and B. Delmon, *XPS and XRD studies of fresh and sulfided Mo<sub>2</sub>N*. Applied surface science, 1998. **135**(1-4): p. 107-114.
190. Wang, Y., et al., *Electrochemical control of photoluminescence in two-dimensional MoS<sub>2</sub> nanoflakes*. ACS nano, 2013. **7**(11): p. 10083-10093.
191. Li, B.L., et al., *Electrochemically induced Fenton reaction of few-layer MoS<sub>2</sub> nanosheets: preparation of luminescent quantum dots via a transition of nanoporous morphology*. Nanoscale, 2014. **6**(16): p. 9831-9838.
192. Gan, Z., et al., *Quantum confinement effects across two-dimensional planes in MoS<sub>2</sub> quantum dots*. Applied Physics Letters, 2015. **106**(23): p. 233113.
193. Ali, J., et al., *Fabrication of blue luminescent MoS<sub>2</sub> quantum dots by wet grinding assisted co-solvent sonication*. Journal of Luminescence, 2016. **169**: p. 342-347.
194. Mulvihill, M., et al., *Surface-enhanced Raman spectroscopy for trace arsenic detection in contaminated water*. Angewandte Chemie International Edition, 2008. **47**(34): p. 6456-6460.
195. Xiao, L., G.G. Wildgoose, and R.G. Compton, *Sensitive electrochemical detection of arsenic (III) using gold nanoparticle modified carbon nanotubes via anodic stripping voltammetry*. Analytica chimica acta, 2008. **620**(1-2): p. 44-49.
196. O'Day, P.A., *Chemistry and mineralogy of arsenic*. Elements, 2006. **2**(2): p. 77-83.
197. Shinagawa, T., A.T. Garcia-Esparza, and K. Takanabe, *Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion*. Scientific reports, 2015. **5**: p. 13801.
198. Sun, C., et al., *N-doped WS<sub>2</sub> nanosheets: a high-performance electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. **4**(29): p. 11234-11238.
199. Schenato, M., et al., *Effect of annealing and nanostructuring on pulsed laser deposited WS<sub>2</sub> for HER catalysis*. Applied Catalysis A: General, 2016. **510**: p. 156-160.
200. Meng, C., et al., *Layered MoS<sub>2</sub> nanoparticles on TiO<sub>2</sub> nanotubes by a photocatalytic strategy for use as high-performance electrocatalysts in hydrogen evolution reactions*. Green Chemistry, 2015. **17**(5): p. 2764-2768.