



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

**Nuevos Nanomateriales Derivados de Grafeno: Bicapa
Rotado, Puntos Cuánticos y Nanohíbridos
con Aplicaciones Avanzadas**

Tesis de Doctorado

Ing. Santiago Daniel Barrionuevo

*Presentada ante la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de La Plata
como requisito para la obtención del grado académico de*

DOCTOR EN INGENIERÍA

Dirección de tesis

Dr. Francisco J. Ibañez

Dr. Martín G. Bellino

Jurado de tesis

Dr. Omar Azzaroni,

Dr. Luis E. F. Foa Torres

Dr. Gustavo M. Morales

La Plata, Buenos Aires, Argentina.

30 de julio de 2024

La presente tesis se llevó a cabo en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección del Profesor Dr. Francisco J. Ibañez, y bajo la co-dirección del Profesor Dr. Martin G. Bellino. Esta fue presentada en la Escuela de Posgrado y Educación Continua (EPEC) de la Universidad Nacional de La Plata (UNLP) para acceder al grado académico de **Doctor en Ingeniería.**

La Plata, 30 de julio de 2024.

Ing. Santiago D. Barrionuevo

e-mail: sbarrionuevo@inifta.unlp.edu.ar

A mis padres. Como siempre, sin ustedes, imposible todo.

AGRADECIMIENTOS

En estas páginas quisiera agradecer a quienes han sido indispensables en este camino a quienes estaré siempre agradecido, por sus enseñanzas, por los momentos compartidos y los consejos y oportunidades. Sin ustedes nada de esto habría sido posible.

¡GRACIAS!

En primera instancia quiero agradecer a mis directores, Francisco y Martín. Quienes me han enseñado y guiado a lo largo de estos años. Y con quienes hemos superamos grandes desafíos siempre con buena onda y humor, han sido mis mentores y guías en todo este arduo proceso de crecimiento personal y laboral que es el doctorado.

Aquí quiero hacer una especial mención para Francisco quien ha sido no solo mi director sino también un amigo, colega, consejero, guía y mi mayor mentor, en toda esta aventura en el mundo de la Nanotecnología. Aún más, fue la primera persona que confío en mí, aun cuando teníamos todas las probabilidades en contra y aún más cuando las cosas no salían, cuando nos dijeron que no había chance y otros cerraron la puerta, vos nunca perdiste la iniciativa y las ganas de ir para adelante. Me has enseñado mucho sobre ciencia, pero por sobre todas las cosas me has enseñado de la vida, y siento que gracias a ello he podido crecer como persona. Gracias por contagiar tu espíritu y enseñanzas, ciertamente los frutos de hoy son el producto de tantos años de trabajo y ni hablar de todo lo que viene, esto, recién comienza...

A Myriam por darme la oportunidad de trabajar, de viajar y de aprender de grandes profesionales. Gracias a ese viaje pude conocer personas increíbles y tener grandes experiencias personales y profesionales. Conocí un lindo grupo de argentinos-colombianos que hacen ciencia del más alto nivel manteniendo sus costumbres y culturas, me hicieron sentir como en casa. ¡Ha sido un verdadero placer! En especial al Chino, Ana

y Miguel por las juntadas, la ciencia y los chistes! ¡La pasé increíble, cuando me fui de Zaragoza era sentir que esos meses habían sido años de disfrute!

A Gabi con quien he trabajado todos estos años desde que me recibió en su laboratorio en Córdoba. Me enseñó Raman y XPS, siempre con un gran humor. Estas técnicas han sido fundamentales en mi desarrollo y por ello estoy muy agradecido.

A todos mis amigos y compañeros con quienes compartí todas las cosas buenas y no tan buenas del proceso de doctorado Fede, Cele, David, Jose, Mauri y Mer. Agradezco haber compartido con ustedes esta difícil, pero a la vez tan enriquecedora aventura de hacer ciencia en Argentina.

No creo que existan logros adjudicables a una sola persona; y si existieran, no serían realmente disfrutables sino compartidos. En este sentido imposible no agradecer a mi gran compañera en este camino, Luciana, quien ciertamente ha visto (y bancado) todo el desarrollo de esta tesis tras bambalinas. Vos más que nadie sabe lo duro que fue este proceso y lo viviste conmigo, me levantaste y bancaste la retaguardia.

¡Lo logramos mi amor!

Quiero agradecer a mi familia, a mi papa Jorge, a mi mamá Adriana y a mi hermana Emilia. Quienes siempre han estado para apoyarme aún sin entender bien que es esto de la Nanotecnología. Siempre supe que eran mi equipo y eso es invaluable.

¡Los amo!

A mis amigos de toda la vida que se encuentran fuera del ámbito científico. Son mi otra familia y como tal, representan ese apoyo incondicional y red de contención cuando las cosas no van bien. Gracias por su amistad incondicional.

A todos les agradezco profundamente por su apoyo incondicional, su orientación y su amistad a lo largo de este camino. Sin su ayuda, nada de esto habría sido posible.

¡Gracias por estar siempre!

Finalmente, quiero agradecer a las instituciones que hicieron posible mi formación y este trabajo de doctorado, en especial a CONICET quien me ha brindado la posibilidad de una beca doctoral y me ha permitido hacer ciencia en el país, de la más alta calidad.

A la educación pública, gratuita y de calidad argentina, en todos sus niveles. Con una mención especial al sistema universitario argentino que me ha permitido estudiar y formarme con grandes profesionales. A la Universidad Nacional de la Plata, con quien me encontraré eternamente agradecido.

A todos mis profesores a lo largo de todas las carreras en las que participé a nivel técnico, universitario y de posgrado. Gran parte de lo que soy se lo debo a aquellos que con mucho esfuerzo han logrado transmitir enseñanzas de todo tipo y en todos los campos de la vida tanto personal como profesional.

A todos ustedes, **GRACIAS**, han sido indispensables en este camino.

S.D.B

La Plata, marzo 2024

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL.....	I
RESUMEN.....	VIII
ABSTRACT.....	XI
LISTA DE TABLAS.....	XIV
LISTA DE FIGURAS.....	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XXI
CAPÍTULO I	
INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Grafeno.....	2
1.1.1. Apilamiento Bicapa.....	8
1.1.1.1. Apilamiento AA.....	9
1.1.1.2. Apilamiento AB.....	9
1.1.1.3. Apilamiento SP.....	9
1.1.2. Apilamiento Multicapa.....	9
1.1.2.1. Apilamiento AB...AB (Apilamiento Bernal).....	9
1.1.2.2. Apilamiento ABC...ABC (Apilamiento Romboédrico).....	10
1.2. Grafeno Bicapa Rotado.....	10
1.3. Puntos Cuánticos de Grafeno (GQDs), Puntos Cuánticos de Carbono (CQDs).....	13
¿Cuál es la diferencia?.....	13
1.4 Nanohíbridos M@GQDs (M= Au, Pt).....	15
1.5. Síntesis de Nanomateriales.....	15
1.6. Caracterización Nanomateriales.....	16
1.7. Antecedentes y Desafíos.....	17
1.8. Objetivos Específicos.....	19
1.9. Estructura, Contenidos y Organización.....	20
1.10. Actividades y Metodología.....	24
1.11. Lugar de Desarrollo de Tesis, Directores, Equipamiento y Colaboraciones.....	24

CAPÍTULO II

MÉTODOS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN.....	27
2.1. Síntesis de Nanomateriales.....	28
2.1.1. Síntesis CVD	28
2.1.1.1 Grafeno 2D en láminas de Cobre	28
2.1.1.2 Grafeno 3D en espumas de Níquel.....	28
2.1.2. Síntesis Electroquímica	29
2.1.2.1. Puntos Cuánticos de Carbono (CQDs).....	29
2.1.2.2. Puntos Cuánticos de Grafeno (GQDs)	29
2.1.2.3. Puntos Cuánticos de Grafeno Nitrogenados (N-GQDs).....	29
2.1.2.3. Puntos Cuánticos Grafiticos GCQDs (Tipo I).....	30
2.1.2.3. Puntos Cuánticos Grafiticos GCQDs (Tipo II).	30
2.1.3. Síntesis Química.....	30
2.1.3.1. Nanohíbridos Au@GQDs.	30
2.1.3.2. Nanohíbridos Pt@GQDs.....	31
2.2. Caracterización de Nanomateriales.....	31
2.2.1. Microscopías.....	31
2.2.1.1 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).....	31
2.2.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión por Barrido (STEM)	34
2.2.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	36
2.2.1.4. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	38
2.2.2. Espectroscopías	39
2.2.2.1. Espectroscopía UV-Vis.	39
2.2.2.2. Espectroscopía de Fluorescencia.....	40
2.2.2.3 Espectroscopía FTIR.....	41
2.2.2.4. Espectroscopía Raman.	43
2.2.2.5. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS).....	46
2.2.2.6. Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS).....	47

2.2.2.7. Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS).....	49
2.2.3. Difracción de Rayos X (XRD)	51
CAPÍTULO III	
OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GRAFENO BICAPA ROTADO UTILIZANDO HRTEM/EELS	
3.1. Resumen.....	54
3.2. Introducción	54
3.3. Métodos Experimentales	56
3.3.1. Reactivos	56
3.3.2. Síntesis de grafeno.....	56
3.3.3. Transferencia de Grafeno Monocapa	57
3.3.4. Transferencia de Grafeno Bicapa Rotado.....	57
3.3.5. Caracterización.....	58
3.4. Resultados y Discusión	59
3.4.1. Transferencia de Grafeno Monocapa	59
3.4.2. Obtención Grafeno Bicapa Rotado.....	59
3.4.3. Caracterización HRTEM Grafeno Bicapa Rotado (TBLG)	62
3.4.5. Longitud de Onda de Moiré ($\lambda_{Moiré}$)	64
3.4.6. EELS, Densidad de Estados y singularidades de Van Hove híbridas (hVHS).....	66
3.4.7. Modelo Tight Binding TBLG.....	69
3.5. Conclusiones	71
CAPÍTULO IV	
PUNTOS CUÁNTICOS DE CARBONO ALTAMENTE CRISTALINOS PRODUCIDOS MEDIANTE ELECTROOXIDACIÓN DE ETANOL	
4.1. Resumen.....	73
4.2. Introducción	74
4.3. Métodos Experimentales	77
4.3.1. Reactivos	77
4.3.2. Síntesis de Puntos Cuánticos de Carbono (CQDs).....	78

4.3.3. Caracterización.....	78
4.3.3.1. Estructural	78
4.3.3.2. Espectroscopía.....	79
4.3.3.3. Electroquímica	79
4.3.3.4. Computacional	79
4.4. Resultados y Discusión	80
4.4.1. Electrooxidación de etanol con espumas de Ni como electrodo de trabajo.....	80
4.4.2. Electrooxidación de etanol y formación de CQDs	82
4.4.3. Caracterización Estructural de los CQDs	84
4.4.4. Bandas de Absorbancia Experimental y Simulada UV-vis para CQDs.	88
4.4.5. Bandas de Emisión Experimental y Simulada para CQDs.....	94
4.4.6. Sistemas Simulados.....	94
4.4.7. XPS y Espectroscopía FTIR.....	98
4.5. Conclusiones	101

CAPÍTULO V

PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO A PARTÍR DE ESPUMAS DE GRAFENO CVD CON APILAMIENTO Y ESTRUCTURA CONSERVADA

5.1. Resumen.....	103
5.2. Introducción	103
5.3. Métodos Experimentales	107
5.3.1. Reactivos	107
5.3.2. Síntesis de Puntos Cuánticos de Grafeno (GQDs)	107
5.3.2.1. Funcionalización con 8 hidroxiquinolina (8-HQ)	108
5.3.2.2. Funcionalización con 1,5-difenilcarbazona (1,5-DPC).....	109
5.3.3. Síntesis de Puntos Cuánticos de Grafeno Nitrogenados (N-GQDs).....	109
5.3.3.2. Funcionalización de N-GQDs con 1-nitroso-naftol (NN).....	110
5.3.4. Caracterización.....	110
5.4. Resultados y Discusión	112
5.4.1. Caracterización de los GQDs Sintetizados Electroquímicamente.....	112

5.4.2. Nanoestructuras Cúbicas de Carbono.....	115
5.4.3. Entorno Químico de los GQDs.....	124
5.4.4. Experimento de Control #1 (CN1): El Rol del Electrodo de Trabajo	128
5.4.5. Experimento de Control #2 (CN2): El Rol del Electrolito	130
5.4.6. Electrooxidación de etanol con espumas de G/Ni como electrodo de trabajo.....	133
5.4.7. Productos Obtenidos en la Síntesis Electroquímica	135
5.4.8. Conclusiones	138

CAPÍTULO VI

UMBRAL CRITICO DE TAMAÑO PARA LA APARICIÓN DE ESTADOS DE BORDE EN GQDs

6.1. Resumen.....	140
6.2. Introducción	140
6.3. Resultados y Discusión	141
6.3.1. Breve Descripción del Modelo/Calculo	141
6.3.2. Construcción del sistema.....	142
6.3.3. Distribución de autovalores y densidad de estados (DOS) para los Puntos Cuánticos de Grafeno (GQDs)	143
6.3.4. Zonas de Energía Central y de Borde.....	146
6.3.5. Influencia de la Configuración del Borde (“Armchair” o “ZigZag”) en la Brecha Energética y la Aparición de Estados de Borde	149
6.3.6. Modos de Estados de Borde	152
6.3.7. Niveles de Landau y Efecto Hall Cuántico en Puntos Cuánticos de Grafeno	154
6.4.7. Modelo “ <i>Tight Binding</i> ” GQDs	156

CAPÍTULO VII

EMPLEANDO GQDs PARA NUEVAS RUTAS DE SINTESIS DE NANOHÍBRIDOS METAL-GRAFENO

7.1. Resumen.....	160
7.2. Introducción	161
7.3. Métodos Experimentales.....	162
7.3.1. Reactivos	162

7.3.2. Síntesis electroquímica de GQDs	162
7.3.3. Síntesis de nanohíbridos Au@GQDs	162
7.3.4. Síntesis de nanohíbridos Pt@GQDs.....	163
7.3.5. Caracterización	163
7.4. Resultados y Discusión	164
7.4.1. Mecanismo de formación de Nanohíbridos Au@GQDs y Pt@GQDs.....	164
7.4.2. Caracterización de Nanohíbridos Au@GQDs (AuNHs).....	165
7.4.3. Caracterización de Nanohíbridos Pt@GQDs	175
7.5. Conclusiones	177
 CAPÍTULO VIII	
APLICACIONES	178
8.1. Grafeno como Recubrimientos de Materiales Mesoporosos.....	179
8.2. CQDs para la Fotodegradación Rápida de Colorantes Orgánicos.....	181
8.2.1. Fotodegradación del Azul de Metileno	181
8.2.2. Fotodegradación de Colorantes Orgánicos.....	182
8.3. GQDs y CQDs empleados como co-sensibilizadores para fotoánodos con eficiencia mejorada.....	187
8.4. GQDs funcionalizados con 8-hidroxiquinolina (8-HQ) para la detección sensible y selectiva de Hg ²⁺	192
8.5. GQDs funcionalizados con 1,5-Difenilcarbazona (DPC-GQDs) para la detección altamente sensible y selectiva de Fe ³⁺ en bebidas alcohólicas.....	193
8.6. GQDs funcionalizados con 1-nitroso-2-naftol para la detección y cuantificación de iones Hg ²⁺ y Fe ³⁺ de forma selectiva utilizando aprendizaje automático	195
8.7. Modelos TDDFT para interpretar la respuesta óptica de GQDs	197
8.8. Nanohíbridos Au@GQDs para detección no enzimática de glucosa.	199
 CAPÍTULO IX	
PARTE FINAL	200
9.1. Conclusiones Generales.	200
9.2. Trabajo a Futuro.....	203
9.3. Anexo I.....	204

Anexo I. Esquema experimental para la producción de CQDs y GQDs.....	204
9.4. Anexo II	205
Anexo II. Modelo “Tight Binding” Grafeno Bicapa Rotado (TBLG).....	205
9.5. Anexo III	210
Anexo III. Código en Python para modelo “Tight Binding” de GQDs.....	210
9.6. Anexo IV. Modelos Computacionales y Programas utilizados para simular las propiedades optoelectrónicas de GQDs y PAHs.	221
9.6.1. Programas.....	221
9.6.1.1. Visual Molecular Dynamics (VMD).....	221
9.6.1.2. Avogadro.....	221
9.6.1.3. ORCA.....	222
9.6.2. Guía Computacional.....	222
9.6.2.1. Cómo diseñar moléculas usando Avogadro	222
9.6.2.2. Cómo diseñar moléculas usando Visual Molecular Dynamics (VMD) con el complemento Constructor de Nanoestructuras de Carbono	223
9.6.2.3. Cómo transferir moléculas de VMD a Avogadro.....	223
9.6.2.4. Cómo optimizar moléculas en Avogadro.....	224
9.6.2.5. Cómo optimizar moléculas en ORCA.....	224
9.6.3. Cómo ejecutar cálculos de química cuántica utilizando ORCA.....	224
9.6.3.1. Métodos de calculo.....	225
9.6.3.2. Bases.....	225
9.6.3.3. Redes de puntos.....	226
9.6.2.4. Técnicas para reducir costos computacionales.....	226
9.6.3.5. Conjunto de bases auxiliares	226
9.6.3.6. Modelos de solvatación	226
9.6.3.7. Tiempo de cálculo	226
9.6.3.8. Versión de ORCA.	227
TRABAJOS PUBLICADOS.....	228
BIBLIOGRAFÍA.....	229

RESUMEN

Nuevos Nanomateriales Derivados de Grafeno: Bicapa Rotado, Puntos Cuánticos y Nanohíbridos con Aplicaciones Avanzadas

Santiago Daniel Barrionuevo

Marzo 2024

Esta Tesis Doctoral aborda la síntesis, caracterización y aplicaciones de nuevos nanomateriales derivados de grafeno. Se desarrollan nuevas rutas de síntesis, partiendo de grafeno CVD como eslabón primigenio, para producir nanomateriales con propiedades y estructuras únicas. Los productos obtenidos fueron sometidos a un minucioso proceso de caracterización estructural y fisicoquímica que demostraron propiedades interesantes para ser volcadas en aplicaciones que involucran la fotodegradación de contaminantes en agua, la detección de iones por fluorescencia, construcción de fotoánodos eficientes, así como en la detección de glucosa por vía electroquímica.

Desde el grafeno CVD crecido sobre sustratos de Cu se obtuvo el grafeno bicapa rotado con propiedades de transporte electrónico que dependen del ángulo de rotación. El grafeno bicapa rotado se logró realizando un ataque químico del sustrato, donde previamente se creció grafeno en ambas caras, permitiendo así que el grafeno crecido colapse entre sí, obteniendo distintos ángulos de rotación. Luego se indagó sobre las propiedades y nuevas estructuras que pudieran emerger en el contexto de la síntesis

electroquímica de nanocarbones. Se estudió la electrooxidación directa de etanol, sobre electrodos compuestos por espumas de Ni, y se logró producir estructuras ultra pequeñas (2.8 nm de diámetro) y altamente cristalinas similares al grafeno que se denominaron “puntos cuánticos de carbono” (CQDs). Estos bloques pequeños de carbono con múltiples grupos oxigenados en su superficie se emplearon para fotodegradar eficientemente colorantes orgánicos logrando un 95 % de degradación con tan solo 5 minutos de irradiación. Asimismo, desde el grafeno 3D crecido sobre espumas de Ni se obtuvieron subdominios de grafeno denominados puntos cuánticos de grafeno (GQDs). Estos fueron obtenidos a través de una exfoliación electroquímica conservando la estructura del grafeno 3D, pero en dominios nanométricos. Los electrones confinados en estas nanoestructuras le confieren la capacidad de absorber y de emitir luz en el espectro UV-Visible. Estos fueron modificados químicamente para aumentar la sensibilidad y selectividad en el sensado por fluorescencia de iones Hg^{2+} y Fe^{3+} en muestras reales de agua y vino. Además, los GQDs obtenidos se emplearon como agentes reductores y estabilizantes en la síntesis química espontánea de nanohíbridos metal-grafeno (metal = Au o Pt) que derivó en configuraciones del tipo núcleo-cáscara con mejoras sustanciales para dispositivos en el área de electrocatálisis y detección de glucosa.

En complemento a la síntesis de estos nanomateriales, se desarrollaron modelos TD-DFT para simular las propiedades optoelectrónicas de los GQDs. Dentro de las propiedades simuladas destacan, la emisión y absorción de GQDs modificados con 1-nitroso-2-naftol utilizados para la detección de iones por fluorescencia o el cálculo de las funciones de onda y el confinamiento cuántico dentro de los dominios sp^2 que habitan el plano basal, así como todos los bordes del GQD. Los costos computacionales en TD-DFT imponen rápidamente un límite para las simulaciones en algunas decenas de átomos, para sortear este obstáculo utilizamos modelos “*Tight Binding*” implementados en Python,

estos modelos son utilizados para determinar las funciones de onda y autoestados que componen a los orbitales π del grafeno y en particular de los GQDs, estos desarrollan estados de borde robustos para tamaños mayores a 5.5 nm.

La caracterización de estos nanomateriales es crucial e impone grandes desafíos por su reducido tamaño. Para ello se emplearon técnicas de microscopía de alta resolución (ej.; HRTEM) en conjunto con espectroscopías avanzadas (ej.; EELS) y combinadas (ej.; STEM-HAADF); con el fin de indagar su tamaño, nanoestructura, y composición. Tanto de los nanomateriales sintetizados como de sus interfaces abordando nuevas rutas de síntesis con propiedades únicas para implementar sus atributos de fluorescencia, tamaño, bio-compatibilidad, funcionalización química y optoelectrónica en dispositivos de alto impacto en el sector científico e industrial.

ABSTRACT

New Graphene-Derived Nanomaterials: Twisted Bilayer, Quantum Dots, and Nanohybrids with Advanced Applications

Santiago Daniel Barrionuevo

March 2024

This doctoral thesis addresses the synthesis, characterization, and applications of new graphene-derived nanomaterials. New synthesis routes are developed, starting from CVD graphene as a primal link, to produce nanomaterials with unique properties and structures. The obtained products underwent a thorough process of structural and physicochemical characterization, demonstrating interesting properties for applications involving photodegradation of contaminants in water, ion detection by fluorescence, construction of efficient photoanodes, as well as glucose detection via electrochemical means.

From CVD graphene grown on Cu substrates, rotated bilayer graphene with electronic transport properties dependent on the rotation angle was obtained. Rotated bilayer graphene was achieved by chemically attacking the substrate, where graphene was previously grown on both sides, allowing the grown graphene to collapse onto itself, obtaining different rotation angles. Subsequently, investigations were carried out on the properties and new structures that could emerge in the context of electrochemical

synthesis of carbon nanostructures. The direct electrooxidation of ethanol was studied on electrodes composed of Ni foams, resulting in the production of ultra-small (2.8 nm diameter) and highly crystalline structures like graphene, termed carbon quantum dots (CQDs). These small carbon blocks with multiple oxygenated groups on their surface were used to efficiently photodegrade organic dyes, achieving a 95% degradation with just 5 minutes of irradiation. Moreover, from 3D graphene grown on Ni foams, graphene quantum dot subdomains (GQDs) were obtained. These were achieved through electrochemical exfoliation while conserving the structure of 3D graphene but in nanometric domains. Confined electrons in these nanostructures give them the ability to absorb and emit light in the UV-Visible spectrum. These were chemically modified to increase sensitivity and selectivity in the fluorescence sensing of Hg^{2+} and Fe^{3+} ions in real water and wine samples. Furthermore, the obtained GQDs were used as reducing and stabilizing agents in the spontaneous chemical synthesis of metal-graphene nanohybrids (metal = Au or Pt), resulting in core-shell configurations with substantial improvements for devices in the areas of electrocatalysis and glucose detection.

In addition to the synthesis of these nanomaterials, TDDFT models were developed to simulate the optoelectronic properties of GQDs. Simulated properties include emission and absorbance of GQDs modified with 1-nitroso-2-naphthol used for ion detection by fluorescence or calculation of wave functions and quantum confinement within the sp^2 domains inhabiting the basal plane, as well as all edges of the GQD.

Characterization of these nanomaterials is crucial and poses great challenges due to their small size. For this purpose, high-resolution microscopy techniques (e.g., HRTEM) were employed in conjunction with advanced spectroscopies (e.g., EELS) and combined techniques (e.g., STEM-HAADF), to investigate their size, nanostructure, and composition. Both synthesized nanomaterials and their interfaces were characterized,

addressing new synthesis routes with unique properties to implement their attributes of fluorescence, size, biocompatibility, chemical functionalization, and optoelectronics in high-impact devices in the scientific and industrial sectors.

LISTA DE TABLAS

Capítulo IV

Tabla 4. 1. Longitud de onda, energía de emisión y transición correspondiente para Pireno y Pireno + 2 OH.	92
Tabla 4. 2. Muestra los orbitales HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 y el correspondiente ΔE para naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, perileno, benzo[ghi] perileno y coroneno.	95
Tabla 4. 3. Muestra los orbitales HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 y el correspondiente ΔE para los sistemas mostrados en la Tabla 6.2 pero con el agregado de oxígenos cargados, la coordinación de estos grupos se muestra para cada uno siendo denominados naftaleno+2O-, antraceno+2O-, fenantreno+2O-, pireno+2O-, perileno+2O-, benzo[ghi] perileno+2O-.	96
Tabla 4. 4. Muestra las energías de los orbitales HOMO, LUMO y el correspondiente ΔE para todos los sistemas simulados.	97
Tabla 4. 5. Picos, FWHM, área y % atómico correspondientes al espectro de XPS para CQDs.	100

Capítulo V

Figura 5. 1. Las espectroscopias UV-vis muestran la evolución temporal durante y después de la electro-síntesis, medida en los tiempos indicados (A). Espectros de emisión de fluorescencia para GQDs medidos 48 horas después de la síntesis (B).	113
Figura 5. 2. (A) Imagen de alta resolución (HRTEM) sobre una población de GQDs (A), a su derecha (B) se provee un acercamiento que muestra la imagen HRTEM de un único GQD. (C) Histograma que describe la población de tamaños superior a 5 nm. La barra de escala en las figuras A y B representa 10 y 2 nm, respectivamente.	115
Figura 5. 3. Imágenes HRTEM (arriba) y FFT (abajo) de GQDs de Pocas Capas (A, B, C). Vista superior del apilamiento HCP y FCC respectivamente (C, F). Esferas amarillas, azules y verdes representan átomos en capas de tipos A, B, C respectivamente. La barra de escala representa 5 nm.	116
Figura 5. 4. Análisis XPS para GQDs. La Tabla 5.1 muestra la identificación de elementos proporcionando el nombre, el ancho a media altura (FWHM), el área del pico y el porcentaje atómico.	116
Figura 5. 5. Simulación de difracción de electrones para Na ₂ O, Cu, CuO, Ni y NiO. La Tabla 5.2 muestra los planos hkl simulados de difracción de electrones. La barra de escala corresponde a 5 Å ⁻¹	117
Figura 5. 6. Imágenes SEM de espumas de G/Ni (A) y Ni (B), la barra de escala representa 100 μm. Patrón de difracción de rayos X (XRD) del grafeno crecido sobre espuma de Ni (C), el recuadro muestra una ampliación sobre el pico 002 del grafeno. (D) Espectros Raman de las espumas de grafeno/níquel utilizadas como electrodo de trabajo en la síntesis de GQDs. (D) Deconvolución del pico 2D.	121
Figura 5. 7. Espectros de difracción de rayos X (XRD) para GQDs (negro) y NaOH (rojo).	122
Figura 5. 8. Espectro Raman para GQDs.	123
Figura 5. 9. Imágenes de AFM y perfiles de GQDs de bicapa y multicapa.	124

Figura 5. 10. (A) Espectros XPS deconvolucionados de C 1s para espumas de G/Ni. (B) Espectros XPS deconvolucionados de O 1s para espumas de G/Ni. (C) Espectros XPS deconvolucionados de C 1s para GQDs. (D) Espectros XPS deconvolucionados de O 1s para GQDs. (E) ATR-FTIR de GQDs.	127
Figura 5. 11. (A) Imagen de encuesta HRTEM de Control 1 (CN1) mostrando la cobertura de la rejilla. (B) Aglomeración de nanopartículas en nanoislas. (C) Difracción sobre la región mostrada en B. (D) Imagen de HR-TEM de Control 1 (CN1), el recuadro muestra un histograma de la distribución de tamaños. FFT de la región de interés correspondiente marcada en rojo (E) y azul (F).	129
Figura 5. 12. Imagen HRTEM de CN2 (A) con la correspondiente FFT (B). La FFT inversa del espacio recíproco filtrado se muestra en C.	131
Figura 5. 13. Nanopartículas de carbono amorfo (A) y nanotubos de carbono de múltiples capas (B) obtenidos en el Control #2 (CN2).	132
Figura 5. 14. (A) Esquema de 3 electrodos para evaluar la electrooxidación del etanol, compuesto por espumas de G/Ni (Ni) como ánodo, Pt como cátodo y un electrodo de referencia Ag/AgCl, en una solución acuosa de 1.0 M de NaOH y 0.5 M de EtOH. (B) Voltamperogramas cíclicos para cada uno de los casos de estudio.	133
Figura 5. 15. El esquema muestra los diferentes electrodos y condiciones para obtener cada uno de los sistemas.	136

Capítulo VII

Tabla 7. 1. Espectro de línea y composición de elementos	170
---	-----

Capítulo VIII

Tabla 8. 1. La tabla compara nuestro trabajo con la literatura, indicando el fotocatalizador, el tinte, la fuente de luz y potencia, así como la tasa y tiempo de degradación. "NR" significa no reportado.	186
Tabla 8. 2. Tipo de muestra, pendiente (m) y el rendimiento cuántico (QY) obtenido a partir de la Ecuación 8.2.	191
Tabla 8. 3. Valores ajustados para el decaimiento y tiempo de vida de fluorescencia de la muestra en estudio.	191
Tabla 8. 4. Comparación de los resultados presentados aquí con otros sensores de fluorescencia basados en GQD publicados recientemente para la determinación de Fe ³⁺	194

LISTA DE FIGURAS

Capítulo I

Figura 1. 1. Estructura del Grafeno.	3
Figura 1. 2. Hibridaciones posibles de estructuras de carbono sp , sp^2 y sp^3 , junto a orbitales moleculares calculados de tipo σ y π	5
Figura 1. 3. (A) Estructura de la bandas considerando solamente la banda π . (B) Direcciones en el espacio real correspondientes a los puntos K y M de la estructura de bandas.	7
Figura 1. 4. Apilamiento AB...AB y ABC...ABC.	10
Figura 1. 5. (A) Grafeno Bicapa Rotado 1.1° (ángulo mágico). (B-D) Secciones de la bicapa rotada con apilamientos AA, AB y SP, respectivamente. (E) Estructura de bandas grafeno rotado 1.1° (ángulo mágico), junto a su densidad de estados describiendo estados localizados.	12
Figura 1. 6. Modelos de CQDs vs GQDs.	14
Figura 1. 7. Nanohíbridos de Au y Nanohíbridos de Pt.	15

Capítulo II

Figura 2. 1. Equipo Titan 80-300 "Cubo" corregido en el lente objetivo, utilizado para la caracterización por HRTEM.	33
Figura 2. 2. Equipo Titan 60-300 Analítico corregido en el lente condensadora, utilizado para la caracterización por HRTEM/EDS/EELS.	36
Figura 2. 3. Equipo FEI Quanta 200, utilizado para la caracterización por SEM de espumas de grafeno/níquel.	37
Figura 2. 4. Equipo Nanoscope V (Veeco), utilizado para la caracterización por AFM.	38
Figura 2. 5. Equipo espectrofotómetro Perkin Elmer LAMBDA 35 UV/Vis/NIR, utilizado para la caracterización por espectroscopía Uv-Vis.	40
Figura 2. 6. Equipo espectrofotómetro Varian Cary-Eclipse, utilizado para la caracterización por espectroscopía de emisión de fluorescencia.	41
Figura 2. 7. Equipo espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum Two, utilizado para la caracterización por espectroscopía infrarroja.	43
Figura 2. 8. Equipo Raman Horiba Jobin-Yvon LABRAM HR800, utilizado para la caracterización por espectroscopía Raman.	45

Capítulo III

Figura 3. 1. (A) Esquema que muestra el proceso de síntesis y transferencia de grafeno; con su curva característica de temperatura para la síntesis de grafeno, mostrando las etapas de calentamiento, recocido, crecimiento y enfriamiento, con indicación de la presencia de gases H_2 y CH_4 . (B) Proceso de deshidrogenación del CH_4 durante la etapa de crecimiento, con crecimiento de grafeno sobre el sustrato catalizador de Cu en ambas caras. (C) Pasos propuestos para la transferencia de grafeno rotado a un sustrato objetivo, detallando las siete etapas del proceso. (D) Esquema del TBLG obtenido, con patrones de Moiré generados por la superposición de capas.	61
Figura 3. 2. Imagen HRTEM de (a) Grafeno Monocapa. (b) FFT Grafeno Monocapa (c) IFFT Grafeno Monocapa.	62

Figura 3. 3. Imagen HRTEM filtrada (izquierda) y simulación (derecha) de grafeno rotado. Se observan patrones de Moiré para ángulos de 2.7° (A), 8°(B) y 22°(C).....	63
Figura 3. 4. (A) Patrón de moiré y (B) red recíproca y (C) representación esquemática de la estructura de bandas para grafeno rotado.....	66
Figura 3. 5. Estructura de bandas(derecha) y densidad de estados (izquierda) simuladas de grafeno rotado para ángulos de 3° (A), 8°(B) y 22°(C).....	67
Figura 3. 6. EELS de grafeno bicapa rotado a 22°. Espectros de pérdida de energía de electrones baja (A), media (B) y alta(C) pérdida de energía.	69

Capítulo IV

Figura 4. 1. (A) Configuración experimental para estudiar la oxidación electroquímica del etanol. (B) Voltametría cíclica de espuma de níquel en NaOH 1M + EtOH 0.5 M (en rojo) y Experimento de Control (en negro) sin EtOH.....	82
Figura 4. 2. Imágenes de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM) de puntos cuánticos de carbono (CQDs) (A), junto con un histograma que indica un diámetro promedio de ~2.8 nm (D). Un CQD seleccionado está encerrado por un recuadro rojo (B) y su ampliación muestra un espaciado de red de 0.21 nm (C). Transformada rápida de Fourier (FFT) del CQD seleccionado que muestra la simetría correspondiente de seis pliegues (E) e inversa de FFT (F), zoom digital con las posiciones predichas de los átomos de carbono.	85
Figura 4. 4. Imagen de HRTEM (A) en otra zona de la muestra mencionada anteriormente, se establece una codificación de colores diferente para evaluar la cristalinidad de diferentes nanopartículas de carbono. Transformadas rápidas de Fourier (FFT) de cuatro ROI están codificadas en verde (B), azul (C), violeta (D) y rojo (E).....	86
Figura 4. 3. (A) Imagen de HRTEM de otra región de la muestra. (B) Ampliación digital dentro de la ROI mostrando diferentes direcciones cristalográficas. (C) FFT de la ROI.....	86
Figura 4. 5. (A) Imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) (B) junto con un perfil representativo de sección transversal para CQDs sintetizados. (C) Histograma de nanoestructuras de carbono no aglomeradas observadas en un área de 2 x 2 µm depositada sobre mica atómicamente plana. La altura promedio indica que las estructuras de carbono están compuestas por 2-3 capas.....	87
Figura 4. 6. Espectros de absorbancia UV-vis obtenidos experimentalmente y simulados (línea punteada) para la muestra recién sintetizada (A) y 48 horas después de la síntesis (B); la contribución promediada de los PAH simulados se representa en rojo. Espectros de emisión para los CQDs medidos a longitudes de onda de excitación de 230 nm (C) y 340 nm (D). Fotografías ópticas que muestran cambios colorimétricos en diferentes etapas (E). Lista de PAH que coinciden con las bandas experimentales de absorción y emisión de fluorescencia (D).....	91
Figura 4. 7. (A) Espectros simulados de UV-Vis y propiedades de emisión para pireno y pireno + 2OH. (B) Orbitales moleculares simulados correspondientes a las transiciones mostradas.....	92
Figura 4. 8. Orbitales moleculares simulados para coroneno+ carbonilo cargado.....	93
Figura 4. 9. Espectros de XPS deconvolucionados de C1s (A), O 1s (B) y bandas de espectroscopía infrarroja (C) para CQDs 48 horas después de la síntesis.	99
Figura 4. 10. Espectros de XPS (0-600 eV) para CQDs.....	100

Capítulo V

Figura 5. 1. Las espectroscopias UV-vis muestran la evolución temporal durante y después de la electro-síntesis, medida en los tiempos indicados (A). Espectros de emisión de fluorescencia para GQDs medidos 48 horas después de la síntesis (B).	113
Figura 5. 2. (A) Imagen de alta resolución (HRTEM) sobre una población de GQDs (A), a su derecha (B) se provee un acercamiento que muestra la imagen HRTEM de un único GQD. (C) Histograma que describe la población de tamaños superior a 5 nm. La barra de escala en las figuras A y B representa 10 y 2 nm, respectivamente.	115
Figura 5. 3. Imágenes HRTEM (arriba) y FFT (abajo) de GQDs de Pocas Capas (A, B, C). Vista superior del apilamiento HCP y FCC respectivamente (C, F). Esferas amarillas, azules y verdes representan átomos en capas de tipos A, B, C respectivamente. La barra de escala representa 5 nm.	116
Figura 5. 4. Análisis XPS para GQDs. La Tabla 5.1 muestra la identificación de elementos proporcionando el nombre, el ancho a media altura (FWHM), el área del pico y el porcentaje atómico.	116
Figura 5. 5. Simulación de difracción de electrones para Na ₂ O, Cu, CuO, Ni y NiO. La Tabla 5.2 muestra los planos hkl simulados de difracción de electrones. La barra de escala corresponde a 5 Å ⁻¹ .	117
Figura 5. 6. Imágenes SEM de espumas de G/Ni (A) y Ni (B), la barra de escala representa 100 μm. Patrón de difracción de rayos X (XRD) del grafeno crecido sobre espuma de Ni (C), el recuadro muestra una ampliación sobre el pico 002 del grafeno. (D) Espectros Raman de las espumas de grafeno/níquel utilizadas como electrodo de trabajo en la síntesis de GQDs. (D) Deconvolución del pico 2D.	121
Figura 5. 7. Espectros de difracción de rayos X (XRD) para GQDs (negro) y NaOH (rojo).	122
Figura 5. 8. Espectro Raman para GQDs.	123
Figura 5. 9. Imágenes de AFM y perfiles de GQDs de bicapa y multicapa.	124
Figura 5. 10. (A) Espectros XPS deconvolucionados de C 1s para espumas de G/Ni. (B) Espectros XPS deconvolucionados de O 1s para espumas de G/Ni. (C) Espectros XPS deconvolucionados de C 1s para GQDs. (D) Espectros XPS deconvolucionados de O 1s para GQDs. (E) ATR-FTIR de GQDs.	127
Figura 5. 11. (A) Imagen de encuesta HRTEM de Control 1 (CN1) mostrando la cobertura de la rejilla. (B) Aglomeración de nanopartículas en nanoislas. (C) Difracción sobre la región mostrada en B. (D) Imagen de HR-TEM de Control 1 (CN1), el recuadro muestra un histograma de la distribución de tamaños. FFT de la región de interés correspondiente marcada en rojo (E) y azul (F).	129
Figura 5. 12. Imagen HRTEM de CN2 (A) con la correspondiente FFT (B). La FFT inversa del espacio recíproco filtrado se muestra en C.	131
Figura 5. 13. Nanopartículas de carbono amorfo (A) y nanotubos de carbono de múltiples capas (B) obtenidos en el Control #2 (CN2).	132
Figura 5. 14. (A) Esquema de 3 electrodos para evaluar la electrooxidación del etanol, compuesto por espumas de G/Ni (Ni) como ánodo, Pt como cátodo y un electrodo de referencia Ag/AgCl, en una solución acuosa de 1.0 M de NaOH y 0.5 M de EtOH. (B) Voltamperogramas cíclicos para cada uno de los casos de estudio.	133
Figura 5. 15. El esquema muestra los diferentes electrodos y condiciones para obtener cada uno de los sistemas.	136

Capítulo VI

Figura 6. 1. Densidad de estados en un gráfico tridimensional indicado por el recuento de autovalores vs. energía vs. diferentes tamaños de GQDs circulares con diámetros que van desde 2 hasta 10 nm.	145
Figura 6. 2. Razón de participación inversa (IPR) indicada por (1/IPR) vs. energía vs. diferentes tamaños de GQDs circulares con diámetros que van desde 2 hasta 20 nm.	148
Figura 6. 3. Banda prohibida de energía (ΔE) para diferentes tamaños de GQDs. ...	150
Figura 6. 4. Banda prohibida de energía (ΔE) para diferentes estructuras de borde en términos del % de sitios ZZ para GQDs circulares.	151
Figura 6. 5. Distribución de autovalores y densidad de estados para un sistema de GQD circular con diámetros de 5, 6, 7, 10 y 20 nm.	153
Figura 6. 6. Densidad de estados locales (LDOS) bajo un campo magnético perpendicular de magnitud creciente para un sistema de GQD circular con diámetros de 5, 10, 20 y 50 nm.	156

Capítulo VII

Figura 7. 1. (A) Imagen de HR-TEM ampliada de los nanohíbridos de GQDs-Au sintetizados junto con su correspondiente distribución de tamaño indicando un núcleo de Au con un diámetro promedio de 8.6 nm. (B) Imagen de HR-TEM de un único NH revelando la configuración de la estructura de núcleo de Au y cáscara de grafeno. Junto al panel B se muestra una ampliación del núcleo (recuadro rojo) y los bordes (recuadro azul) junto con sus correspondientes FFT.	167
Figura 7. 2. (A) Imagen STEM-HAADF de un nanohíbrido de GQDs-Au seleccionado junto con un dibujo que representa el haz incidente en el núcleo y la cáscara del objeto. (B) Espectros de pérdida de núcleo EELS medidos en el núcleo de Au (recuadro verde), en el borde (recuadro azul) y sobre el sustrato (no mostrado). La inserción muestra una ampliación del borde C medido en la cáscara (azul), núcleo (verde) y sustrato (rojo) del GQDs-Au NP seleccionado. (C) Espectroscopía de rayos X de difracción de electrones (EDS) realizada en tres nanohíbridos de GQDs-Au vecinos. El histograma encima del escaneo de línea (línea amarilla) muestra el % de peso para Au (verde) y carbono (azul).	169
Figura 7. 3. Composición muestra GQDs-Au NHs.	170
Figura 7. 4. (A) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de diferentes direcciones cristalográficas en nanohíbridos de Au/GQDs icosaédricos. Transformada rápida de Fourier (FFT) de la partícula observada en A. (C) Sólido icosaédrico.	171
Figura 7. 5. (A) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de dos nanohíbridos de Au-GQDs superpuestos. (B) Sombra de luz correspondiente a un precursor de GQDs no reaccionado.	172
Figura 7. 6. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanohíbridos de oro (A) con sus correspondientes transformadas rápidas de Fourier (FFT) para nanopartículas gemelas (B, C) y grafeno (D).	173
Figura 7. 7. Espectros de XPS desconvolucionados de C 1s (A), O 1s (B) y Au 4f (C) para los NHs de GQDs-Au depositados. Espectro ATR-FTIR para los NHs depositados (D).	174
Figura 7. 8. (A) Imagen HRTEM de los Pt@GQDs. Ampliación digital sobre la ROI marcada en rojo (B) y su correspondiente FFT (C). (D) Distribución de tamaño para los Nanohíbridos de Platino. (E) Imagen HRTEM de un Nanohíbrido de Platino y la FFT correspondiente (F).	176

Capítulo VIII

- Figura 8. 1.** Plataforma material grafeno/ material mesoporoso. Las microscopías electrónicas de barrido de sección transversal (a) y vista superior (b) muestran la red de nanoporos. (c) Esquema de la matriz mesoporosa parcialmente cubierta junto con una microscopía óptica de vista superior que distingue claramente la cobertura de grafeno. (d) Espectro Raman tomado de la lámina de grafeno..... 179
- Figura 8. 2.** (A) Espectros de absorbancia UV-vis para CQDs (4.7×10^{-6} M) dispersos en una solución de MB de 1.0×10^{-5} M antes (0 min) y después de 2, 5, 15, 20 y 30 minutos de exposición a una lámpara UV-visible de 250-760 nm. (B) Fotodegradación de una solución de MB de 4.7×10^{-6} M utilizando tres concentraciones diferentes de CQDs (0.2 mg/ml, 0.5 mg/mL y 0.8 mg/mL). (C) CQDs (0.8 mg/mL) mezclados con tres concentraciones diferentes de MB (3.0×10^{-5} , 1.0×10^{-5} y 4.7×10^{-6} M) para evaluar la tasa de degradación. (D) Gráfico del logaritmo natural de la razón CMB/CMB0 frente al tiempo inicial bajo irradiación durante y hasta 2 minutos, indicando curvas lineales para soluciones de MB de 4.7×10^{-6} M y 1.0×10^{-5} M. (E) Gráfico de Ct/Co frente al tiempo de irradiación para dos experimentos de control realizados en la oscuridad y mediante irradiación en la solución de MB, así como en la mezcla de MB con CQDs a concentraciones óptimas según se indica. El panel junto a B muestra imágenes ópticas de las celdas de cuarzo antes y después de la irradiación durante 30 minutos. El dibujo representa los CQDs antes y después de la degradación del colorante..... 185
- Figura 8. 3.** Comparación fotoánodos X/TiO₂/FTO (X= CQDs, GQDs) y su correspondiente aumento en corriente fotocatalítica..... 188
- Figura 8. 4.** (A) Curvas de calibración para todas las muestras utilizadas en este trabajo, incluyendo Rhodamine 6G (utilizado como referencia estándar) (A). Medición de tiempo vida medio de fluorescencia..... 191
- Figura 8. 5.** El esquema ilustra la utilización del efecto de apagado en la fluorescencia de GQDs funcionalizados con 8-HQ para detectar y cuantificar Hg²⁺... 192
- Figura 8. 6.** El esquema ilustra la utilización del efecto de apagado en la fluorescencia de GQDs funcionalizados para detectar y cuantificar Fe³⁺..... 193
- Figura 8. 7.** (A) Imagen de HR-TEM de N-GQDs, junto con un histograma que muestra su distribución de tamaños. (B) Ampliación de un N-GQD seleccionado circunscrito por un cuadrado rojo en (A). (C) Transformada de Fourier rápida del N-GQD seleccionado que indica un GQDs d épocas capas con una leve inclinación con respecto al haz incidente. Espectros de XPS de C 1s, O 1s y N 1s para NGQDs (D) y NGQDs (E) modificados con 1-nitroso-2-naftol (NN-NGQDs)..... 196
- Figura 8. 8.** Comparación de los métodos HF y DFT para calcular la distribución de los orbitales moleculares para varias moléculas de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs). PAHN con 2N-1= Números de anillos aromáticos comprendidos en el diámetro, excepto PAH6, que no se ejecutó debido al alto costo computacional..... 198

LISTA DE ABREVIATURAS

1. **AC** - *Armchair* – Borde tipo Silla
2. **AFM** - *Atomic Force Microscopy* - Microscopía de Fuerza Atómica
3. **Au NHs** - *Gold-Graphene Nanohybrids* - Nanohíbridos de Oro-Grafeno
4. **CA** - *Cronoamperometry* - Cronoamperometría
5. **cm** - *Centimeter* - Centímetro
6. **COVID19** - *Coronavirus 2019* - Coronavirus 2019
7. **CQDs** - *Carbon Quantum Dots* - Puntos Cuánticos de Carbono
8. **CV** - *Cyclovoltammetry* - Ciclovoltametría
9. **CVD** - *Chemical Vapor Deposition* - Depósito Químico de Vapor
10. **EDS** - *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* - Espectroscopía de Rayos X de Dispersión de Energía
11. **EELS** - *Electron Energy Loss Spectroscopy* - Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones
12. **FCC** - *Face-Centered Cubic* - Cúbico Centrado en las Caras
13. **FTIR** - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier
14. **GCQDs** – *Graphitic Carbon Quantum Dots* - Puntos Cuánticos de Grafito
15. **GF** - *Graphene Foam* - Espuma de Grafeno
16. **GQDs** - *Graphene Quantum Dots* - Puntos Cuánticos de Grafeno
17. **HCP** - *Hexagonal Close-Packed* – Empaquetamiento Hexagonal Compacto
18. **HRTEM** – *High Resolution Transmission Electron Microscopy* - Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
19. **MB** - *Methylene Blue* - Azul de Metileno

20. **mm** - *Millimeter* - Milímetro
21. **NGQDs** - *Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots* - Puntos Cuánticos de Grafeno Dopados con Nitrógeno
22. **nm** - *Nanometer* - Nanómetro
23. **Pt NHs** – *Platinum-Graphene Nanohybrids* - Nanohíbridos de Platino-Grafeno
24. **RMN** - *Nuclear Magnetic Resonance* - Resonancia Magnética Nuclear
25. **ROI** - *Region of Interest* - Región de Interés
26. **SARS-CoV-2** - *Severe Acute Respiratory Syndrome Coronavirus 2* - Síndrome Respiratorio Agudo Severo Coronavirus 2
27. **SEM** - *Scanning Electron Microscopy* - Microscopía Electrónica de Barrido
28. **STEM** - *Scanning Transmission Electron Microscopy* - Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido
29. **TBLG** - *Twisted Bilayer Graphene* - Grafeno Bicapa Rotado
30. **TEM** - *Transmission Electron Microscopy* - Microscopía Electrónica de Transmisión
31. **UV-Vis** - *Ultraviolet-Visible Spectroscopy* - Espectroscopía Ultravioleta-Visible
32. **XPS** - *X-ray Photoelectron Spectroscopy* - Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X
33. **XRD** - *X-ray Diffraction* - Difracción de Rayos X
34. **ZZ** – *Zigzag*- Tipo de Borde ZigZag

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es un campo de investigación en rápido desarrollo que se centra en la explotación de las propiedades de los materiales a escala nanométrica, típicamente en escalas comprendidas entre 1 y 100 nanómetros. Estas propiedades son significativamente diferentes de sus contrapartes masivas y pueden ser controladas manipulando el tamaño, la forma, las condiciones de síntesis y la funcionalización de los mismos. El campo de la nanotecnología ha evolucionado para aprovechar estas propiedades únicas en diversas aplicaciones.^{1,2} Cuando hablamos de nanotecnología, nos referimos a un campo de la ciencia y tecnología que se centra en la manipulación y el control de la materia a una escala extremadamente pequeña, comparable a la de átomos y moléculas. Para darnos una idea de los extremos de este rango, una sola entidad de SARS-CoV-2 virus responsable del COVID19 posee 100 nm de diámetro y se encuentra en el extremo superior de esta escala; mientras que una molécula de hemoglobina posee unos 5 nm colocándose en el extremo inferior.

La nanotecnología abarca una amplia gama de áreas, desde la física y la química hasta la biología y la ingeniería de materiales. Involucra, entre otras cosas, la fabricación de componentes electrónicos a escala nanométrica, como transistores y circuitos integrados, para crear dispositivos más pequeños y eficientes. El desarrollo de nanomateriales para diagnóstico médico, terapias dirigidas y sistemas de liberación de fármacos. La creación de materiales con propiedades únicas debido a su tamaño nanométrico, como nanopartículas para mejorar la resistencia de materiales o nanotubos

de carbono para aplicaciones estructurales y electrónicas. La utilización de nanomateriales en células solares, baterías y dispositivos de almacenamiento de energía para mejorar la eficiencia y capacidad. O en el desarrollo de tecnologías para la purificación de agua, eliminación de contaminantes y monitoreo ambiental utilizando nanosensores y nanomateriales. La nanotecnología tiene el potencial de revolucionar numerosos campos y ofrecer soluciones innovadoras para desafíos en áreas como la medicina, la energía, el medio ambiente y la electrónica.

En el centro de la escena se encuentran los materiales jugando un papel crucial en el desarrollo de estas tecnologías. Los denominados nanomateriales, que pueden incluir nanopartículas, nanotubos, nanomembranas, nanocables y nanofibras, son los componentes básicos de la nanotecnología. Estos materiales, con al menos una dimensión en el rango de 1 a 100 nm, ofrecen propiedades únicas como alta estabilidad, selectividad y plasticidad, así como la capacidad de fluorecer y transportar energía.^{1,3}

1.1. Grafeno

El grafeno es un nanomaterial compuesto por una capa única de átomos de carbono formando una red hexagonal, cada átomo de carbono tiene tres vecinos separados angularmente 120° grados entre sí y residiendo sobre el plano, en una hibridación sp^2 con una geometría trigonal planar, como puede observarse en la Figura 1.1. Cada átomo de carbono posee una configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^2$, que al hibridarse con sus primeros vecinos produce bandas de energía para los orbitales σ y π .

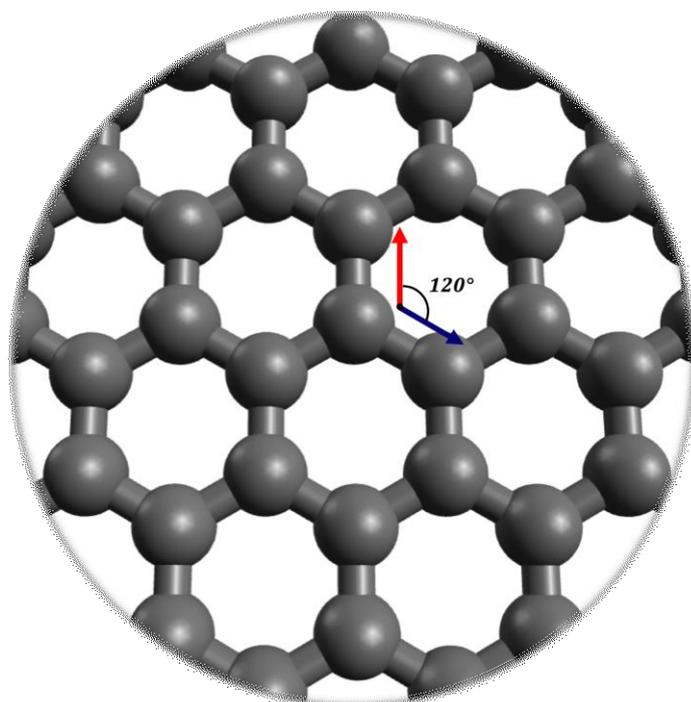


Figura 1. 1. Estructura del Grafeno.

La hibridación en los átomos de carbono da lugar a distintas geometrías moleculares que determinan en gran medida las propiedades y la reactividad de los compuestos estudiados en esta tesis.

En este sentido, si bien el grafeno prístino posee una hibridación sp^2 a lo largo de toda la estructura, esto solo sucede para un grafeno teórico sin defectos y/o grupos funcionales. Al combinarse los átomos de carbono que lo componen con otros átomos como oxígeno y nitrógeno surgen otros tipos de hibridaciones posibles.

La hibridación de los átomos de grupos funcionales al enlazarse al grafeno depende del elemento, estructura, tipo de enlace y posición del grupo funcional. Los átomos de carbono en grupos alquinos ($-C\equiv C-$) adoptan hibridación sp para facilitar el triple enlace con los átomos de carbono del grafeno. El oxígeno en grupos carboxilo ($-\text{COOH}$), aldehídos ($-\text{CHO}$), y carbonilos de las cetonas, quinonas y lactonas tiene hibridación sp^2 cuando está involucrado en un doble enlace con un átomo de carbono dentro del grupo funcional. En cambio, el oxígeno en grupos hidroxilo ($-\text{OH}$), epóxidos ($-\text{O}-$), tioles ($-\text{SH}$) y éteres ($-\text{O}-$) generalmente adopta una hibridación sp^3 al formar

enlaces covalentes simples con el átomo de carbono perteneciente al grafeno. En grupos amino (-NH₂) y amidas (-CONH₂), el nitrógeno presenta hibridación sp³. Los grupos halogenados (Cl, Br, F) también exhiben hibridación sp³ al unirse covalentemente al grafeno

Estos 3 tipos de hibridaciones que pueden acontecer en grafeno y compuestos derivados se muestran en la Figura 1.2, donde se utilizan como moléculas modelos al acetileno(sp), etileno(sp²) y al metano(sp³). En la hibridación **sp**, un orbital **s** y uno **p** se combinan para formar dos orbitales híbridos **sp**, creando geometrías lineales encontradas en moléculas como el acetileno. La hibridación **sp²**, que implica un orbital **s** y dos orbitales **p**, produce tres orbitales híbridos **sp²** dispuestos en una geometría planar trigonal. La hibridación **sp³**, donde un orbital **s** y tres orbitales **p** se combinan para formar cuatro orbitales híbridos **sp³**, resulta en geometrías tetraédricas observadas en compuestos como el metano. Las diferencias radican en el número de orbitales híbridos formados, su orientación y el porcentaje de carácter **s** y **p** en cada uno, lo que afecta significativamente la estructura y el comportamiento de las moléculas.

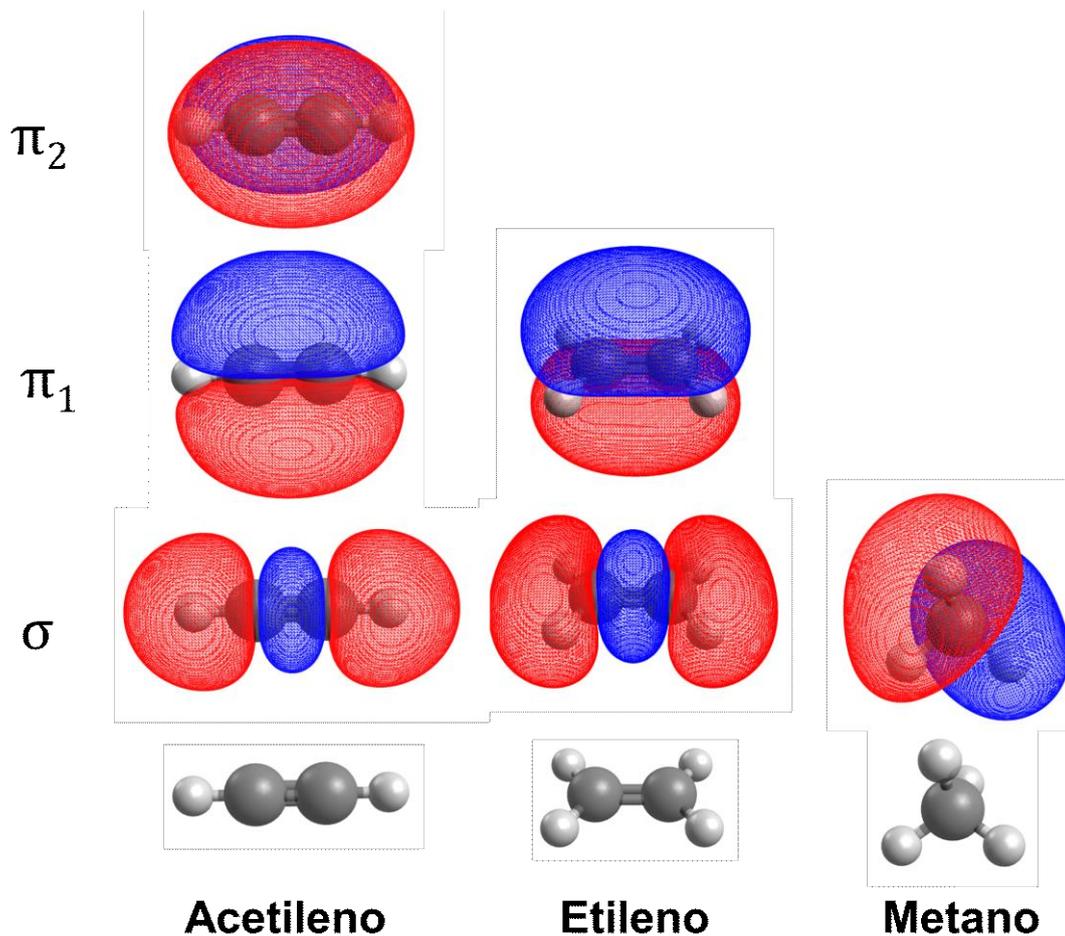


Figura 1. 2. Hibridaciones posibles de estructuras de carbono sp , sp^2 y sp^3 , junto a orbitales moleculares calculados de tipo σ y π .

El grafeno es conocido por su alta conductividad térmica y eléctrica, resistencia, flexibilidad y transparencia. Tiene amplias aplicaciones en electrónica, generación de energía, baterías y sensores. Puede mejorar la resistencia de otros materiales, lo que lo hace útil en aeroespacial, materiales de construcción y dispositivos móviles. También se utiliza en materiales para difusión de calor, almacenamiento de energía y diversos recubrimientos, sensores Hall y espintrónica.

La hibridación de los orbitales y la conjugación de enlaces en el plano basal del grafeno le confieren varias de sus grandes propiedades, las orbitales σ son responsables de sus propiedades mecánicas, su resistencia a la torsión y capacidad de pandeo, siendo solidos enlaces covalentes que mantiene a los átomos de carbono en el plano.

Por otro lado, los orbitales π son los grandes responsables de sus características de transporte incluido el de electrones, fonones y fotones. La estructura de bandas considerando solo las bandas π del grafeno puede observarse en la Figura 1.3 A, donde las distintas direcciones de simetría de la red son indicadas como puntos K, M, τ , y direcciones en el espacio real (Figura 1.3 B), es interesante notar dos curiosidades.

La primera de ellas es que orbitales π describen el transporte de electrones en las inmediaciones de ± 4 eV con respecto al nivel de Fermi, lo que hace que, a todos los efectos prácticos, frente a perturbaciones pequeñas las características de transporte puedan modelarse considerando en su mayor medida el Hamiltoniano de baja energía y solo el aporte de los orbitales π . La segunda consiste en que no todas las direcciones en el grafeno poseen las mismas características de conducción, las direcciones K correspondientes a las direcciones ZigZag (ZZ) poseen un carácter metálico mientras que las direcciones M correspondientes a direcciones Armchair (AC) poseen un carácter semiconductor.

Si recortásemos al grafeno en alguna de las direcciones mencionadas (K o M) es posible obtener nanotiras de grafeno (“*Nanoribbons*”) metálicos o semiconductores, respectivamente; si la dirección de corte no es puramente alguna de las anteriores entonces la nanotira de grafeno poseerá una estructura de borde quirál. Este tipo de geometrías han sido informadas recientemente por describir estados de bordes robustos y una transición topológica de fase, protegida por simetría con una correlación directa con el ancho de la nanotira.⁴

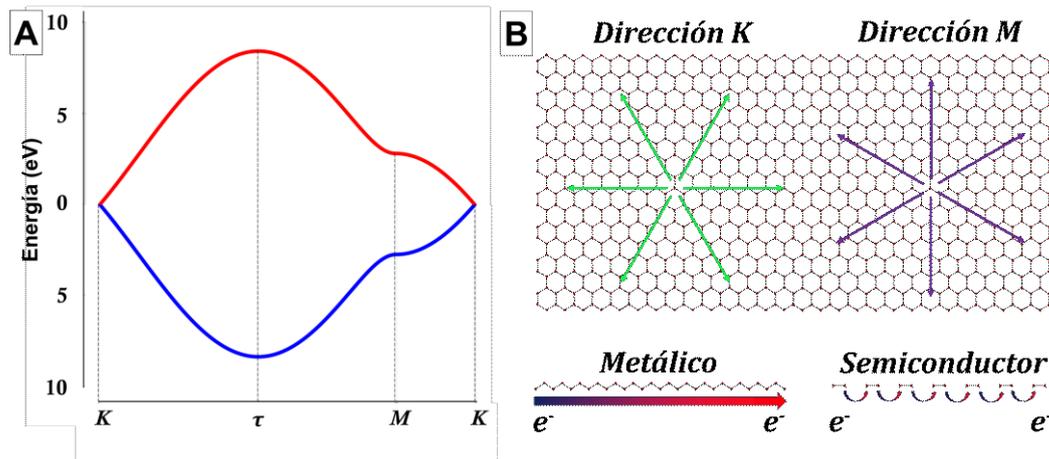


Figura 1. 3. (A) Estructura de la bandas considerando solamente la banda π . (B) Direcciones en el espacio real correspondientes a los puntos K y M de la estructura de bandas.

En el caso de recortar el grafeno en discos circulares, la estructura de borde posee una combinación de bordes ZZ y AC, este tipo de borde se denomina “no racional” y grandes esfuerzos se realizan actualmente para intentar describir las funciones de onda de este tipo de estados de borde de manera exacta, siendo que solo los bordes racionales han podido ser descriptos adecuadamente en años recientes por Fefferman y colaboradores.⁵ En el **Capítulo IV** de esta tesis exploraremos modelos “*Tight Binding*” para describir en una aproximación de primer orden este tipo de estados tan interesantes.

La estructura de bandas del grafeno es única y fascinante. Como mencionamos es un material carente de banda prohibida, ya que sus bandas electrónicas se tocan en ciertos puntos de simetría (en el espacio recíproco), denominados puntos de Dirac; alrededor de este punto del espacio recíproco se obtienen dispersiones lineales. Este comportamiento peculiar lo hace ideal para aplicaciones en fotónica y optoelectrónica.

Ha habido un esfuerzo constante durante los últimos 20 años para generar un *band gap* en grafeno, para convertir este material versátil en un semiconductor. Una forma de inducirlo implica cortar o dar forma al grafeno en tiras o discos, aprovechando la interacción del grafeno con su sustrato por efecto de proximidad o inclusive aplicando pulsos ultracortos de luz.⁶⁻⁸ Modificar la estructura de bandas del grafeno es un gran

desafío para incorporarlo en electrónica flexible como sustituto a las obleas semiconductoras.

Reducir las dimensiones del plano basal del grafeno, eliminando su extensión teórica infinita (mm o cm en términos prácticos) y confinando a los electrones en una región del espacio, produce distintos sistemas de nanocarbones. Cuando se recorta solo una dimensión se obtienen nanotiras de grafeno (“*Nanoribbons*”) y cuando se reducen las dos dimensiones se obtienen Puntos Cuánticos de Grafeno (GQDs).

Los GQDs son porciones nanométricas de grafeno, típicamente de geometría circular con diámetros menores a 20 nm. Las propiedades únicas de los GQDs incluyen baja toxicidad, alta solubilidad, fotoluminiscencia sintonizable, biocompatibilidad y transferencia de electrones inducida por fotones. El confinamiento cuántico en GQDs se encuentra determinado por la proporción de carbono sp^2 en su estructura, sus dimensiones espaciales, defectos y dopaje lo cual afecta directamente a sus propiedades físicas.

Además de recortar, otra forma de alterar la estructura de bandas del grafeno consiste en apilar una capa de grafeno sobre otra y rotar un ángulo θ , produciendo grafeno bicapa rotado (TBLG). En este caso la formación de un patrón de Moiré producirá artificialmente defectos sobre el plano basal del TBLG, este patrón delimita islas de Moiré donde los electrones son confinados cuánticamente en el plano a pesar de que este se extienda infinitamente. Esto se produce por la hibridación de orbitales p_z en cada una de las capas de grafeno, que al rotar interactúan entre sí, producto de esta interacción se forman islas de Moiré en el espacio real y bandas planas en el espacio de momentos.

1.1.1. Apilamiento Bicapa

En el grafeno, la disposición de los átomos de carbono en diferentes capas conduce a varios tipos de configuraciones de apilamiento. Los tipos más comunes son el apilamiento AA y AB.

1.1.1.1. Apilamiento AA

En el grafeno apilado AA, los centros de los hexágonos de carbono de cada capa están organizados inmediatamente uno encima del otro.⁹ Esto resulta en una banda de energía lineal sin brechas con dos conos de Dirac desplazados.¹⁰

1.1.1.2. Apilamiento AB

En el grafeno apilado AB, también conocido como apilamiento Bernal, los centros de los hexágonos de carbono de una capa están desplazados hacia adelante para que un centro de hexágono en una capa esté sobre un átomo de carbono debajo de él.⁹ Esta configuración está comúnmente presente en el grafito y es la configuración de baja energía.¹¹

1.1.1.3. Apilamiento SP

El apilamiento SP (punto silla) es una configuración menos común que se encuentra en el grafeno. En el apilamiento SP, las capas de grafeno están dispuestas de tal manera que resulta en un punto silla en la estructura de bandas. Este tipo de apilamiento a menudo se observa en zonas de bicapa de grafeno rotado.¹²

1.1.2. Apilamiento Multicapa

La diferencia entre el apilamiento AB...AB y el apilamiento ABC...ABC en el grafeno radica en el arreglo de los átomos de carbono en cada capa lo cual afecta directamente a las propiedades electrónicas del cristal resultante.^{11,13} En la Figura 1.4 puede verse los dos tipos de apilamientos AB..AB y ABC...ABC.

1.1.2.1. Apilamiento AB...AB (Apilamiento Bernal)

En el apilamiento AB...AB o grafeno apilado Bernal, los centros de los hexágonos de carbono de una capa están desplazados para que un centro de hexágono en una capa esté sobre un átomo de carbono de la otra, apilando varias capas con esta estructura se conforma un empaquetamiento HCP. Esta configuración está comúnmente

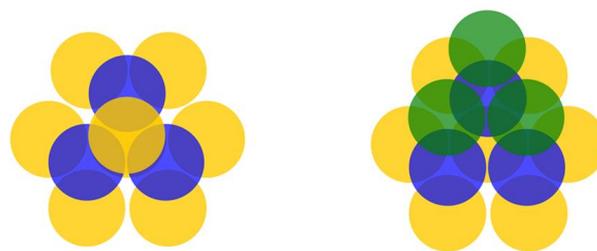
presente en el grafito y es la configuración de baja energía ocurriendo en cerca del 85% de los casos en contraposición a otros apilamientos como el ABC...ABC representando el otro 15%. Sin embargo, cuando se sintetiza grafeno de pocas capas este tipo de apilamientos pueden aumentar su probabilidad de ocurrencia produciendo estas fases metaestables.¹⁴

1.1.2.2. Apilamiento ABC...ABC (Apilamiento Romboédrico)

En el apilamiento ABC...ABC, las primeras dos capas se construyen de manera idéntica al Bernal, pero la tercera se encuentra desplazada con respecto a las primeras dos. Luego la secuencia se repite conformando un defecto de apilado en la red y distorsionando la estructura bandas produciendo cristales semiconductores. Por ejemplo, recientemente se han encontrado estados exóticos y fuertemente relacionados en grafeno tricapa ABC. Además de cambiar la estructura de bandas resulta interesante que el empaquetamiento de este tipo de apilamiento es una FCC, este comportamiento, aunque no tan usual en grafito puede producirse de manera consistente en grafeno CVD, en especial en aquellos sintetizados sobre sustratos catalizadores de níquel.

1.2. Grafeno Bicapa Rotado

El Grafeno de Bicapa Rotado es un sistema en el que dos capas de grafeno se colocan una sobre otra con un ángulo de rotación entre ellas. Esta rotación resulta en la formación de una nueva clase de sistemas relacionados con el grafeno con propiedades electrónicas que dependen drásticamente de los ángulos de rotación.



AB...AB = HCP

ABC...ABC = FCC

Figura 1. 4. Apilamiento AB...AB y ABC...ABC.

Al rotar una capa con respecto a la otra se desarrollan zonas con distinto tipo de apilamiento. Las islas de Moiré se caracterizan por tener un apilamiento de tipo AA en su interior, mientras que sobre los bordes se encuentran apilamientos de tipo AB, BA y SP. Este defecto en la estructura del cristal produce una condición de contorno para los electrones que se desplazan a baja energía, confinándolos a las islas de Moiré y creando efectivamente estados localizados a los largo de los bordes de las mismas.

Estos estados localizados son producto del patrón de Moiré generado por el apilamiento y rotación de las dos capas de grafeno, para ángulos de rotación grandes ($> 10^\circ$), las bicapas se comportan como dos planos de grafeno prácticamente aislados.

Sin embargo, para ángulos más pequeños, los estados en los conos de Dirac pertenecientes a los orbitales p_z de cada capa interactúan e hibridizan, lo que resulta en la aparición de bandas planas en la estructura de bandas y dos singularidades de Van Hove híbridadas en la densidad de estados.^{15,16} Cuando estas singularidades de Van Hove híbridadas se acercan al punto de neutralidad de carga hibridizan y forman una banda plana en el cero de energía, al ángulo para el cual esto sucede se le conoce como “ángulo mágico” y representa una transición topológica de fase del sistema.

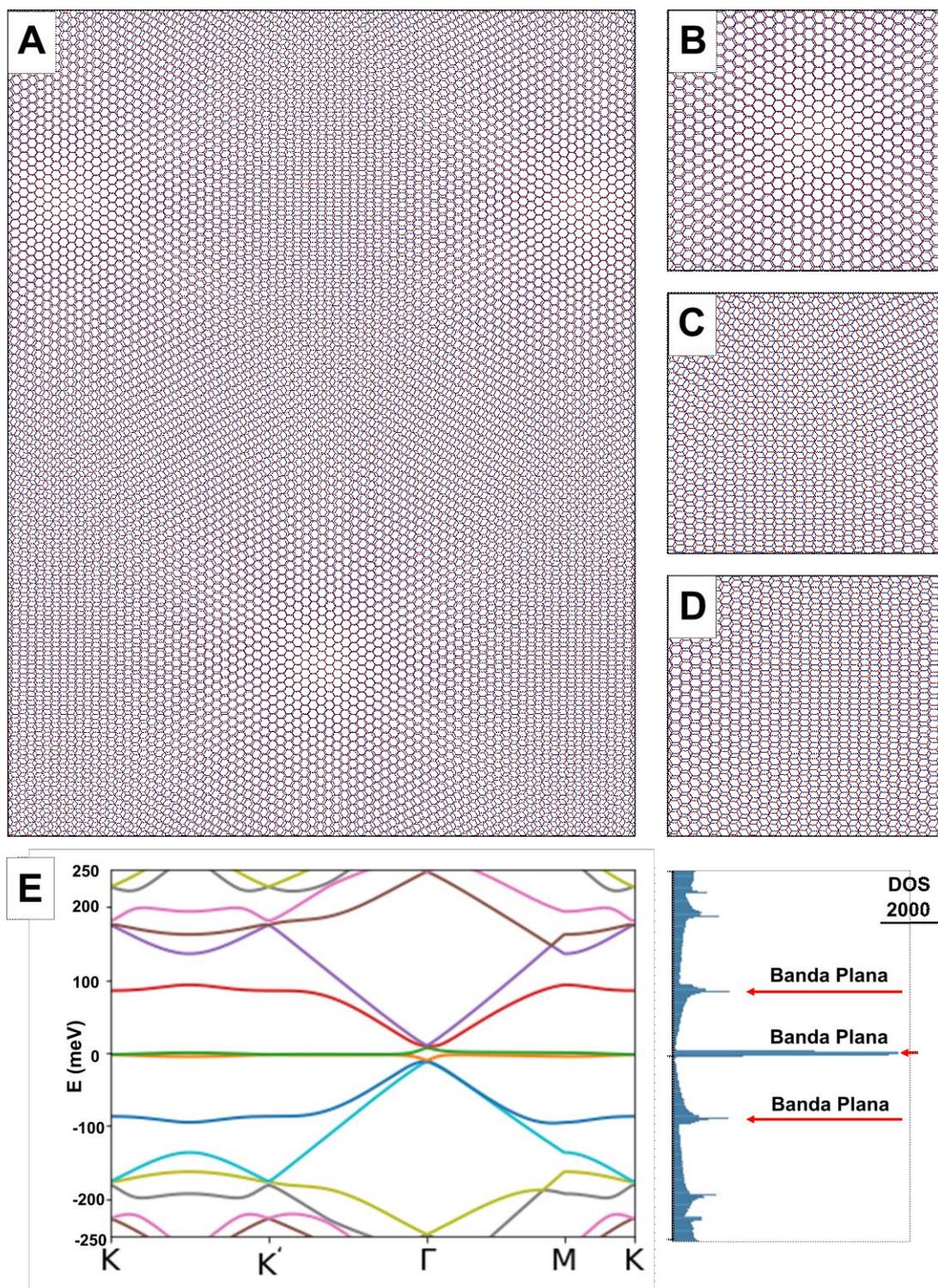


Figura 1. 5. (A) Grafeno Bicapa Rotado 1.1° (ángulo mágico). (B-D) Secciones de la bicapa rotada con apilamientos AA, AB y SP, respectivamente. (E) Estructura de bandas grafeno rotado 1.1° (ángulo mágico), junto a su densidad de estados describiendo estados localizados.

1.3. Puntos Cuánticos de Grafeno (GQDs), Puntos Cuánticos de Carbono (CQDs) ¿Cuál es la diferencia?

Los Puntos Cuánticos de Grafeno (GQDs) son partículas nanométricas de grafeno, típicamente con un diámetro de menos de 20 nm. Poseen propiedades como baja toxicidad, buena solubilidad, fotoluminiscencia sintonizable, biocompatibilidad y transferencia de electrones inducida por fotones. Se utilizan en diversas aplicaciones como eliminación de contaminantes y colorantes orgánicos mediante catálisis, absorción de metales pesados, purificación de contaminación microbiana mediante filtración, bioimágenes, biosensores, administración de fármacos y más. Los GQDs exhiben confinamiento cuántico debido a la abundancia de carbono hibridado sp^2 en su estructura, con dimensiones espaciales, defectos y dopaje que afectan sus propiedades físicas.^{17,18} Por otro lado, los Puntos Cuánticos de Carbono (CQDs) son también una nueva frontera en el campo de los nanomateriales fluorescentes. Exhiben propiedades fascinantes como biocompatibilidad, baja toxicidad, son eco-amigables, poseen buena solubilidad en agua y fotoestabilidad. Además, la síntesis de estas nanopartículas es fácil, rápida y satisface los principios de la química verde. Los CQDs tienen propiedades ópticas fácilmente ajustables y han encontrado aplicaciones en bioimágenes, nanomedicina, administración de fármacos, células solares, diodos emisores de luz, fotocatalisis, electrocatalisis y otras áreas relacionadas.¹⁹

La diferencia principal entre GQDs y CQDs radica en su estructura cristalina y niveles de energía. Los GQDs poseen explícitamente una estructura de grafeno dentro de los puntos, independientemente del tamaño, y, por lo tanto, las características optoelectrónicas del grafeno se conservan en los GQDs. Muestran un estado de hibridación sp^2 con un algún porcentaje mínimo de sp^3 . Por otro lado, los CQDs muestran una hibridación compuesta por entramados sp^2/sp^3 y pueden poseer distintos grados de

crystalinidad desde amorfos hasta altamente cristalinos.²⁰ En la Figura 1.5 pueden observarse y compararse los modelos para ambos sistemas. En esta tesis la mayor distinción que haremos entre estos dos sistemas se corresponde con la fuente de carbono y la relación de aspecto (Diámetro: Altura). Siendo de esta manera los GQDs nanopartículas de carbono obtenidas a partir de grafeno con relación de aspecto 7:1 mientras que los CQDs son nanopartículas de carbono obtenidas a partir de la electrooxidación de etanol con relación de aspecto 3:1. Estos dos sintetizados por vía electroquímica, utilizándose el esquema experimental descrito en el ANEXO I.

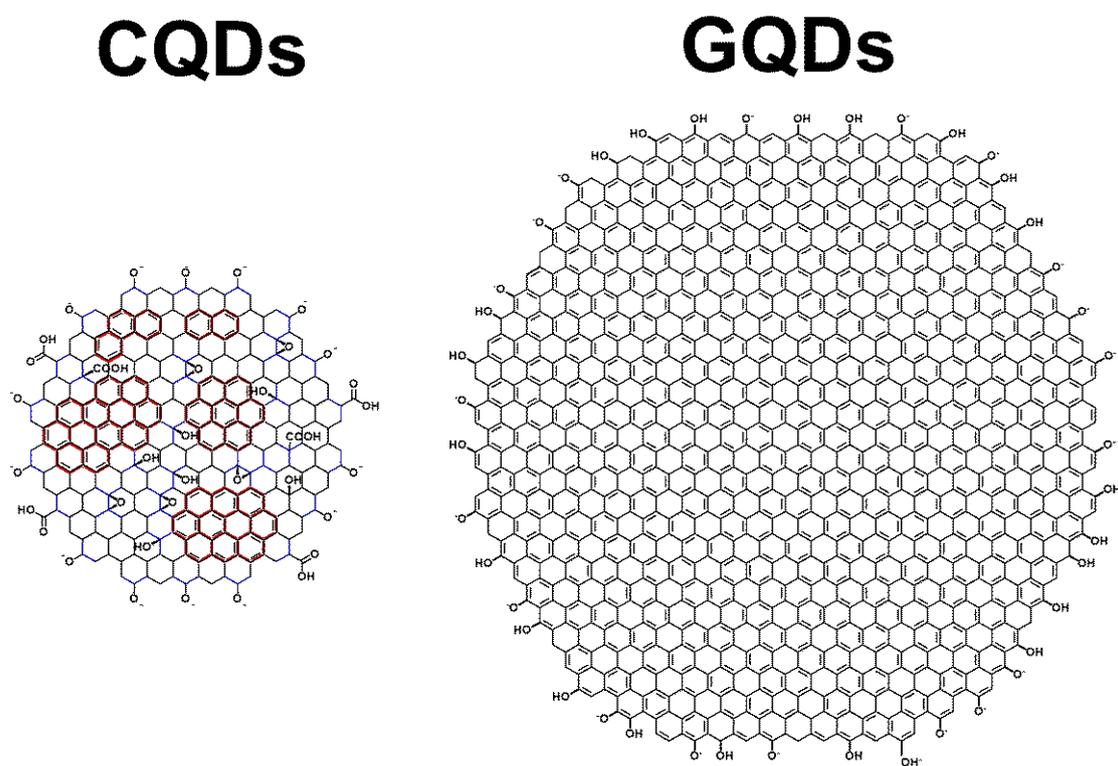


Figura 1. 6. Modelos de CQDs vs GQDs.

1.4 Nanohíbridos M@GQDs (M= Au, Pt)

Los híbridos nanométricos M@GQDs, son sistemas en los que las nanopartículas de Au o Pt sirven como núcleo y los GQDs lo recubren formando una cáscara o coraza.

Estos híbridos Metal-Grafeno poseen alta estabilidad térmica y solubilidad en medios acuosos. Pueden utilizarse en diversos campos como en electrónica, administración de fármacos, aplicaciones biomédicas, imágenes, química y catálisis. Un esquema de los sistemas estudiado en esta tesis (Au@GQDs y Pt@GQDs) se muestra en la Figura 1.7.

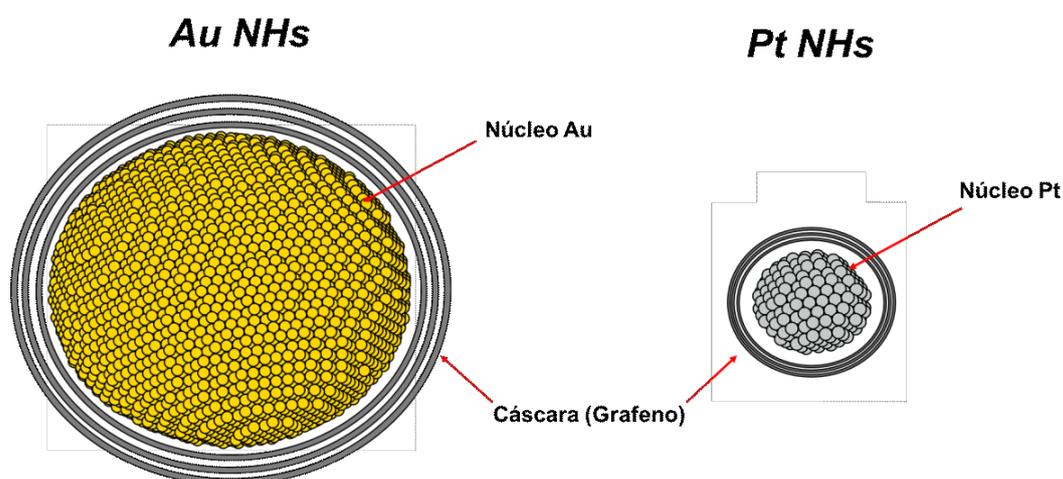


Figura 1. 7. Nanohíbridos de Au y Nanohíbridos de Pt

1.5. Síntesis de Nanomateriales

Hay varias técnicas utilizadas para sintetizar estos nanomateriales, el grafeno puede ser sintetizado utilizando varias técnicas que incluyen crecimiento epitaxial, exfoliación en fase líquida, exfoliación mecánica y por depósito químico en fase vapor (CVD).^{8,21-23} Los GQDs pueden ser producidos utilizando reacciones hidrotérmicas, ablación láser, radiación de microondas y oxidación electroquímica.^{17,18,24} Los CQDs pueden ser sintetizados utilizando métodos similares a los GQDs, como método

hidrotérmico, método de microondas, método de oxidación química y método de pirólisis.²⁵⁻²⁷ La síntesis de nanohíbridos Au@GQDs implica el uso de una estructura núcleo-cáscara donde las nanopartículas de Au sirven como el núcleo y los GQDs forman la cáscara. Se han utilizado varios métodos de síntesis para preparar diferentes clases de nanopartículas núcleo-cáscara, incluyendo el método Stöber, método solvotérmico, mediante surfactantes, entre otros.^{28,29}

1.6. Caracterización Nanomateriales

La caracterización de estos nanomateriales (Grafeno, TBLG, GQDs, CQDs, Nanohíbridos M@GQDs) involucra una combinación de varias técnicas, cada una proporcionando información diferente sobre las propiedades del material.^{20,30-33}

Estas técnicas incluyen espectroscopía UV-Visible (UV-Vis), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopía Raman, XPS y EDS. Las mismas proporcionan información sobre los estados electrónicos, composiciones de grupos funcionales y patrones vibracionales de los nanomateriales sintetizados. Las microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y microscopía de fuerza atómica (AFM) son utilizadas para estudiar las morfologías de la superficie, el tamaño de las nanopartículas y las estructuras cristalinas de los nanomateriales. La difracción de rayos X (XRD) y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), son utilizados para estudiar la estructura, así como la composición elemental y el estado químico de los nanomateriales. Asimismo, la ciclo voltametría (CV) y cronoamperometrías (CA) son utilizadas para evaluar sus características electroquímicas.

1.7. Antecedentes y Desafíos

La Nanotecnología constituye una de las Tecnologías de Propósitos Generales estratégicas reconocidas a nivel local en el Plan Argentina Innovadora 2020³⁴ como así también, a nivel internacional.³⁵ Sus implicancias en campos tan diversos como las nuevas energías, el medio ambiente, la salud y otros tipos de tecnologías transversales tienen un fuerte impacto en el desarrollo de nuevas industrias, ramas de la ingeniería, y en la evolución de la medicina. En los últimos veinte años, la investigación en síntesis de nanomateriales (que constituyen la base de la nanotecnología) ha evolucionado desde la producción y evaluación de propiedades de los componentes individuales al estudio del ensamblado de estos componentes para formar nanosistemas integrados. Las propiedades de estos sistemas no surgen de una suma previsible de sus partes constituyentes individuales, sino más bien de una sinergia entre las mismas. Las fascinantes propiedades de los nanomateriales continúan sorprendiendo y más aún desde la aparición del grafeno, primer material bidimensional de espesor de 0.34 nm descubierto en el 2004 ^{36,37} y galardonado con el Nobel en el 2010.³⁸

Entre las propiedades³⁹ del grafeno se destacan su transparencia, conductividad eléctrica y térmica, espesor, flexibilidad y estabilidad fisicoquímica lo que permitió reforzar áreas de aplicación tales como catálisis, nuevos materiales, electrónica, medicina y química. Si al grafeno se lo subdivide en pequeños dominios (ej.: GQDs) emergen propiedades optoelectrónicas interesantes como la fluorescencia las cuales dependen de factores como confinamiento cuántico, estructura y grupos funcionales entre otras características relevantes. Estas pequeñas estructuras, que consisten en una o unas pocas capas de grafeno y miden solo unos pocos nanómetros de diámetro, por lo expresado anteriormente, son muy útiles en aplicaciones optoelectrónicas.⁴⁰⁻⁴² Sus propiedades sintonizables, logradas a través de modificaciones de tamaño y grupos funcionales, los

convierten en excelentes candidatos para aplicaciones en la detección de iones,^{43,44} bioimágenes,⁴⁵ fotocatalisis,⁴⁶ supercapacitores,⁴⁷ y el diseño de fotoánodos de alta eficiencia.⁴⁸ La formación de la heterounión (grafeno más nanopartículas metálicas) también impacta directamente en el área de catálisis ya que los nanomateriales que la componen poseen casi todos (o su totalidad en el caso de grafeno) sus átomos en superficie. Al utilizar metales como Pt, es posible entonces orientar la funcionalidad de estos nanosistemas hacia aplicaciones de producción de H₂⁴⁹ y catálisis⁵⁰. La integración de estas nanoestructuras tendrá múltiples funciones desde sus partes constitutivas, por ejemplo: el grafeno en detección ultrasensible, transparencia, barrera hidrofóbica, alta conducción eléctrica, confinamiento del flujo de electrones en el plano y los GQDs que poseen confinamiento cuántico, propiedades de emisión/fluorescencia, flexibilidad en su funcionalización, entre otros. Finalmente, las nanopartículas híbridas metal-grafeno confieren estabilidad química y propiedades ópticas interesantes y funcionalidades como nano antenas, sensores, etc. La capacidad de diseñar, fabricar y comprender estos nanosistemas en forma integral permite diseñar dispositivos sinérgicos de alto valor agregado para variadas y relevantes aplicaciones, como por ejemplo fotodegradación de contaminantes en aguas,⁴⁶ sensores ultrasensibles,^{43,44} fotoánodos⁴⁸ o recubrimientos⁵¹.

1.8. Objetivos Específicos

- **Síntesis y Caracterización de Grafeno CVD.** Desarrollar principalmente las síntesis de grafeno 2D y 3D sobre láminas de Cu y de espumas de Ni; respectivamente utilizando el método de depósito químico de vapores (CVD). Realizar la transferencia del grafeno obtenido a través de un ataque químico del sustrato metálico empleando métodos conocidos como bifase (hexano-agua) o asistido por polímeros. Implementar una técnica transferencia húmeda de grafeno 2D en “bicapa rotada”. Caracterizar los productos a través de microscopías (HRTEM, SEM, STEM), espectroscopías (XPS, Raman, EDS, EELS) y difracción de Rayos X (XRD).
- **Síntesis y Caracterización de Puntos cuánticos de Grafeno y Carbono.** Sintetizar electroquímicamente GQDs desde grafeno crecido sobre espumas de Ni. Sintetizar electroquímicamente CQDs a partir de electrooxidación de etanol y contrastar con GQDs. Caracterizar a través de microscopía (HR-TEM, AFM), espectroscopías (UV-Vis, Fluorescencia, FTIR, XPS, RAMAN) y difracciones de Rayos X (DRX).
- **Formación de Nanohíbridos (Metal-Grafeno) utilizando GQDs.** Sintetizar estructuras híbridas compuestas de metal-grafeno (metal = Au, Pt). Caracterizar a través de microscopía (HR-TEM, STEM, AFM), espectroscopías (UV-Vis, Fluorescencia, FT-IR, XPS, Raman, EDS, EELS).
- **Aplicaciones.** Implementar dispositivos funcionales haciendo uso de las propiedades individuales emergentes y sinérgicas combinadas. Plataforma mesoporoso/grafeno. Fotoánodos. Fotocatálisis. Fotodegradación de contaminantes y detección ultrasensible de diversos analitos de interés.

1.9. Estructura, Contenidos y Organización

Esta tesis doctoral aborda el estudio de varios tipos de nanomateriales con especial interés dentro del área de sensores, energía y medioambiente; se desarrolla en términos de su síntesis, caracterización y posibles aplicaciones. Estos son el grafeno (G), grafeno bicapa rotado (TBLG), puntos cuánticos de grafeno (GQDs) y nanohíbridos M@GQDs (siendo M = Au, Pt). El grupo “*Sensores y Electrocatálisis*” al que pertenezco ha explorado la síntesis y caracterización de grafeno 2D sobre Cu y grafeno 3D sobre espumas de Ni, comenzando en el 2012 en el trabajo post-doctoral del Dr. Pablo. S. Fernández y continuando con las tesis de las Dra. María Celeste Dalfovo y Dra. María Mercedes Messina. Esta tesis doctoral continua en el desarrollo y avanza en el estudio de nuevos nanomateriales que emergen desde el grafeno CVD y merecen un análisis profundo de sus propiedades y potenciales aplicaciones. Por ejemplo, la obtención de grafeno bicapa rotado desde grafeno crecido sobre Cu, así como la exfoliación electroquímica de grafeno crecido en Ni 3D para producir GQDs. El avance de conocimiento logrado en esta tesis doctoral, en primer lugar, se centra en la obtención de TBLG a partir del grafeno 2D, mediante un proceso de ataque químico al Cu para inducir el colapso de las capas de grafeno crecido en ambas caras. Este proceso revela nuevas propiedades inherentes a dicho nanomaterial. Además, el grafeno monocapa 2D se amplía hacia aplicaciones que implican recubrimientos sobre materiales mesoporosos. Por otro lado, en el caso de los GQDs derivados de GFs, se llevó a cabo una caracterización exhaustiva tanto experimentalmente como mediante simulaciones para luego emplearlos como agentes reductores y protectores en la síntesis de nanohíbridos metal-grafeno (NHs).

De acuerdo a esto esta tesis se organiza en 9 capítulos:

En el **Capítulo I** se describen los materiales sintetizados y las técnicas utilizadas para la caracterización, así como los objetivos específicos de la tesis, su estructura, metodología de trabajo, lugar de desarrollo y colaboraciones, entre otros. En el **Capítulo II** se describen los métodos de síntesis y caracterización utilizados en esta tesis. En el **Capítulo III** se avanza sobre la síntesis y caracterización del grafeno bicapa rotado (TBLG). La síntesis se realiza mediante el método de CVD sobre sustratos planos de Cu donde se crece grafeno monocapa para luego ser transferido a un sustrato de interés (vidrio, silicio, materiales mesoporosos, microelectrodos o dispositivos ya fabricados). A partir de esta síntesis se realizó una modificación del protocolo de transferencia bifásico (hexano-agua), agregando pasos de purificación, conservando el grafeno crecido en ambas caras; para luego atacar químicamente el sustrato de Cu permitiendo que el grafeno crecido sobre ambas caras colapse entre sí dominios de grafeno rotado (TBLG). Este material fue fabricado por primera vez en el 2018 por Cao et al.⁵² y se destaca por tener una estructura de bandas dependiente del ángulo de rotación; propiedad que le confiere características de aislante topológico, siendo pionero en el campo de los nanomateriales rotados con propiedades útiles para la nanoelectrónica. La rotación entre capas determina la estructura de bandas del sistema modificando la hibridación de los conos de Dirac, produciendo una banda plana en las inmediaciones del nivel de Fermi, lo que permite obtener comportamientos fascinantes. Para lograr el ángulo rotación se emplea un proceso denominado “tear & stack”. Este resulta interesante desde un punto de vista de investigación básica, pero reviste varios problemas operativos por lo que en esta tesis doctoral se desarrolla un método más simple que permite obtener distintos ángulos de rotación con propiedades aún inexploradas. El proceso consiste en la disolución, a través de un ataque químico, de una lámina de Cu donde previamente se creció grafeno por CVD

en ambas caras. Una vez disuelto el Cu, las monocapas de grafeno colapsan entre sí generando distintos ángulos de rotación. Mediante esta técnica pudo obtenerse ángulos de rotación de 3°, 8° y 22° los cuales fueron caracterizados por microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) con el objeto de determinar el ángulo de rotación entre capas y medir las singularidades de Van Hove híbridas producidas por el patrón de Moiré y cuya energía depende directamente del ángulo de rotación. En el **Capítulo IV** se demuestra una síntesis de CQDs obtenidos a partir de etanol y utilizados en aplicaciones de remediación ambiental principalmente demostrando la fotodegradación de contaminantes industriales como el Azul de Metileno (MB) una de los principales contaminantes en afluentes industriales provenientes de industrias textiles. Se caracteriza la estructura, los grupos funcionales y el entorno químico de los CQDs utilizando varias técnicas de microscopía SEM, TEM, HR-TEM, STEM, y diversos tipos de espectroscopías, como UV-vis, fluorescencia, Raman, FTIR, XPS, EELS y DRX. Además, se complementan a las técnicas experimentales, la implementación de modelos computacionales de TDDFT implementados con ORCA⁵³. En el **Capítulo V** el enfoque se dirige hacia la síntesis y caracterización de GQDs obtenidos a partir de espumas de grafeno. Para ello se llevó a cabo la síntesis de grafeno CVD sobre sustratos tridimensionales de Ni para producir en primera instancia espumas de grafeno (GFs). Los GQDs son luego obtenidos a partir de la exfoliación electroquímica de GF. Esto resultó en la creación de discos de grafeno con dimensiones nanométricas y propiedades de fluorescencia, los cuales demostraron ser útiles en la construcción de sensores ópticos. Estos sensores aprovecharon las propiedades de confinamiento cuántico y la versatilidad de los grupos funcionales agregados durante la síntesis y/o posteriormente a la misma; lo que permite aumentar la sensibilidad y principalmente la selectividad a la hora de sensar analitos de interés con GQDs. En esta

línea se suma el desarrollo de un conjunto de experimentos de control para fabricar y comparar CQDs y contrastarlos con los GQDs sintetizados desde GFs. Siguiendo en esta dirección en el **Capítulo VI** construimos modelos Tight Binding utilizando dos paquetes de Python (Kwant + Pybinding)^{54,55} para describir procesos a la nanoescala, y estudiar la creación de estados localizados en los bordes de GQDs. En el **Capítulo VII** se explora la síntesis y caracterización de nanohíbridos compuestos de nanopartículas metálicas y grafeno. Estos nanohíbridos (NHs) metal-grafeno se sintetizan empleando los GQDs como agentes reductores y estabilizantes en el proceso de nucleación y crecimiento. Tal procedimiento sigue los pasos de síntesis que fueron desarrollados en nuestro laboratorio y que oportunamente se plasmarán en futuras TDs. Estas nanopartículas forman una estructura de tipo "core-shell" con un núcleo metálico y una envoltura de grafeno y permite la flexibilidad de emplear distintos metales. Se logró sintetizar y caracterizar en profundidad NHs conformados de Au@GQDs, así como Pt@GQDs, los primeros resultaron ser particularmente valiosos en el desarrollo de sensores, y electrocatalisis, mientras que los segundos resultan prometedores para futuras aplicaciones en espintrónica. La caracterización detallada de estos nanomateriales involucró una variedad de técnicas, como microscopía SEM, TEM, HR-TEM, STEM, y diversos tipos de espectroscopías, como UV-vis, fluorescencia, Raman, FTIR, XPS, EDXS, EELS y DRX. En el **Capítulo VIII** se detalla sobre los trabajos en colaboración y otros resultados publicados a partir de fabricar dispositivos y desarrollar aplicaciones con los materiales estudiados en esta tesis. A partir de los mismos se han implementado plataformas mesoporoso/grafeno, fotoánodos construidos con GQDs, detección ultrasensible de distintos analitos de interés (Fe^{3+} , Hg^{2+} , glucosa), fotodegradación de contaminantes utilizando CQDs y simulación de propiedades ópticas de GQDs.

En el **Capítulo IX** se concluye la tesis con las conclusiones, trabajos a futuro, anexos y trabajos publicados como corolario de la producción de esta tesis.

1.10. Actividades y Metodología

La metodología de trabajo se desarrolló en un contexto principalmente experimental con empleo de herramientas teóricas en casos particulares. Estos fueron ejecutados en un lapso de 5-6 años de duración. A raíz de la suspensión de actividades presenciales por la pandemia de COVID19 las tareas experimentales fueron pospuestas y se introdujeron herramientas de simulación computacional con el fin de investigar las propiedades optoelectrónicas de los materiales sintetizados. Esta tesis doctoral apunta a una formación integral en el campo de nanotecnología con especial foco en nanomateriales derivados de grafeno.

1.11. Lugar de Desarrollo de Tesis, Directores, Equipamiento y Colaboraciones

Esta tesis doctoral se desarrolló en el INIFTA en el grupo de *Sensores y Electrocatálisis* bajo la dirección del Dr. Francisco J. Ibañez, coordinador del grupo. La codirección estuvo a cargo del Dr. Martin Bellino (INN-Nodo Constituyentes) quien posee una amplia experiencia en el campo de los nanosistemas integrados con funcionalidades. Asimismo, a través de una estadía de investigación en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA, Zaragoza, España) con el grupo de la Dra. Myriam Aguirre (INMA-UNIZAR), se logró una caracterización excepcional de nanomateriales e interfaces, alcanzando en muchos casos dimensiones a escala atómica. El INIFTA cuenta con un reactor para la síntesis de grafeno por CVD, caudalímetros electrónicos para controlar flujos de N₂, H₂ y CH₄, potenciostato, así como las técnicas, instrumentos y conocimientos necesarios para realizar síntesis química de NPs metálicas. Asimismo, posee equipamiento para experimentación en química, equipamiento como microscopios

AFM, STM, elipsómetro, FTIR, UV-visible y estaciones electroquímicas. Entre los equipos se destaca una línea de SAXS y XPS. El Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA) perteneciente al Instituto de Nanomateriales de Aragón (INMA) en Zaragoza, España cuenta con equipamientos del más alto nivel internacional en el campo de la microscopía. Cuenta con equipos de microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) como el Titan “Cubo” corregido en el lente objetivo con potenciales de aceleración de 60 a 300 KV y fuente Schottky-FEG, este equipo cuenta con un módulo EELS útil para la determinación del entorno químico de la muestra de interés. A su vez complementa a este equipo otro Titan “High-Base” corregido en la lente condensadora construido para HRSTEM con resolución puntual cercana a los 0.08nm, a su vez también cuenta con módulo EELS permitiendo hacer mapeos químicos de la superficie con resolución nanométrica. Destacan otros equipos también utilizados para la caracterización como lo son los TECNAI F20 (LaB₆ / 80-200 KV) y TECNAI T30 (Schottky-FEG 80-300KV). En complemento a las anteriores instituciones, los laboratorios del Dto. de Micro y Nanotecnología fueron utilizados para el perfeccionamiento de las técnicas de transferencia de grafeno sobre materiales mesoporosos y la posterior construcción de plataformas; así como para capacitación en ciencia de materiales y fabricación de dispositivos. Las caracterizaciones por HRTEM, STEM, EELS y EDS se realizaron junto con el Lic. Martín Núñez bajo la supervisión de la Dra. Myriam Aguirre; en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas (LMA, Zaragoza, España) en el contexto de una beca RISE-MSCA. Las caracterizaciones por RAMAN y XPS se realizaron en las instalaciones del INFIQC y del LAMARX, respectivamente. Junto con la Dra. Gabriela Lacconi y el Lic. Federico Fioravanti y con la asistencia técnica del personal del LAMARX. Las mediciones de fotodegradación de MB fueron realizadas por el Lic. Federico Fioravanti. Las mediciones de AFM en el INFIQC fueron realizadas por la Lic. Lucrecia Carot y el

Lic. Federico Fioravanti mientras que las mediciones de AFM en el INIFTA fueron realizadas junto al Dr. Eduardo Prieto. Las mediciones de XRD en el INFIQC fueron realizadas por el Lic. Federico Fioravanti y la Ing. Agustina Renna mientras que las realizadas en el LMA fueron realizadas junto al Lic. Martín Núñez. La fabricación de los electrodos compuestos por Au@GQDs para la detección de glucosa fueron fabricados por la Ing. Josefina Ventre en el contexto de su formación doctoral dentro del mismo grupo de “Sensores y Electrocatalisis” coordinado por el Dr. Francisco Ibañez. El arduo trabajo de investigación realizado, la sinergia entre las áreas de pericia de los directores, las capacidades de infraestructura y personal, junto a la estrecha colaboración del grupo en el campo nacional e internacional han hecho posible esta tesis doctoral.

CAPÍTULO II

MÉTODOS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN



Equipos de Microscopía de Transmisión Electrónica utilizados para la caracterización por HRTEM/EELS

2.1. Síntesis de Nanomateriales

Aquí se describen las condiciones experimentales de síntesis de los nanomateriales estudiados en esta tesis.

2.1.1. Síntesis CVD

2.1.1.1 Grafeno 2D en láminas de Cobre

El grafeno fue sintetizado mediante el método de depósito químico de vapor (CVD) en una lámina de Cu de 25 μm de espesor (MTI Corp.), cortada en tiras de 2 cm \times 4 cm y colocada en un horno de tubo que consiste en un tubo de sílice fundido con un diámetro interno de 36 mm, calentado en un horno eléctrico con recubrimiento cerámico. La lámina de Cu fue limpiada con acetona e isopropanol y luego cargada en el tubo de cuarzo. Luego, el tubo de cuarzo fue purgado con N_2 durante aproximadamente 10 minutos (2000 sccm) y luego se bombeó al vacío a 20 mTorr, manteniendo una presión constante durante el recocido. Para el proceso de recocido, se inyectaron 70 sccm de H_2 y se mantuvieron constantes durante 30 minutos a 1010 $^\circ\text{C}$. Para la etapa de crecimiento, el flujo de H_2 se redujo a 35 sccm y se pasaron 70 sccm de CH_4 durante 20 minutos a una presión constante de 1 Torr, manteniendo la temperatura de recocido de 1010 $^\circ\text{C}$. Después de la exposición al CH_4 , el horno se enfrió a temperatura ambiente.

2.1.1.2 Grafeno 3D en espumas de Níquel

El grafeno fue sintetizado mediante el método de depósito químico de vapor (CVD) utilizando espumas de níquel como sustrato catalizador 3D, las espumas poseen un grosor de 1.6 mm y porosidad del 87%. Estas fueron cortadas en tiras de 2 cm \times 4 cm y colocada en un horno de tubo que consiste en un tubo de sílice fundido con un diámetro interno de 36 mm, calentado en un horno cerámico. La espuma de Ni fue limpiada con acetona e isopropanol etanol y luego cargada en el tubo de cuarzo. Luego, el tubo de cuarzo fue purgado con N_2 durante aproximadamente 10 minutos (2000 sccm) y luego se

bombeó a 20 Torr, se inyectan 70 sccm de H₂ y se lleva a la temperatura de recocido. Para el proceso de recocido, se mantienen los 70 sccm de H₂ durante 30 minutos a 1010 °C. Para la etapa de crecimiento, el flujo de H₂ se mantiene a 70 sccm y se pasaron 70 sccm de CH₄ durante 5 minutos a una presión constante de 30 Torr y a una temperatura de 1010 °C. Después de la exposición al CH₄, se abre el horno y se enfría abruptamente a temperatura ambiente con ventilación forzada.

2.1.2. Síntesis Electroquímica

2.1.2.1. Puntos Cuánticos de Carbono (CQDs).

Los CQDs fueron obtenidos a través de una celda electroquímica formada por espuma de níquel (ánodo) y electrodos de cobre sumergidos en 0.1 M de NaOH disuelto en etanol absoluto (99% v/v) como electrólito y sometidos a 30 V durante 60 min.

2.1.2.2. Puntos Cuánticos de Grafeno (GQDs)

Los GQDs fueron obtenidos a través de una celda electroquímica formada por Grafeno/Espuma de Níquel (ánodo) y electrodos de cobre sumergidos en 0.1 M de NaOH disuelto en etanol absoluto (99% v/v) como electrólito y sometidos a 30 V durante 60 min.

2.1.2.3. Puntos Cuánticos de Grafeno Nitrogenados (N-GQDs)

Los N-GQDs fueron sintetizados mediante una exfoliación electroquímica de grafeno crecido sobre espuma de Ni, la cual fue utilizada como ánodo y cátodo en una configuración de dos electrodos. Los electrodos fueron sumergidos en una mezcla de 0.1 M de NaOH y 0.1 M de urea disuelta en un electrolito de etanol/agua (96% v/v), mientras se aplicaban 30 V durante 1 hora. La solución cambió de incolora a amarillo claro. Fue centrifugada a 10000 rpm hasta que se extrajo una solución limpia para realizar todos los experimentos.

2.1.2.3. Puntos Cuánticos Grafíticos GCQDs (Tipo I)

Los GCQDs (Tipo I) fueron obtenidos a través de una celda electroquímica formada por una barra de grafito (ánodo) y electrodos de cobre sumergidos en 0.1 M de NaOH disuelto en etanol absoluto (99% v/v) como electrólito y sometidos a 30 V durante 60 min. Estos se corresponden con las nanopartículas de carbono sintetizadas en el experimento de Control #1.

2.1.2.3. Puntos Cuánticos Grafíticos GCQDs (Tipo II).

Los GCQDs (Tipo II) fueron obtenidos a través de una celda electroquímica formada por una barra de grafito (ánodo) y electrodos de cobre sumergidos en agua ultrapura y sometidos a 100 V durante 240 min. No se utilizó NaOH ni Etanol en esta síntesis para probar la capacidad de exfoliación electroquímica de barras de grafito como un experimento de control. Estos se corresponden con las nanopartículas de carbono sintetizadas en el experimento de Control #2.

2.1.3. Síntesis Química

2.1.3.1. Nanohíbridos Au@GQDs.

Los nanohíbridos de oro/grafeno fueron obtenidos mediante la reducción química de sales de oro. Brevemente, 40 ml de agua ultrapura son agitados rápidamente en un vaso, se añaden 120 μ l de 42.4 mM de H₂AuCl₄ 99.999 % puro. Luego se añaden 440 μ l de una solución acuosa de GQDs (8.3 mg/10 ml). Los GQDs pueden reducir la sal de oro y actuar punto de nucleación para el crecimiento de la nanopartícula. Esta síntesis no utiliza ningún reductor adicional. Tras 24 horas de agitación moderada a temperatura ambiente, la solución debe adoptar un color rosa suave. La solución de nanohíbridos de oro/grafeno está lista para su uso sin necesidad de purificación adicional. No se observa precipitación.

2.1.3.2. Nanohíbridos Pt@GQDs.

Los nanohíbridos de platino/grafeno fueron obtenidos mediante la reducción química de sales metálicas. En resumen, 40 ml de agua ultrapura son agitados rápidamente en un vaso, se añade 1 ml de 42.4 mM de K_2PtCl_4 99.999 % puro. Luego se añaden 100 μ l de una solución acuosa de GQDs (10.7 mg/10 ml). Los GQDs pueden reducir la sal de platino y actuar como semilla para el crecimiento de la nanopartícula. Esta síntesis no utiliza ningun reductor adicional. Tras 48 horas de agitación moderada a temperatura ambiente, la solución debe adoptar un color negro intenso característico de nanopartículas muy pequeñas protegidas por grupos orgánicos. La solución se encuentra lista para su uso sin necesidad de purificación adicional. No se observa precipitación.

2.2. Caracterización de Nanomateriales

Aquí se especifican las técnicas y equipos utilizadas para caracterizar los nanomateriales sintetizados y las condiciones experimentales de las mismas. A su vez, para mayor claridad, se adjunta en cada capítulo una sección de “Métodos Experimentales” específica al capítulo a desarrollar.

2.2.1. Microscopías

2.2.1.1 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta resolución (HRTEM) es una técnica poderosa en la ciencia de materiales que proporciona imágenes electrónicas por contraste de fase de una superficie, llegando a resoluciones nanométricas o inclusive sub-nanométricas. Esta técnica permite observar la estructura interna de materiales con variada complejidad, y detectar la presencia de defectos e interfaces, así como analizarlas químicamente ya que por lo general poseen acoplados módulos para espectroscopía.

Esta técnica, desarrollada a lo largo de muchos años, ha alcanzado niveles de resolución cercanos a 1 Ångstrom (0.1 nm), lo que permite obtener imágenes de alta resolución casi de manera rutinaria. Mediante condiciones operativas adecuadas y muestras bien preparadas, las características de imagen de alta resolución pueden interpretarse directamente en términos de proyecciones de posiciones de átomos individuales. Se pueden determinar de manera confiable y precisa los arreglos atómicos en defectos y otras inhomogeneidades a escala nanométrica.

El proceso de formación de imágenes puede considerarse como compuesto por dos etapas.⁵⁶ En la primera de ellas, los electrones incidentes interactúan con los átomos de la muestra, lo que involucra procesos de dispersión elástica e inelástica. Luego se transmite a través del lente objetivo y las lentes subsiguientes del microscopio electrónico para formar la imagen de contraste final ampliada. Los electrones dispersados de manera elástica, contribuyen a la formación de la imagen de alta resolución en campo claro (“Bright Field”).

Los electrones dispersados de manera inelástica proporcionan información valiosa sobre la composición de la muestra utilizando la espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS). Además, los electrones dispersados a ángulos muy grandes se utilizan para la imagen de campo oscuro de contraste Z en el microscopio electrónico de transmisión de barrido (HAADF-STEM), dos técnicas que describiremos secciones siguientes.

Esta técnica ha sido utilizada de manera integral a lo largo de esta tesis para obtener imágenes de HRTEM de grafeno monocapa y bicapa rotado, GQDs, CQDs, AuNHs y PtNHs; dichas imágenes han sido obtenidas junto al Lic. Martín Núñez y la Dra. Myriam Aguirre utilizando un Titan 80-300 “Cubo” (ThermoFisher) el mismo puede observarse en la Figura 2.1. Este equipo se encuentra corregido por aberración en el lente objetivo, fue operado a 80 kV a temperatura ambiente.



Figura 2. 1. Equipo Titan 80-300 “Cubo” corregido en el lente objetivo, utilizado para la caracterización por HRTEM.

2.2.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión por Barrido (STEM)

La microscopía electrónica de transmisión por barrido (STEM) es una técnica que proporciona información detallada sobre la estructura atómica, defectos y propiedades electrónicas de los materiales bajo estudio. En esta técnica avanzada de microscopía se combinan los principios de la microscopía electrónica de transmisión junto con los de barrido, proporcionando un haz de electrones enfocado que barre la muestra para proporcionar información puntual. En STEM, un haz de electrones finamente enfocado se escanea a través de la muestra, y los detectores recogen las señales generadas por las interacciones del haz con la misma, produciendo imágenes detalladas con resolución a escala atómica. El instrumento en STEM consta de un cañón de electrones que genera el haz de electrones, lentes electromagnéticas para enfocar y controlar el haz, una serie de aperturas para minimizar las distorsiones, y detectores para capturar las señales emitidas por la muestra. A lo largo de esta columna se incluyen bobinas de escaneo que desvían el haz a través de la muestra, lo que permite una visualización y análisis precisos de la superficie. Posee diversas aplicaciones en ciencias de materiales, nanotecnología e investigación biológica. Específicamente para el grafeno, STEM es una herramienta invaluable para estudiar su estructura atómica, defectos y propiedades a nivel nanométrico. Al utilizar STEM, es posible visualizar átomos individuales en láminas de grafeno, investigar defectos o impurezas, y explorar sus propiedades electrónicas únicas.

El principio fundamental de STEM radica en dirigir un haz de electrones hacia un punto específico de la muestra, seguido por el escaneo de su superficie para recopilar información punto a punto y así reconstruir imágenes píxel a píxel. Al integrar STEM con EDS y EELS, es posible obtener información valiosa sobre la composición elemental y las propiedades electrónicas de las muestras. Especialmente con esta última técnica, se pueden lograr mapeos químicos con resoluciones a nivel atómico.

En esta tesis hacemos uso de estas técnicas en el **Capítulo VIII** utilizando el ***Titan 80-300 Analítico “Low Base” (Thermo Fisher)***, este es un instrumento de microscopía avanzada diseñado para proporcionar imágenes y análisis a escala atómica de diversos materiales. Equipado con tecnología de vanguardia, este equipo ofrece capacidades de imagen de alta resolución para visualizar estructuras atómicas y propiedades de materiales, junto con detectores avanzados para recopilar señales y generar imágenes detalladas. Una imagen de este equipo puede observarse en la Figura 2.2. Sus técnicas analíticas incluyen el contraste Z, la imagen de campo oscuro anular (ADF) y el mapeo espectroscópico utilizando espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDX) o espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS). Además, cumple con rigurosos requisitos de estabilidad para minimizar vibraciones, fluctuaciones de temperatura e interferencias electromagnéticas, lo que permite obtener imágenes de resolución atómica. Posee tecnología de corrección de aberraciones en la lente condensadora, permitiéndole enfocar haces de electrones a diámetros sub-angstrom sumado con su gran versatilidad en el análisis permitiendo la medición de distancias interatómicas, distorsiones de la red y la localización de defectos dentro de columnas atómicas, el ***Titan 60-300 Analítico*** se destaca como una herramienta sofisticada y valiosa para investigadores que requieren imágenes y análisis de alta resolución a nivel atómico en una amplia gama de campos científicos. Al contar con un corrector de aberración esférica, especialmente integrado en el modelo Titan Analítico en la lente condensadora, es capaz de una formación precisa del haz incidente en la muestra. Esto permite obtener imágenes de alta resolución en modo barrido-transmisión (HRSTEM) y generar mapas de composición química con resolución atómica mediante espectroscopia de pérdida de energía de electrones (STEM-EELS). Además, este equipo está equipado con un monocromador y un cañón de emisión de campo de alto brillo (XFEG), siendo ideal para

investigar propiedades ópticas y analizar estados de oxidación. Su capacidad para operar a voltajes bajos (60 kV, 80 kV) brinda alta resolución incluso en materiales sensibles al haz de electrones como grafeno o nanotubos de carbono todo en un rango de voltajes de trabajo de 60 a 300 kV y una resolución puntual de 0.08 nm.



Figura 2. 2. Equipo Titan 60-300 Analítico corregido en el lente condensadora, utilizado para la caracterización por HRTEM/EDS/EELS.

2.2.1.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) es un tipo de microscopio electrónico que produce imágenes de una muestra al escanear la superficie con un haz enfocado de electrones. Es una herramienta valiosa para investigar la micro-morfología del grafeno y sus compuestos. Sin embargo, es importante señalar que el SEM tiene

ciertas limitaciones, como la incapacidad de proporcionar una resolución a escala atómica. En general, el SEM es una herramienta valiosa para investigar la micro-morfología del grafeno y sus compuestos. No obstante, es importante complementar la información obtenida del SEM con otras técnicas, como HRTEM, STEM y AFM, para obtener una comprensión integral de las propiedades y el comportamiento del material. En esta tesis utilizamos esta técnica en el **Capítulo III** para tomar imágenes de las espumas de grafeno sintetizadas. El equipo utilizado fue el FEI Quanta 200 las imágenes fueron tomadas junto a la Dra. Azpeitia en las instalaciones del Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF). El equipo utilizado puede observarse en la Figura 2.3.



Figura 2. 3. Equipo FEI Quanta 200, utilizado para la caracterización por SEM de espumas de grafeno/níquel.

2.2.1.4. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) es una técnica de microscopía de sonda de escaneo de alta resolución que es capaz de obtener perfiles de altura con resolución en el orden de fracciones de un nanómetro. Puede utilizarse para medir el grosor del grafeno identificando zonas monocapa, bicapa o de múltiples capas. El AFM opera escaneando con una punta sobre la superficie de una muestra, midiendo las interacciones entre la punta y la muestra para crear una imagen topográfica. La técnica se ha utilizado ampliamente para la caracterización de diversos materiales, incluyendo películas delgadas, polímeros y muestras biológicas. En esta tesis utilizamos esta técnica en los **Capítulos IV** para caracterizar las alturas de nanopartículas de carbono sintetizadas. La caracterización y los perfiles de altura fueron realizados junto con el Dr. Prieto, las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) se obtuvieron utilizando un microscopio Nanoscope V (Veeco) en modo “*tapping*” en las instalaciones del INIFTA, el equipo utilizado puede observarse en la Figura 2.4. Imágenes extras de nanopartículas de carbono fueron tomadas por el Lic. Federico Fioravanti y la Dra. Lucrecia Carot las cuales son discutidas en el **Capítulo V** de esta tesis.

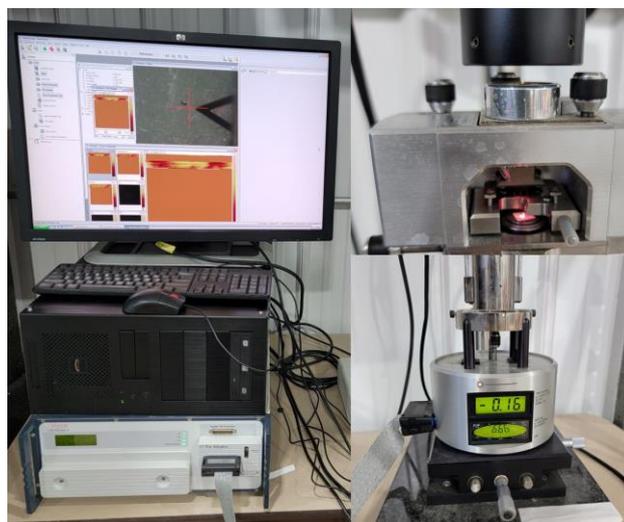


Figura 2. 4. Equipo Nanoscope V (Veeco), utilizado para la caracterización por AFM.

2.2.2. Espectroscopías

2.2.2.1. Espectroscopía UV-Vis.

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica analítica utilizada para medir la absorbancia de la luz por una muestra en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético. Se emplea ampliamente en diversos campos como la química, bioquímica y ciencia de materiales. En el contexto del grafeno, la espectroscopía UV-Vis se puede utilizar para investigar la aromatización de la estructura y la conjugación existente en el sistema, ya que pequeñas diferencias en la proporción de dominios sp^2 afectan al plasmón $\pi \rightarrow \pi^*$.

Esta técnica es valiosa para caracterizar el grafeno y sus derivados, ya que proporciona información sobre sus propiedades electrónicas y ópticas. La espectroscopía UV-Vis implica medir la absorbancia o transmitancia de la luz por una muestra a diferentes longitudes de onda. La absorbancia está relacionada con la concentración de las especies absorbentes y la longitud de trayectoria de la muestra, y se puede utilizar para determinar la absorptividad molar del compuesto ϵ ($\text{moles}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) sabiendo la concentración C (moles) y el paso de celda l (cm). Como se determina en la ec.1:

$$A = \epsilon C l \quad \text{Ecuación 2.1}$$

En el caso del grafeno, la espectroscopía UV-Vis puede distinguir entre estructuras de óxido de grafeno (GO) y Grafeno Reducido (RGOx) al detectar el corrimiento del pico $\pi \rightarrow \pi^*$ que representa la presencia de dominios sp^2 , indicativos de la estructura y propiedades del grafeno.⁵⁷

La espectroscopía UV-Vis es una herramienta valiosa para el estudio del grafeno y sus derivados, ya que proporciona información sobre sus propiedades electrónicas y ópticas. Puede usarse para distinguir entre diferentes capas exfoliadas, detectar

diferencias en los dominios sp^2 y es una de las primeras técnicas utilizadas para determinar la calidad de los materiales basados en grafeno. En esta tesis hacemos uso de esta técnica en los **Capítulos IV y VI, VII** para investigar la absorción de luz de GQDs, CQDs y AuNHs. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Perkin Elmer LAMBDA 35 UV/Vis/NIR como se muestra en la Figura 2.5.



Figura 2. 5. Equipo espectrofotómetro Perkin Elmer LAMBDA 35 UV/Vis/NIR, utilizado para la caracterización por espectroscopía Uv-Vis.

2.2.2.2. Espectroscopía de Fluorescencia.

La espectroscopía de fluorescencia es un tipo de espectroscopía electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra, midiendo la intensidad de la luz emitida por la muestra después de haber absorbido luz. Involucra el uso de un haz de luz, generalmente ultravioleta, para excitar los electrones en las moléculas de ciertos compuestos, haciéndolos emitir luz, típicamente luz visible. Esta técnica es conocida por su alta sensibilidad, selectividad y aplicabilidad a una amplia gama de muestras, incluyendo polvos sólidos, cristales, películas y líquidos. En el contexto del grafeno, la espectroscopía de fluorescencia es particularmente útil para estudiar los GQDs y CQDs, que exhiben fluorescencia. Los GQDs son nanomateriales a base de carbono a escala nanométrica con propiedades ópticas y electrónicas únicas debido a su confinamiento cuántico. La espectroscopía de fluorescencia se puede emplear para estudiar las

propiedades de fluorescencia de estos sistemas, explorando sus espectros de excitación y emisión, tiempos de vida de fluorescencia y rendimientos cuánticos. Esta técnica se utiliza en el **Capítulo IV, V, VII y VIII** para estudiar la fluorescencia de distintos nanomateriales como GQDs, CQDs y NHs. Para ellos tres equipos de fluorescencia fueron utilizados en distintas instancias, el más utilizado para el desarrollo de esta tesis consiste en el espectrofluorímetro Varian Cary-Eclipse (Figura 2.6) para tomar espectros de emisión de fluorescencia de GQDs y CQDs. Espectros adicionales y barridos 3D fueron medidos por el Lic. Federico Fioravanti utilizando un Fluorolog3 Horiba, finalmente las medidas de fluorescencia de tipo “*front-face*” o de cara directa utilizadas para método de detección de iones fue realizada por el Dr. Mauricio Llaver utilizando un espectrofluorímetro Shimadzu RF-6000.



Figura 2. 6. Equipo espectrofotómetro Varian Cary-Eclipse, utilizado para la caracterización por espectroscopía de emisión de fluorescencia.

2.2.2.3 Espectroscopía FTIR.

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una valiosa técnica analítica utilizada para obtener un espectro infrarrojo de absorción de una muestra, aplicada a los desarrollos de esta tesis proporciona información sobre los enlaces químicos y las estructuras moleculares del grafeno y sus derivados. La espectroscopía FTIR se emplea ampliamente en el estudio de materiales basados en grafeno, incluyendo

el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (rGO), para caracterizar sus grupos funcionales y propiedades. La espectroscopía FTIR se basa en la interacción de la radiación infrarroja media con las moléculas de la muestra, provocando vibraciones en los enlaces químicos a frecuencias específicas. El espectro de absorción resultante, obtenido por transformada de Fourier, es como una huella digital molecular que permite identificar de forma precisa un compuesto, analizar mezclas complejas, caracterizar polímeros, realizar control de calidad y monitorizar reacciones químicas. La técnica ofrece alta sensibilidad, versatilidad, rapidez y facilidad de uso, proporcionando información valiosa sobre la estructura química de una molécula. Entre los grupos funcionales detectables por FTIR se encuentran O-H, N-H, C=O, C=C, C-O, C-N, S-H, S=O, haluros, nitrilos, aromáticos, puentes de hidrógeno y enlaces de metal-ligando. La posición exacta de un pico en el espectro puede variar ligeramente debido a diferentes factores, y algunos grupos funcionales pueden tener más de un pico por eso es fundamental un buen criterio al momento de asignación, así como el complemento con otras técnicas de espectroscopia como XPS. En esta tesis utilizamos esta técnica justamente para complementar los hallazgos de XPS relacionados a los grupos funcionales de las nanopartículas de carbono sintetizadas no solo para estudiar la composición y naturaleza de los grupos funcionales si también para corroborar la correcta funcionalización de los mismos. Las mediciones de FTIR fueron realizadas junto con el Dr. Llaver utilizando un Perkin Elmer Spectrum Two como se muestra en la Figura 2.7.



Figura 2. 7. Equipo espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum Two, utilizado para la caracterización por espectroscopía infrarroja.

2.2.2.4. Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es una herramienta crucial para caracterizar el grafeno, proporcionando información sobre su número de capas, calidad, estructuras atómicas y defectos. Esta técnica espectroscópica se utiliza típicamente para determinar los modos vibratorios de las moléculas, y también puede observar modos rotacionales y otros modos de baja frecuencia en sistemas.

La espectroscopia Raman opera sobre el principio de dispersión inelástica de la luz, donde las moléculas interactúan con haz de fotones incidente, produciendo cambios de energía y dispersión de la luz a diferentes frecuencias. La dispersión Raman implica tanto la dispersión de Rayleigh, que es elástica y no proporciona información química, como la dispersión Raman, que es inelástica y posee una gran cantidad de información sobre la estructura. La espectroscopia Raman implica un proceso de dos pasos donde los fotones incidentes excitan a las moléculas a un estado de energía virtual, seguido de la relajación y emisión de fotones dispersados. Se utiliza ampliamente en la investigación de grafeno para caracterizar propiedades químicas y físicas, incluyendo el número de capas, presencia de defectos, dopaje y tensiones inherentes a la estructura.

Los principales picos en los espectros Raman del grafeno, incluyen al pico G, 2D y D, ofrecen información sobre las propiedades estructurales y vibratorias, mientras que picos adicionales como D' y G' proporcionan información adicional sobre defectos y propiedades electrónicas. Las relaciones de intensidad de picos específicos, como $I(D)/I(G)$ e $I(2D)/I(G)$, son cruciales para determinar el tamaño del cristalito y el número de capas en los materiales, ayudando a caracterizar el grafeno en función de su integridad estructural y calidad.

La espectroscopía Raman ofrece varias ventajas, incluyendo su naturaleza no destructiva, sensibilidad a la estructura y enlaces dentro de las moléculas, y capacidad rápida de análisis. Estas características la convierten en una herramienta valiosa para caracterizar diversos materiales, incluido el grafeno y sus derivados.

Los espectros Raman del grafeno suelen presentar tres picos principales: el pico G, el pico 2D y el pico D. El pico G, situado alrededor de 1582 cm^{-1} , representa la configuración planar de los átomos de carbono con enlaces sp^2 en el grafeno y es independiente de la frecuencia del láser de excitación. El pico 2D, que aparece aproximadamente a 2690 cm^{-1} , ofrece información sobre la estructura del grafeno y depende de la energía de excitación del láser. La forma del pico 2D, su FWHM y la relación de altura con el pico G, se utiliza para determinar el número de capas de grafeno. El pico D, que se encuentra normalmente alrededor de 1350 cm^{-1} , está asociado a defectos en la estructura del grafeno y se vuelve más prominente en las muestras defectuosas. Como características adicionales de los espectros Raman de grafeno, los picos D' y G', proporcionan aún más información. El pico D', situado alrededor de 1620 cm^{-1} , es sensible al desorden estructural y a los defectos, mientras que el pico G', generalmente alrededor de 3200 cm^{-1} , ofrece información sobre dopaje y simetría. Al analizar los picos

mencionados y sus relaciones de intensidad, es posible obtener información valiosa sobre la calidad y las propiedades del grafeno.

La relación $I_{(D)}/I_{(G)}$, que representa la relación entre la intensidad del pico D (que indica defectos) y la intensidad del pico G (relacionada con la estructura prístina de los anillos de carbono), refleja la densidad de defectos en el material. Una relación más alta sugiere más defectos, mientras que una relación más baja significa una estructura más prístina. La relación $I_{(2D)}/I_{(G)}$, que representa la relación entre la intensidad del pico 2D y la intensidad del pico G, con conjunto con el FWHM del pico 2D ayuda a determinar el número de capas de grafeno presentes en la muestra. La espectroscopía Raman es una técnica esencial para la investigación del grafeno. Proporciona un enfoque no destructivo y sensible para caracterizar la estructura, los defectos, las propiedades electrónicas y el número de capas en materiales basados en grafeno, convirtiéndola en una piedra angular para la comprensión y el desarrollo de tecnologías basadas en grafeno. En esta tesis realizamos las espectroscopías Raman junto a la Dra. Lacconi y el Lic. Fioravanti un espectrómetro Raman Horiba Jobin–Yvon LABRAM HR800 (Figura 2.8).



Figura 2. 8. Equipo Raman Horiba Jobin–Yvon LABRAM HR800, utilizado para la caracterización por espectroscopía Raman.

2.2.2.5. Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS)

La espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS) es una técnica espectroscópica cuantitativa y sensible a la superficie que mide la composición elemental, el estado químico y el estado electrónico de los elementos dentro de un material. Es particularmente útil para caracterizar el grafeno y sus derivados. XPS es una técnica poderosa de análisis de superficies que se utiliza extensamente para caracterizar el grafeno y materiales relacionados debido a su capacidad para relevar información de la estructura electrónica e identificar la presencia de grupos funcionales en la superficie del material. En esta técnica se irradian rayos X hacia la muestra, lo que provoca la emisión de electrones de los orbitales internos de los elementos presentes. La energía cinética y el número de electrones emitidos se miden, proporcionando información sobre la composición elemental y el estado químico de la superficie. Específicamente en el caso de grafeno y derivados, el análisis de XPS apunta a los orbitales atómicos C 1s, O 1s y N 1s, proporcionando valiosas ideas sobre el entorno químico y las configuraciones de enlace de los átomos de carbono, oxígeno y nitrógeno. El pico de C 1s aporta información valiosa sobre la hibridación de los átomos de carbono, se compone por un pico a 284 eV correspondiente a la hibridación sp^2 sumado a una gran cantidad de picos adicionales que indican la presencia de diferentes entornos químicos e hibridación sp^3 , como enlaces C-O, C=O, O-C=O que se encuentran en el óxido de grafeno (GO) u otros materiales a base de carbono. De manera similar, el pico de O 1s revela información sobre el tipo y la concentración de grupos que contienen oxígeno presentes, como enlaces C-O en grupos epoxi, enlaces C=O en grupos carbonilo y enlaces O-H en grupos hidroxilo. Estos ayudan a cuantificar la concentración de diferentes grupos funcionales en la superficie del grafeno, proporcionando una comprensión integral de su química superficial. Además, la presencia y la posición del pico de N 1s en los espectros de XPS ofrecen información

sobre la dopaje de nitrógeno o la funcionalización en el grafeno. Diferentes posiciones de los picos indican configuraciones de enlace de nitrógeno distintas, como nitrógeno piridínico, nitrógeno pirrólico o nitrógeno cuaternario, cada uno unido a diferentes números de átomos de carbono y nitrógeno. El análisis de estos picos proporciona información crucial para comprender el tipo y la concentración de dopantes de nitrógeno y oxígeno u otros grupos funcionales en la superficie del grafeno, lo que contribuye a la modificación y adaptación de sus propiedades para diversas aplicaciones. XPS proporciona una herramienta vital para caracterizar la química superficial del grafeno y materiales relacionados, proporcionando información esencial sobre la composición elemental, el estado de oxidación y la presencia de contaminantes, además es posible complementarlo con otras técnicas de espectroscopía como infrarrojo o Raman para ampliar la información respecto a los grupos químicos que componen la muestra elaborado un panorama integral del tipo de material sintetizado.

2.2.2.6. Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS)

La Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) es un método analítico que posibilita la identificación química y el análisis elemental de materiales. Mediante la aplicación de energía a una muestra, como por ejemplo a través de un haz de electrones en un microscopio electrónico, se produce la excitación de electrones del átomo, liberando un electrón de la capa exterior que emite rayos X característicos, asociados al átomo de origen. Esta técnica permite evaluar la composición química de una región específica de la muestra excitada. La ubicación de los picos en el espectro revela el tipo de elemento presente, mientras que la intensidad de la señal indica su concentración.

El empleo de un haz de electrones suministra la energía necesaria para expulsar los electrones del núcleo y provocar la emisión de rayos X. Mediante la integración de un detector EDS en un microscopio electrónico, es factible obtener detalles sobre la composición elemental a escala atómica. Durante el proceso analítico, los rayos X específicos se emiten y detectan mientras la sonda de electrones explora la muestra, asociando cada espectro EDS con una ubicación particular en la muestra.

EDS se erige como una técnica analítica fundamental para la caracterización química del grafeno y sus derivados, al ser no destructiva y sensible, proporcionando información invaluable sobre la composición elemental de la muestra, lo que permite la identificación y cuantificación de los elementos presentes. En el ámbito del grafeno, esta técnica encuentra diversas aplicaciones, desde el análisis elemental para identificar y cuantificar elementos como carbono, oxígeno, nitrógeno y azufre, hasta la detección de impurezas y dopantes, la caracterización de materiales basados en grafeno y la estimación de la estequiometría. Entre las ventajas de EDS se destacan su no destructividad, rapidez, precisión y alta sensibilidad, aunque presenta limitaciones asociadas a la resolución espacial de los elementos (comparado con EELS) y la necesidad de una superficie relativamente plana para el análisis, así como la posible influencia de la matriz de la muestra en la precisión de la cuantificación. Ejemplos de aplicaciones incluyen el estudio de la composición química de grafeno, el análisis del dopaje con elementos como boro o azufre, así como la caracterización de la interfaz entre el grafeno y otros materiales. Esta técnica puede ser particularmente útil para estudiar las impurezas o dopantes presentes en el grafeno, así como para caracterizar los materiales basados en grafeno y sus propiedades. Sin embargo, es importante tener en cuenta que EDS tiene ciertas limitaciones, como la incapacidad de proporcionar información confiable de elementos livianos. Por esta razón, EDS se utiliza a menudo en combinación con otras técnicas,

como EELS que en combinación con técnicas de transmisión y barrido electrónico permiten obtener una comprensión más completa de la composición y propiedades de la muestra. En esta tesis utilizamos esta técnica para estudiar la composición atómica de Au@GQDs haciendo uso del módulo de EDS del Titan 60-300 Analítico junto con el Lic. Martín Nuñez.

2.2.2.7. Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS).

La Espectroscopía de Pérdida de Energía de Electrones (EELS) es una técnica analítica de gran potencia empleada en la microscopía electrónica que permite obtener información crucial sobre la estructura atómica y las propiedades químicas de una muestra. Esta técnica se basa en la dispersión inelástica de los electrones, lo que posibilita el análisis de la composición elemental, la formación de enlaces químicos y las propiedades electrónicas del grafeno y sus derivados. Las aplicaciones de EELS en el estudio de grafeno y materiales derivados permite determinar la composición elemental del grafeno y sus compuestos con gran precisión, ya que cada elemento presenta un espectro de pérdida de energía único, proporciona información detallada sobre los enlaces químicos y propiedades, también puede utilizarse para estudiar las propiedades superficiales del grafeno, como la adsorción de moléculas o la formación de óxido de grafeno. Es importante mencionar que EELS presenta algunas limitaciones, como el efecto del grosor de la muestra. A medida que aumenta el grosor, la interacción de los electrones primarios se intensifica, lo que genera múltiples eventos de pérdida de energía. Esto reduce la relación señal-ruido en los espectros de EELS, dificultando la observación de detalles importantes. Pero a pesar estas limitaciones, EELS se destaca como una herramienta invaluable para el estudio del grafeno y derivados, ofreciendo una serie de ventajas sobre otras técnicas como EDS. Por ejemplo, presenta una mejor relación señal-ruido en comparación con EDS, lo que permite una mayor precisión en la identificación

y cuantificación de elementos. EELS ofrece además una mejor resolución espacial que EDS, permitiendo el análisis de áreas más pequeñas de la muestra y la construcción de mapas químicos de alta resolución. Sumado a esto presenta una mayor resolución de energía, lo que facilita la distinción entre elementos que se encuentren muy cerca en el espectro. Y finalmente el aspecto más importante es que EELS es más sensible a elementos livianos que EDS, lo que la convierte en una herramienta ideal para el análisis de materiales como el grafeno. La detección de electrones con alta pérdida de energía, producto de eventos de ionización, es una característica distintiva de EELS. Esta técnica no se ve afectada por la fluorescencia de la muestra, a diferencia de EDS, lo que la hace especialmente útil para el análisis de elementos ligeros. Además, la colección de electrones inelásticos en EELS es un proceso mucho más eficiente que la colección de rayos X en EDS, lo que se traduce en una mejor sensibilidad y una mayor precisión en la medición de la energía de los electrones. Esto reditúa en que el análisis cuantitativo es más sencillo en EELS que en EDS, debido a que el cálculo de las "secciones transversales" de los procesos inelásticos es más preciso que el cálculo de los factores K en EDS. EELS es una herramienta poderosa y versátil para el estudio del grafeno y sus compuestos. Ofrece información invaluable sobre la composición elemental, las propiedades químicas y electrónicas de estos materiales. La combinación de EELS con otras técnicas de análisis proporciona una ruta de caracterización integral del grafeno, impulsando su desarrollo y aplicación en diversas áreas de la ciencia y tecnologías relacionadas. En esta tesis utilizamos EELS para estudiar el grafeno bicapa rotado y los AuNHs en los **Capítulos III y VII** respectivamente, para ello fueron utilizados los módulos EELS correspondientes a cada equipo de transmisión. Estas caracterizaciones se realizaron junto al Lic. Martín Nuñez y la Dra. Myriam Aguirre en el Laboratorio de Microscopías Avanzadas (Zaragoza, España).

2.2.3. Difracción de Rayos X (XRD)

La Difracción de Rayos X (XRD) es una técnica ampliamente utilizada para estudiar la estructura atómica y molecular de materiales cristalinos, incluyendo el grafeno y sus derivados. En el análisis por XRD, un haz de rayos X monocromáticos se dirige hacia una muestra, y se registra el patrón de difracción resultante. Este patrón proporciona información sobre la separación de planos atómicos dentro del cristal, así como la orientación y apilamiento de la red cristalina.

En el contexto del grafeno, el XRD puede ofrecer información valiosa sobre la estructura cristalina del material. El grafeno es un cristal bidimensional con una estructura de red hexagonal, y el análisis por XRD se puede utilizar para determinar la orientación y apilamiento de las capas de grafeno en una muestra. El pico característico en el patrón de XRD del grafeno ocurre a un ángulo bajo, típicamente alrededor de $2\theta = 26.5^\circ$, correspondiente al espaciado interlaminar de las capas de grafeno. Este pico puede proporcionar información sobre el número de capas en la muestra, así como el grado de apilamiento y la presencia de defectos o grupos funcionales. Además de estudiar la estructura del grafeno prístino, el XRD también se puede utilizar para analizar la estructura de derivados del grafeno, como el óxido de grafeno y el óxido de grafeno reducido. Estos materiales tienen una estructura más desordenada en comparación con el grafeno prístino, y el análisis por XRD puede proporcionar información sobre el grado de desorden, la presencia de grupos funcionales y el espaciado interlaminar en el material.

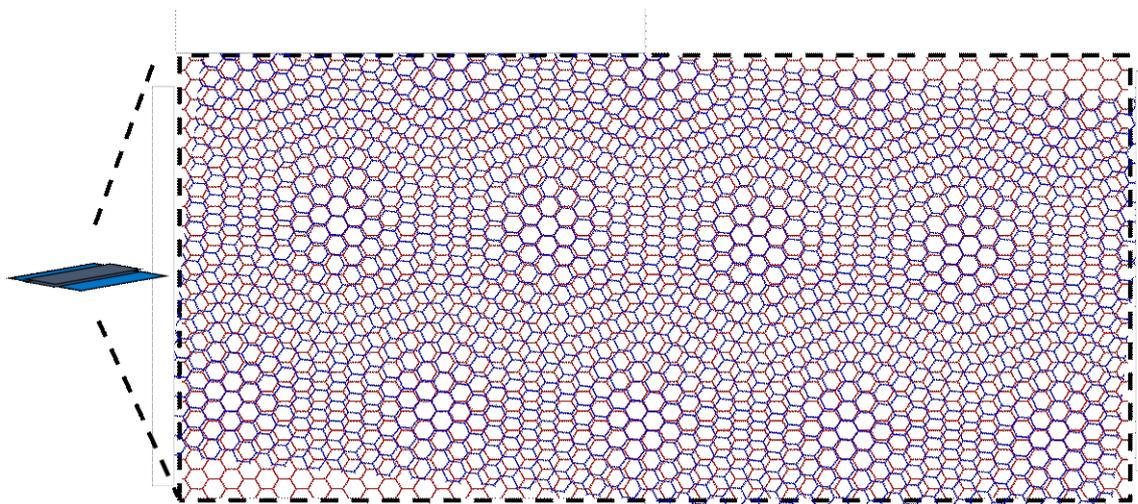
XRD es una herramienta valiosa para el estudio de la estructura cristalina del grafeno y sus derivados. Puede ofrecer información importante sobre la orientación, apilamiento y espaciado interlaminar de las capas de grafeno, así como la presencia de defectos y grupos funcionales en el material. Cuando se combina con otras técnicas, como la espectroscopía Raman y la microscopía electrónica, el análisis por XRD puede

proporcionar una comprensión completa de las propiedades estructurales y químicas de los materiales basados en grafeno.

En esta tesis se utilizó esta técnica en el **Capítulo III** para determinar la cristalinidad de espumas de grafeno y de GQDs sintetizados a partir de estas. Para ello se utilizaron dos equipos de XRD. Las medidas de XRD de GQDs y CQDs fueron realizadas junto con Lic. Martín Nuñez utilizando un PANalytical Empyrean mientras que las medidas de XRD de espumas de grafeno fueron realizadas por el Lic. Federico Fioravanti y la Ing. Agustina Renna en un PANalytical X'Pert PRO.

CAPÍTULO III

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE GRAFENO BICAPA ROTADO UTILIZANDO HRTEM/EELS



Grafeno **Rotado**

Patrones de Moiré en Grafeno Bicapa Rotado

3.1. Resumen

El grafeno bicapa rotado, exhibe propiedades y aplicaciones distintivas en comparación con otros tipos de apilamientos reportados. La rotación entre capas modifica la estructura de bandas, creando una banda plana cerca del nivel de Fermi. Para ciertos ángulos "mágicos", este describe una transición de fase topológica, lo que lleva a que los electrones se comporten como un sistema fuertemente correlacionado. A pesar de la popularidad del "ángulo mágico", existen otros ángulos de rotación aún no explorados. Aquí demostramos un método de obtención de grafeno bicapa rotado utilizando depósito químico de vapores (CVD) y una transferencia bifásica húmeda a través de la cual se obtienen ángulos de rotación variados (3° , 8° , y 22°). Estos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) para determinar la rotación entre capas y medir las singularidades híbridas de Van Hove inducidas por el patrón de Moiré, directamente dependientes del ángulo de rotación.

3.2. Introducción

El grafeno bicapa rotado se logra mediante la rotación de un ángulo θ entre dos monocapas de grafeno.⁵⁸ La rotación en sí misma, y el ángulo de rotación entre capas se diferencia de otros apilamientos (como AB o AA, etc.) tanto en sus propiedades⁵⁹ como aplicaciones.⁶⁰ La rotación entre capas determina la estructura de bandas del sistema modificando la hibridación de los conos de Dirac, produciendo una banda plana en las inmediaciones del nivel de Fermi, lo que permite obtener nanomateriales con propiedades fascinantes.^{58,61,62} Para ciertos ángulos "mágicos" esta hibridación produce una transición topológica de fase, en la cual los electrones se comportan como un sistema fuertemente correlacionado. Estas características le confieren especial sensibilidad a la densidad de portadores, así como a la presencia de un voltaje de compuerta proponiéndolo como un

material interesante para la detección de analitos, así como para la construcción de transistores de efecto de campo.^{58,61,63} Si bien este ángulo “mágico” se ha vuelto muy popular existen distintos ángulos de rotación con propiedades aún inexploradas.

Para obtener distintos ángulos de rotación se emplea un proceso denominado “*tear & stack*”. Este resulta interesante desde un punto de vista de investigación básica, pero reviste varios problemas operativos, sala limpia y controladores especiales. Este método es muy preciso pero difícil de realizar en una mesada de trabajo cualquiera, por lo que se exploraron métodos más simples de producir rotaciones entre capas. Aquí presentamos un método que consiste en la disolución (a través de un ataque químico) de una lámina de Cu donde previamente se creció grafeno por CVD (chemical vapor deposition) en ambas caras. Una vez disuelto el Cu, las monocapas de grafeno colapsan entre sí generando distintos ángulos de rotación. Mediante esta técnica pudo obtenerse ángulos de rotación de 3°, 8° y 22° los cuales fueron caracterizados por microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) con el objeto de determinar el ángulo de rotación entre capas y medir las singularidades de Van Hove híbridas producidas por el patrón de Moiré y cuya energía depende directamente del ángulo de rotación. El avance en el conocimiento de las propiedades de grafeno rotado permitirá el diseño y construcción de dispositivos con fascinantes propiedades optoelectrónicas. La estructura distinta del TBLG abarca numerosos estados interesantes incluidas fases electrónicas correlacionadas, superconductividad,⁶³ estados aislantes inducidos por interacciones,⁶⁴ magnetismo,⁶⁵ nematicidad electrónica,⁶⁶ resistividad a baja temperatura que varía linealmente con la temperatura⁵⁸ y estados cuantizados de Hall anómalos.⁶⁷ Las propiedades eléctricas de este nanomaterial pueden ser alteradas por el ángulo entre sus capas, lo que conduce a comportamientos electrónicos muy diferentes, que van desde no conductores hasta superconductores,

dependiendo del ángulo de rotación específico. El grafeno bicapa rotado ofrece varias ventajas sobre el grafeno monocapa. La formación de una superred de Moiré da al grafeno bicapa rotado acceso a una serie de fenómenos físicos innovadores, lo que lo hace particularmente valioso para explorar nuevas propiedades y potenciales aplicaciones que deriven de estas.

Aquí exploramos una manera fácil y directa de fabricar Grafeno Bicapa Rotado (TBLG) con diferentes orientaciones usando esto como plataforma para estudiar efectos nanoelectrónicos, espintrónicos y de valletrónica. Además, procedemos a la caracterización de la plataforma obtenida mediante HRTEM y EELS conectando ambas técnicas a través de la formación de singularidades híbridas de Van Hove.

3.3. Métodos Experimentales

3.3.1. Reactivos

Todos los reactivos químicos se usaron según se recibieron. El persulfato de amonio, el hidróxido de sodio, comprados en Sigma-Aldrich Argentina. Las soluciones acuosas se prepararon con agua ultrapura (resistividad de 18.2 mΩ). Gases como H₂ (99,999%) y CH₄ (99.999%) se compraron localmente a Linde, Argentina.

3.3.2. Síntesis de grafeno

El grafeno de CVD crecido en láminas de Cu se sintetizó en INIFTA, Argentina, mediante métodos previamente reportados por nuestro grupo.⁵¹ El mismo es sintetizado mediante depósito químico de vapores (CVD) sobre un sustrato de Cu de 25 μm de espesor (MTI Corp.), este se corta en tiras de 2 cm × 4 cm y se coloca en un horno eléctrico que dispone de un tubo de cuarzo de 36 mm de diámetro interior. El sustrato de Cu fue limpiado con Acetona y Etanol y luego cargado en el tubo de cuarzo. Luego, el tubo de cuarzo fue purgado con N₂ durante unos 10 minutos (2000 sccm) y luego se bombeó al

vacío a 20 Torr, lo cual se mantuvo constante durante el recocido. Para el proceso de recocido, se inyectaron 70 sccm de H₂ y se mantuvieron constantes durante 30 minutos a 1010 °C. Para la etapa de crecimiento, el flujo de H₂ se redujo a 35 sccm y se pasaron 70 sccm de CH₄ durante 20 minutos. Después de la exposición al CH₄, el horno se enfrió hasta la temperatura ambiente.

3.3.3. Transferencia de Grafeno Monocapa

El grafeno monocapa se transfirió utilizando una modificación del método bifásico.⁶⁸ Una vez fabricado, el grafeno crece en ambos lados de la lámina de cobre. Para eliminar un lado, usamos 1 ml de ácido nítrico [HNO₃, 4.14 M] durante 15 segundos, retiramos inmediatamente el ácido y lo pasivamos con agua ultrapura. Luego, colocamos la muestra en un vaso con 40 ml de persulfato de amonio [(NH₄)₂ S₂O₈, 0.1 M] y añadimos una capa superior de 10 ml de hexano. Después de un tiempo de reacción adecuado (aproximadamente 4 horas), transferimos la muestra a un nuevo vaso con agua ultrapura durante una hora. En este punto, tenemos una monocapa de grafeno cubierta con una capa gruesa de CuSO₄; para eliminarlo, transferimos la muestra a un nuevo vaso con 100 ml de NaOH 0.1 M durante dos horas. Debe ser evidente un precipitado negro/marrón debido a la formación de CuO. Finalmente, transferimos la muestra a un vaso de 250 ml de agua ultrapura; en este punto, la muestra está limpia de residuos y lista para ser transferida al sustrato de interés. Para almacenar la muestra en esta última etapa para su uso posterior, se agrega una capa gruesa de hexano.

3.3.4. Transferencia de Grafeno Bicapa Rotado

El grafeno bicapa rotado se transfirió empleando un método bifásico modificado, con varias modificaciones importantes. Las modificaciones implican la exclusión del paso de remoción del grafeno crecido en la cara posterior del catalizador, típicamente a

través de un ataque químico con HNO_3 y adicionar pasos en la transferencia para remover los residuos de CuSO_4 . Convencionalmente, durante la síntesis por CVD, el grafeno crece en ambos lados del sustrato de cobre. Esta modificación implica retener ambas capas para remover el catalizador por ataque químico y por consiguiente dejar colapsar la capa superior e inferior de grafeno entre sí. Para preservar y garantizar la limpieza y ausencia de iones en las superficies, se incluyen varios pasos extra de transferencia. El primero siempre consiste en el ataque químico con $[(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8, 0.1 \text{ M}]$, este reacciona con el sustrato transformando en CuSO_4 ; para eliminar la presencia del mismo, se transfiere todo a un nuevo recipiente con 0.1 M de NaOH, en esta solución, el CuSO_4 se convierte a CuOH y finalmente en presencia de O_2 se oxida a CuO espontáneamente, el mismo es prácticamente insoluble en medio acuoso y precipita.

3.3.5. Caracterización

La imagen de nanoestructuras y la caracterización estructural se realizaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) utilizando un microscopio Titan³ 60-300 (ThermoFisher) con corrector de aberraciones en lente objetivo, operando a 80 kV a temperatura ambiente. Se realizó espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) utilizando el módulo EELS equipado con un espectrómetro de filtro de energía Tridem (Gatan) con una dispersión de energía de 0.2 eV por píxel, a un voltaje de trabajo de 80 kV. Se adquirieron imágenes espectrales con un tiempo de retención de 500 ms y un tamaño de paso de píxel de 0.7 nm. El ángulo de semicolector (β) fue de 51,3 mrad para una longitud de cámara de 10 mm y una apertura de entrada del espectrómetro de 1 mm. El ángulo de semiconvergencia (α) fue de 24.8 mrad. La resolución de energía se estimó a partir del ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) del pico de pérdida de cero energías, siendo de 0.8 eV para todos los espectros EELS tomados.

3.4. Resultados y Discusión

3.4.1. Transferencia de Grafeno Monocapa.

Para construir nuestros sistemas, propusimos una técnica de transferencia y limpieza novedosa para construir rejillas de TEM cubiertas con grafeno monocapa/bicapa. Normalmente, los protocolos de transferencia que emplean polímeros no son deseables por los residuos orgánicos que quedan luego como impurezas. Una solución a este problema, es el proceso bifásico,⁶⁸ sin embargo también posee una desventaja, tras la transferencia, una gran cantidad de CuSO_4 cristaliza sobre la capa de grafeno. Esto es crítico para las interfaces nanoelectrónicas porque tener una capa gruesa de sulfato de cobre descompone todas las características de transporte del material. Para obtener un grafeno de calidad, se agregan una etapa adicional en la técnica de transferencia reportada. Esta etapa adicional consiste en transferir el grafeno a un vaso de precipitado con NaOH 0.1 M durante no menos de dos horas. En este paso, todo el CuSO_4 se transforma en CuOH y casi inmediatamente en CuO . Este último compuesto es negro e insoluble; como consecuencia, se observa una precipitación negra en el vaso. Eventualmente, la totalidad del CuO sólido precipita y se realiza una última transferencia a un vaso limpio con agua ultrapura. En este último recipiente se obtiene, grafeno de alta calidad, limpio de impurezas, listo para transferirse al sustrato deseado.

3.4.2. Obtención Grafeno Bicapa Rotado.

Para obtener TBLG utilizamos este protocolo novedoso de transferencia de grafeno monocapa, pero reteniendo el grafeno crecido sobre la cara posterior del sustrato catalizador de Cu. En este caso al tener una capa de grafeno recubriendo ambas caras del sustrato de Cu, el ataque químico con $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ comenzará desde los bordes y tomará sustancialmente más tiempo de lo normal (entre 12 a 24 hs). Se avanza a una etapa

intermedia donde nuevamente un vaso de precipitado con una solución 0.1 M de NaOH es utilizado para convertir los residuos de CuSO_4 a CuOH y finalmente a CuO . Luego de la precipitación del CuO las capas de grafeno en la cara superior y posterior colapsan entre sí, ofreciendo una rotación de capas intrínseca influenciada por la dirección cristalina de cada capa, presencia de defectos y tamaño de grano del grafeno crecido.

La Figura 3.1 A muestra la curva característica de temperatura que es utilizada para la síntesis de grafeno, la misma consta de 4 etapas: Calentamiento (en amarillo), recocido (en rojo), crecimiento (en verde) y enfriamiento (en azul). Se indican la presencia de gases H_2 y CH_4 en las distintas estancias del proceso. La Figura 3.1 B muestra el proceso de deshidrogenación que atraviesa el CH_4 al ingresar a la recámara de síntesis durante la etapa de crecimiento, se muestra el crecimiento sobre el sustrato catalizador de Cu, siendo este sobre ambas caras del catalizador. En la Figura 3.1 C se muestran los distintos pasos propuestos para realizar la transferencia de grafeno rotado a un sustrato objetivo, se detallan las 7 etapas del proceso. En la Figura 3.1 D se muestra un esquema del TBLG obtenido, donde pueden observarse los patrones de Moiré generados por la superposición de capas.

Obtención de Grafeno ROTADO

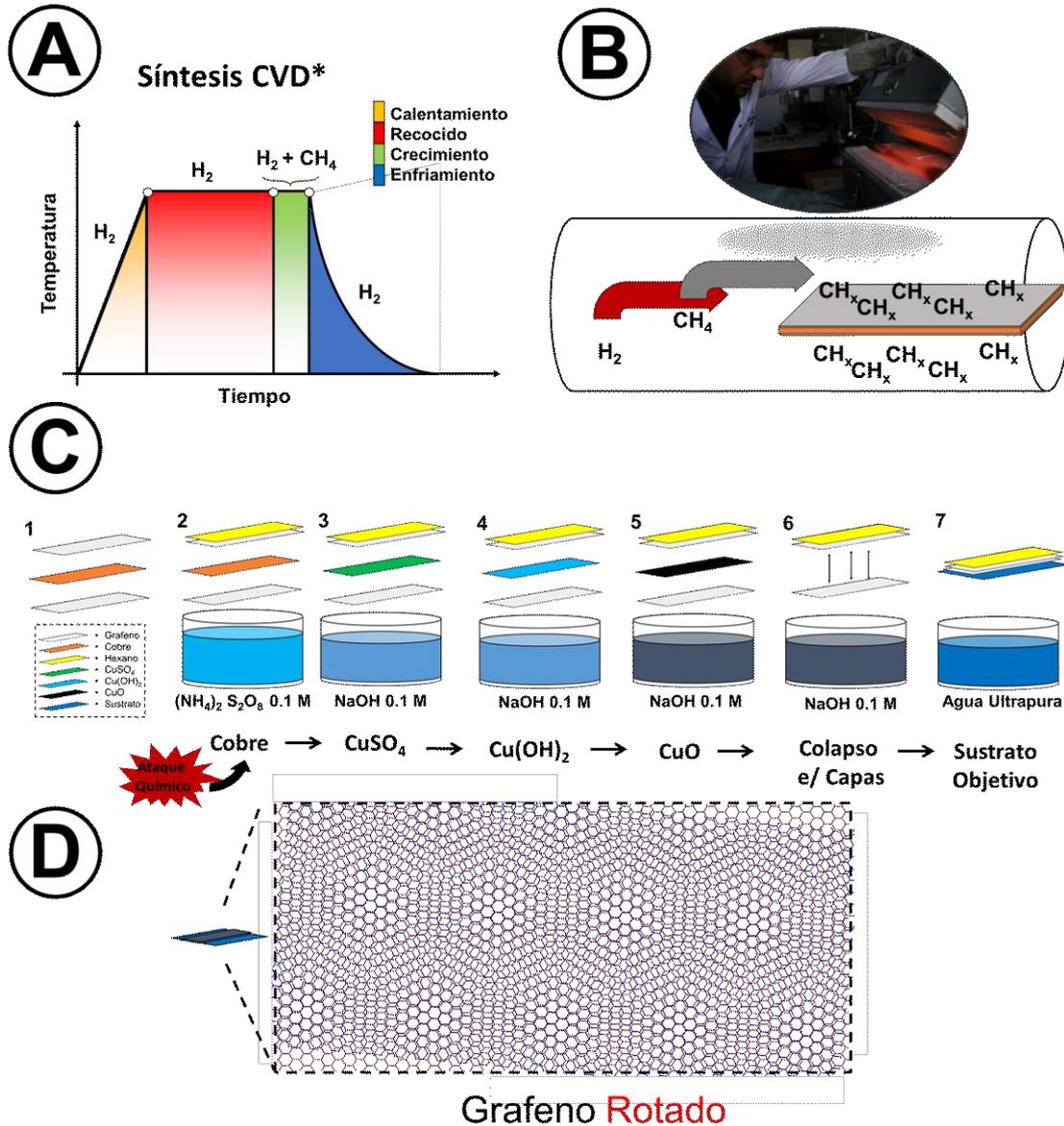


Figura 3. 1. (A) Esquema que muestra el proceso de síntesis y transferencia de grafeno; con su curva característica de temperatura para la síntesis de grafeno, mostrando las etapas de calentamiento, recocido, crecimiento y enfriamiento, con indicación de la presencia de gases H₂ y CH₄. (B) Proceso de deshidrogenación del CH₄ durante la etapa de crecimiento, con crecimiento de grafeno sobre el sustrato catalizador de Cu en ambas caras. (C) Pasos propuestos para la transferencia de grafeno rotado a un sustrato objetivo, detallando las siete etapas del proceso. (D) Esquema del TBLG obtenido, con patrones de Moiré generados por la superposición de capas.

3.4.3. Caracterización HRTEM Grafeno Bicapa Rotado (TBLG).

La Figura 3.2 A muestra el grafeno monocapa obtenido con la técnica de síntesis y transferencia propuesta en esta tesis. La Figura 3.2 B muestra la transformada de Fourier rápida (FFT) de la imagen real con la indexación correspondiente al grafeno monocapa. La Figura 1 C muestra la inversa de la FFT (IFFT) donde se puede ver el patrón hexagonal característico del grafeno. Con esta técnica, la mayoría de la rejilla está cubierta y se reporta una baja densidad de defectos.

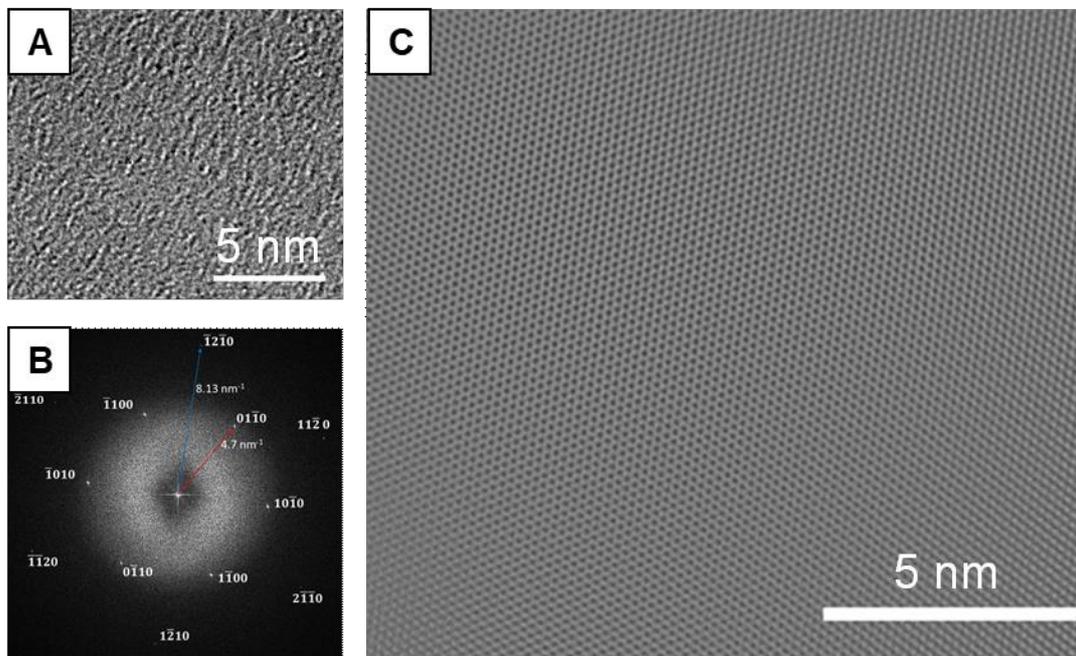


Figura 3. 2. Imagen HRTEM de (a) Grafeno Monocapa. (b) FFT Grafeno Monocapa (c) IFFT Grafeno Monocapa.

Para el grafeno bicapa rotado (TBLG), se observan diferentes ángulos de rotación, los más comunes encontrados fueron 2.7° , 8° y 22° , una consecuencia directa de la rotación relacionada con la modificación de la estructura de bandas. En la Figura 3.3 A-C se muestra imágenes HRTEM de las rotaciones obtenidas (izquierda) y las simulaciones de la estructura (derecha).

En ella pueden observarse que mientras más pequeño el ángulo de rotación más grandes se vuelven las islas de Moiré observadas, esto se encuentra relacionado con la

longitud de onda de Moiré ($\lambda_{\text{moiré}}$) que caracteriza a la periodicidad de la superred de Moiré que acontece con a la superposición de dos redes.

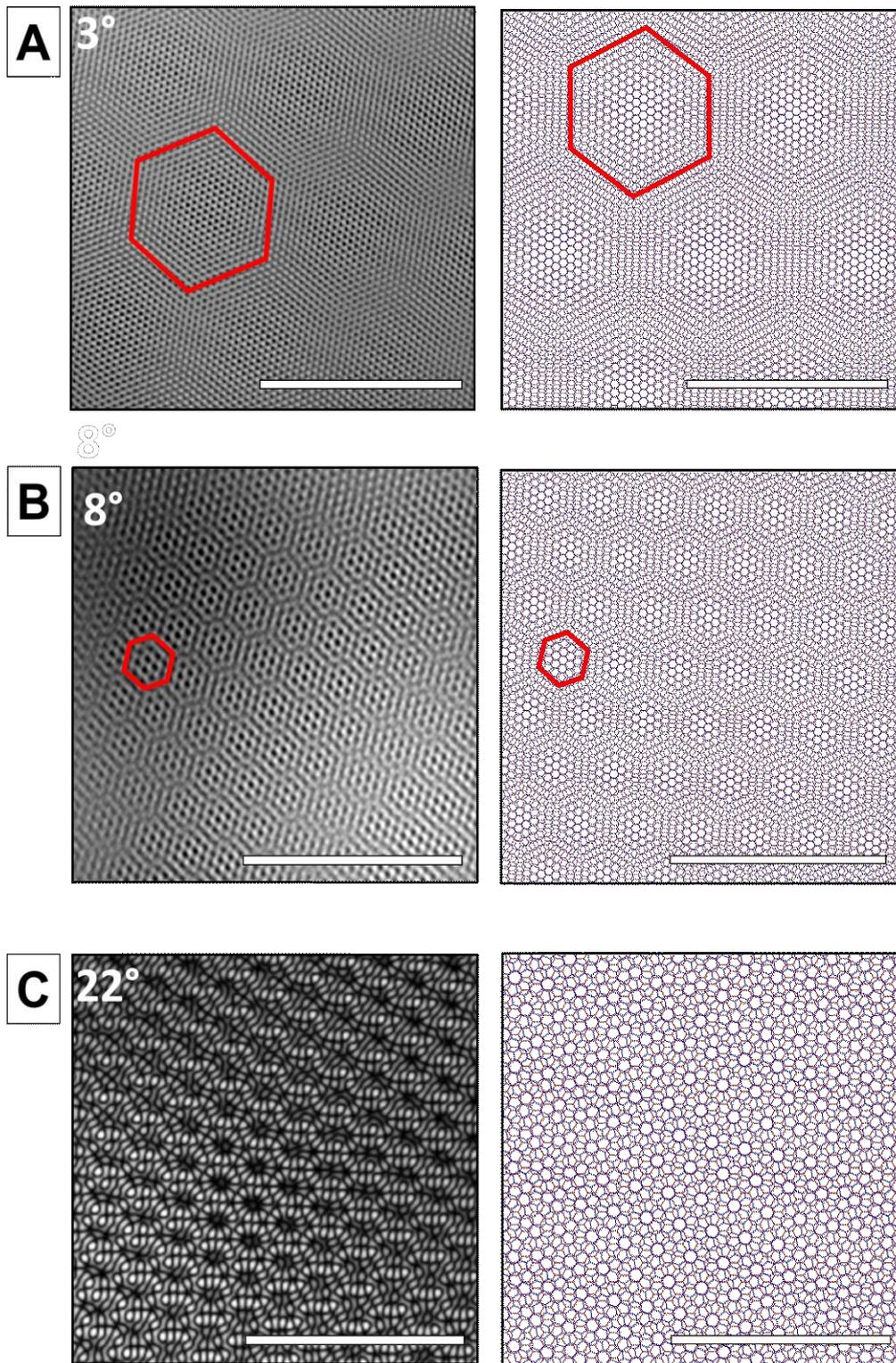


Figura 3. 3. Imagen HRTEM filtrada (izquierda) y simulación (derecha) de grafeno rotado. Se observan patrones de Moiré para ángulos de 2.7° (A), 8°(B) y 22°(C). La escala corresponde a 5 nm.

3.4.5. Longitud de Onda de Moiré ($\lambda_{Moiré}$).

La longitud de onda de Moiré ($\lambda_{Moiré}$) es la distancia característica entre los máximos o mínimos de este patrón de interferencia, medida en la escala del material. En el contexto del grafeno bicapa rotado, la longitud de onda de Moiré puede ser del orden de varios nanómetros, dependiendo del ángulo de rotación(θ) entre las capas de grafeno y de las propiedades específicas del material, como la constante de red (a). Esta según Cao et al.⁶² puede definirse de la siguiente manera:

$$\lambda_{Moiré} = \frac{a}{2 \sin(\theta/2)} \quad \text{Ecuación 3.1}$$

Cuando se apilan dos capas de grafeno de manera ligeramente rotada, se crea un patrón de Moiré debido a la interferencia entre las redes cristalinas de las capas. Este patrón de Moiré resultante puede modificar significativamente la estructura de bandas del grafeno bicapa, lo que lleva a la formación de nuevos estados electrónicos y propiedades físicas novedosas. En términos generales, el grafeno bicapa rotado exhibe una estructura de bandas modificada en comparación con el grafeno monocapa. La rotación entre las capas introduce una periodicidad en el potencial de interacción entre los electrones de las capas, lo que lleva a la formación de minibandas de energía dentro de la llamada "banda de Dirac" característica del grafeno. Estas minibandas se originan debido a la hibridación de los orbitales π entre las dos capas de grafeno, lo que resulta en la formación de regiones en el espacio de momento donde la densidad de estados electrónicos aumenta (zonas de minibanda) y otras donde disminuye. Este fenómeno provoca una modulación de la densidad de estados (DOS) en el material, lo que a su vez afecta sus propiedades eléctricas y ópticas. Además, la presencia de la estructura de bandas modificada puede conducir a la aparición de fenómenos novedosos, como la superconductividad,⁶³ la fractalidad en el espectro de energía frente a campos magnéticos⁶⁹ o la aparición de aislantes de Mott.⁶⁴ La estructura de bandas del grafeno bicapa rotado se ve fuertemente influenciada por el

patrón de Moiré resultante de la rotación entre las capas, lo que da lugar a nuevas propiedades electrónicas y físicas que no están presentes en el grafeno monocapa. En la Figura 3.4 A puede observarse un esquema de un TBLG. La formación de los dominios (islas de Moiré) se produce por el cambio en apilamiento cristalino, visto por los electrones como un defecto en la estructura, una ruptura de la simetría traslacional y, en definitiva, una barrera de energía que contiene cuánticamente a los electrones en pequeños dominios sobre la superficie del TBLG. En el centro de estos dominios, el apilamiento resulta del tipo AA que posee características electrónicas y estructuras de bandas similares a las del grafeno monocapa. Sobre los bordes, y dependiendo de la dirección, pueden encontrarse apilamientos del tipo AB, BA y SP. La red recíproca de TBLG puede observarse en la Figura 3.4 B donde puede notarse la cercanías de los puntos de alta simetría de la red y su dependencia con el ángulo de rotación entre capas. Si el ángulo es lo suficientemente pequeño $< 10^\circ$; la hibridación de orbitales atómicos y la creación de islas de Moiré inducen la formación de bandas planas en el espacio de momentos, en estas bandas planas la velocidad de Fermi de los electrones se disminuye drásticamente, lo que permite la correlación entre los mismos, formando un sistema de electrones fuertemente correlacionado con características especiales. En la Figura 3.4 C puede verse la formación de una banda plana (en violeta) a partir de la hibridación de conos de Dirac pertenecientes a la capa superior (rojo) e inferior (azul), la distancia en el espacio recíproco entre sendos conos de Dirac(Δk) se mide como:

$$\Delta K = 2 K \sin \frac{\theta}{2} \qquad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde K es el vector de onda en el espacio recíproco y θ el ángulo entre capas. De esta manera puede modificarse la DOS del TBLG modulando el ángulo de rotación entre capas, ángulos más pequeños producen islas de Moiré de mayor diámetro, como consecuencia la energía de los electrones que circulan sobre el borde de estas islas de

Moiré y disminuyen en energía lo que conlleva al acercamiento de las singularidades de Van Hove híbridas en el espectro.

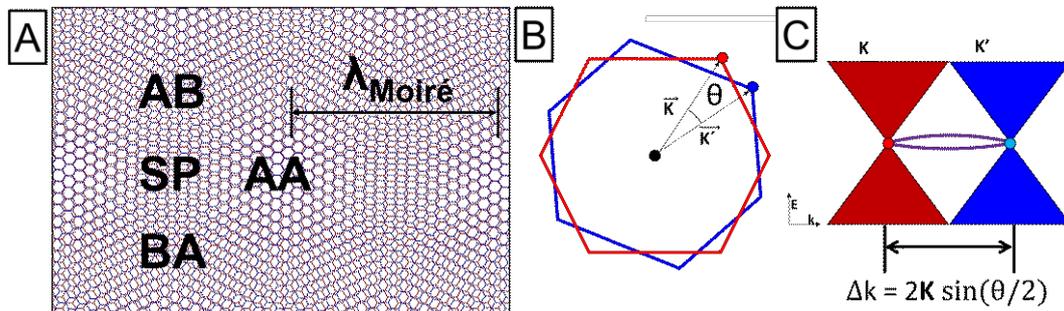


Figura 3. 4. (A) Patrón de moiré y (B) zona de Brillouin y (C) representación esquemática de la estructura de bandas para grafeno rotado cerca de los puntos de Dirac.

3.4.6. EELS, Densidad de Estados y singularidades de Van Hove híbridas (hVHS)

Una de las principales características que denotan la presencia de TBLG es la formación de unas singularidades híbridas de Van Hove; como predijeron Bistritzer y MacDonald,⁷⁰ la distancia entre los picos principales está directamente relacionada con el ángulo de rotación. El espectro de grafeno monocapa prístino posee dos singularidades de Van Hove en el espectro de densidad de estados, estos son producidos por la propagación de los electrones en el seno del material correspondiente a los orbitales π y π^* . En el caso del TBLG la formación de las islas de Moiré confinan a los electrones en estos dominios, como consecuencia surgen minibandas cercanas del cero de energía en la DOS, estas minibandas describen la propagación de los electrones sobre los bordes de estas islas de Moiré de manera análoga a lo que sucede con la propagación de electrones sobre los bordes de GQDs, este caso será desarrollado en el **Capítulo VI** de esta tesis. Para evaluar la dependencia de las hVHS y las estructuras de bandas en TBLG simulamos los mismos utilizando el hamiltoniano propuesto por Bistritzer y MacDonald. En la

Figura 3.5 puede observarse las estructuras de bandas (izquierda) así como la DOS (derecha) simuladas para cada una de las rotaciones encontradas de 3° (A), 8° (B) y 22° (C).

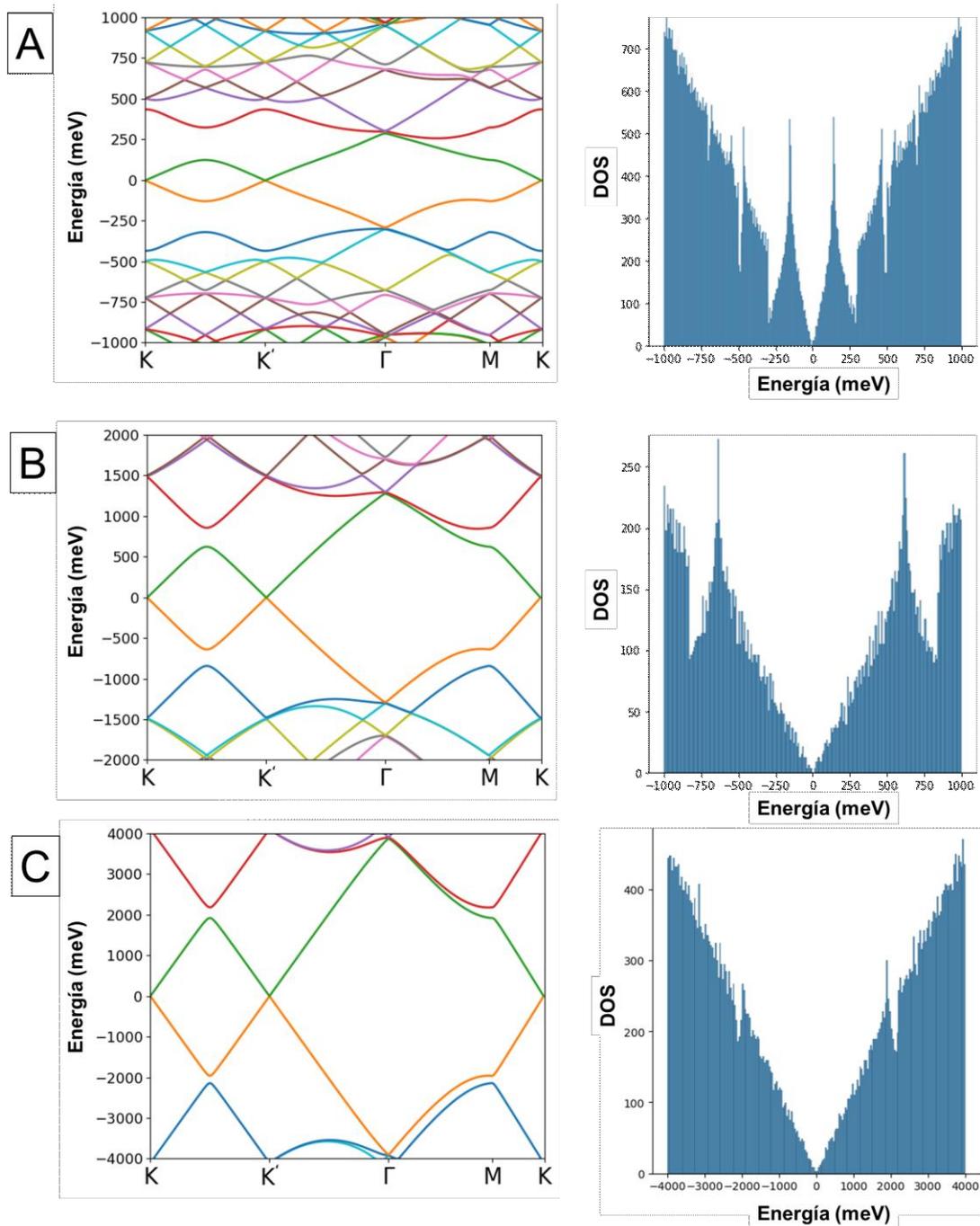


Figura 3. 5. Estructura de bandas(izquierda) y densidad de estados (derecha) simuladas de grafeno rotado para ángulos de 3° (A), 8° (B) y 22° (C).

Se observa que a medida que el ángulo de rotación se acerca al “ángulo mágico” propuesto por Bistritzer y MacDonald las bandas se vuelven cada vez más planas cerca de la energía de fermi dando cuenta de la formación de estado de bordes sobre las islas

de Moiré que sirven como autopistas para la propagación de electrones fuertemente correlacionados. Se mencionó que la presencia de las hVHS puede evaluarse utilizando EELS a través de tomar el plasmón y el espectro de baja energía en EELS del TBLG. La condicionante y una de las mayores dificultades que encontramos al utilizar esta técnica resulta en la resolución en energía del equipo utilizado, en este caso la limitante proviene del “*Zero Loss Spectra (ZLS)*” siendo el ancho del mismo determinante para la cuantificación del plasmón. En esta tesis se abordó la caracterización de TBLG utilizando el Titan Cubo este posee corrección en el lente objetivo y posee un ZLS de 0.8 eV, esto último resulta en una dificultad extra para medir ángulos de rotación bajos $< 10^\circ$ ya que la señal resulta enmascarada por el haz directo. Una solución propuesta a este aspecto consiste en la utilización de un monocromador, pudiendo alcanzar resoluciones de hasta 0.2 eV en el Titan, estas consideraciones serán implementadas como trabajo a futuro para caracterizar interfaces de TBLG. La Figura 3.6 A muestra el espectro EELS de un TBLG formado por una rotación entre capas de 22° ; pueden observarse las hVHS a 3.6 eV y el VHS del grafeno a 6.2 eV. La Figura 3.6 B muestra la región de baja pérdida de espectros de EELS con un pico característico a 27 eV comúnmente visto en sistemas derivados del grafito. La Figura 3.6 C muestra espectros de pérdida de núcleo para carbono con transición π^* a 282 eV y transición $\pi^*+\sigma^*$ a 292.12 eV. Característico de estructuras de grafeno con la presencia de epóxidos en el plano basal.

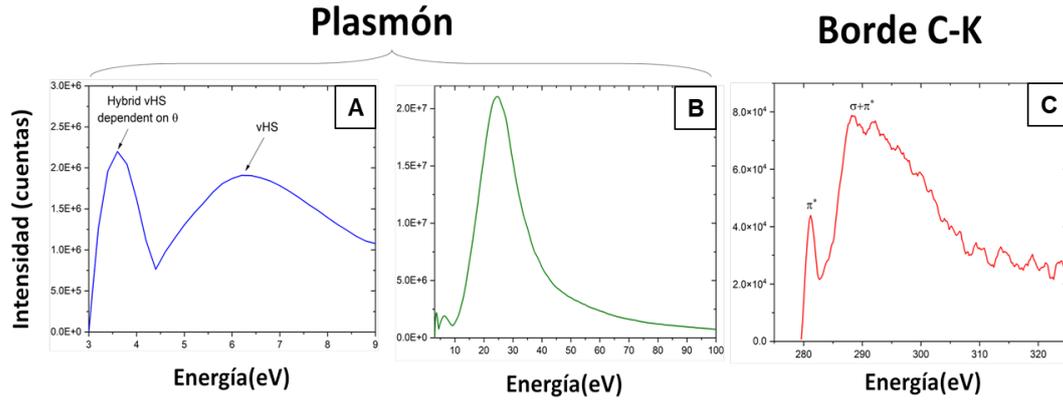


Figura 3. 6. EELS de grafeno bicapa rotado a 22°. Espectros de pérdida de energía de electrones baja (A), media (B) y alta(C) pérdida de energía.

3.4.7. Modelo Tight Binding TBLG.

El modelo y hamiltoniano utilizado para describir las estructuras de bandas y la DOS del grafeno rotado es el descrito por Mac Donald y Bistritzer.⁷⁰ El programa está codificado en Python y fue desarrollado a partir del código publicado por Wang et al.⁷¹ el mismo calcula y grafica las bandas de moiré del TBLG utilizando el modelo de TBLG continuo.

El código importa las bibliotecas *numpy*⁷² para cálculos numéricos y *matplotlib.pyplot*⁷³ para graficar. Define las constantes y parámetros relacionados con el sistema TBLG, como el ángulo de rotación θ , acoplamiento entre capas w , la constante de red d , la velocidad de Fermi hv , el rango de truncamiento N , el índice del valle y la densidad de puntos k ($KDens$). El código configura los vectores de la red recíproca b_{1m} y b_{2m} , y calcula las matrices de acoplamiento entre capas T_{qb} , T_{qtr} y T_{qtl} . Define una función *Lattice(n)* para generar la lista L que contiene los sitios de la red dentro de un cierto rango n , y un mapeo inverso de la red *invL*. La función principal *Hamiltonian* (k_x, k_y) construye la matriz del Hamiltoniano para un punto k dado (k_x, k_y). Incluye tanto los términos dentro de cada capa como así los inter-capa, y tiene en cuenta el grado de libertad del valle (± 1) y de las subredes (A o B). El código define una trayectoria de puntos k en la zona de

Brillouin, desde K hasta K' pasando por Γ hasta M y de regreso a K , utilizando las listas $KtoK_p$, $K_p to G$, $G to M$ y $M to K$. Luego inicializa una matriz E para almacenar los autovalores del Hamiltoniano a lo largo del camino k en el espacio recíproco. El código recorre los puntos k a lo largo de la trayectoria, llamando a la función *Hamiltonian* (k_x , k_y) y almacenando los autovalores en la matriz E . Finalmente, grafica la estructura de bandas en función de la trayectoria k . El eje x está etiquetado con los puntos de alta simetría (K, K', Γ, M, K), y el eje y muestra la energía en meV. Este código en Python nos permite implementar un modelo continuo para calcular y visualizar la estructura de bandas y la DOS del grafeno rotado, lo que nos permite explorar las propiedades únicas de cada ángulo de rotación y complementarlo con el desarrollo experimental.

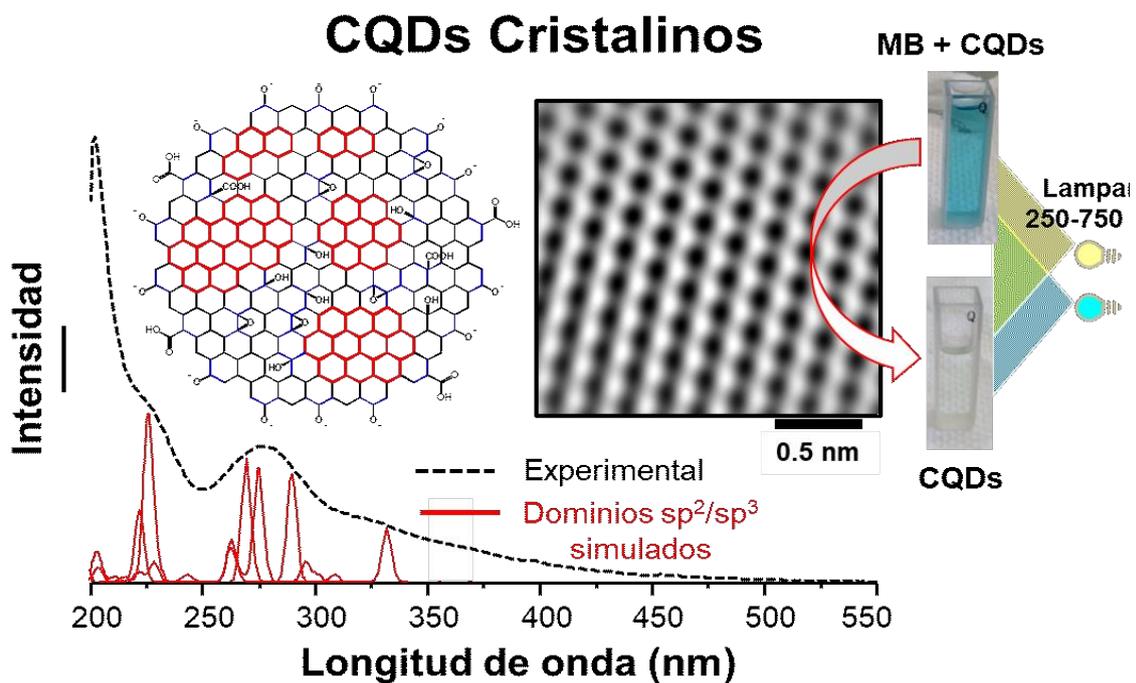
El código en Python utilizado se adjunta en **ANEXO II**.

3.5. Conclusiones

En este capítulo se ha desarrollado un método para obtener grafeno rotado mediante la disolución de una lámina de cobre en la que previamente se ha crecido grafeno por CVD en ambas caras. La disolución del cobre provoca el colapso de las monocapas de grafeno entre sí, generando diferentes ángulos de rotación. Se han logrado ángulos de rotación de 3°, 8° y 22°, y se han caracterizado mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) para determinar la rotación entre capas y medir las hVHs producidas por el patrón de Moiré, cuya energía depende directamente del ángulo de rotación. Este avance en el conocimiento de las propiedades del grafeno rotado permitirá el diseño y la construcción de dispositivos con fascinantes propiedades optoelectrónicas. Las propiedades electrónicas de este nanomaterial pueden ser alteradas por el ángulo entre sus capas, lo que conduce a comportamientos electrónicos muy diferentes, que van desde no conductores hasta superconductores, dependiendo del ángulo de rotación específico. El grafeno bicapa rotado ofrece varias ventajas sobre el grafeno monocapa, y la formación de una superred de Moiré da al grafeno bicapa rotado acceso a una serie de fenómenos físicos innovadores, lo que lo hace particularmente valioso para aplicaciones de espintrónica y ciencia de materiales.

CAPÍTULO IV

PUNTOS CUÁNTICOS DE CARBONO ALTAMENTE CRISTALINOS PRODUCIDOS MEDIANTE ELECTROOXIDACIÓN DE ETANOL



Modelo de CQDs compuesto por un arreglo de dominios sp^2/sp^3

4.1. Resumen

Ampliar las rutas de síntesis para generar nanoestructuras de carbono con alta cristalinidad resulta crucial en una variedad de campos, entre los cuales destacan la fotocatalisis y la fabricación de sensores. Aquí demostramos que la electrooxidación directa de etanol, realizada sobre electrodos compuestos por espumas de níquel, produce estructuras ultra pequeñas y altamente cristalinas similares al grafeno, denominadas puntos cuánticos de carbono (CQDs). A su vez, estudiamos las propiedades ópticas de los CQDs representando su respuesta óptica a través de un modelo que representa la nanopartícula como un compendio de dominios sp^2 . Estos dominios son representados por hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) que son simulados individualmente a través de TDDFT utilizando el software ORCA para determinar cómo absorben y emiten luz. Estos dominios ocurren en el plano basal del CQD al formarse enlaces C=O durante el proceso de síntesis; de esta manera simulamos la complejidad de la respuesta óptica como un entramado de dominios sp^2 delimitados por dominios sp^3 dentro de los cuales se produce el confinamiento cuántico de los electrones, permitiéndoles absorber energía en distintas zonas del espectro electromagnético, funcionando efectivamente como centros absorción/emisión de luz. Las simulaciones muestran que las bandas de absorción para los CQDs recién sintetizados están dominadas por pequeños dominios sp^2 comprendidos por ≤ 7 anillos aromáticos. Después de 48 horas de síntesis, la dispersión de los CQDs cambia de amarillo a rojo, mostrando nuevas bandas de absorción desplazadas hacia el rojo producto del aumento de grupos funcionales compuestos por oxígeno. La emisión de fluorescencia está gobernada por dominios sp^2 de tamaño mediano (con recuentos de anillos aromáticos ≤ 12) y grupos oxigenados, esto se origina debido a que el proceso de radiación posee una sección eficaz ordenes de magnitud menor a la correspondiente a la reconversión interna; provocando que la emisión de fluorescencia se produzca a través de

los niveles de energía que se encuentran cercanos a la banda prohibida y en particular a través de los grupos funcionales que componen al estado del borde del sistema. Estos grupos ricos en oxígeno son fundamentales en la fotodegradación de colorantes orgánicos, permitiendo degradar el 90% de azul de metileno (MB) en solo 5 minutos de exposición a luz. Este capítulo proporciona información crucial sobre la síntesis electroquímica y las propiedades ópticas generales de las nanoestructuras de carbono generadas a partir de la electrooxidación de etanol, proponiendo como corolario la utilización de estas nanopartículas para la degradación efectiva y confiable de contaminantes en agua de consumo humano (**Ver Capítulo VIII**).

4.2. Introducción

Las nanopartículas basadas en carbono (CNPs) son fundamentales en diversidad de aplicaciones debido a las novedosas y versátiles propiedades optoelectrónicas que presentan, las mismas pueden ser modificadas para atacar un problema o aplicación específica ya que poseen una gran variabilidad en función del confinamiento cuántico, la cristalinidad y los grupos funcionales que la componen. Se han vuelto esenciales en una amplia gama de aplicaciones siendo utilizadas como sondas fluorescentes para el diagnóstico médico,⁷⁴ la detección selectiva de contaminantes en el agua,^{75,76} como fotosensibilizadores efectivos en el diseño de fotoánodos,⁷⁷ y como eficientes fotocatalizadores de la electrolisis del agua⁷⁸ y la fotodegradación de contaminantes⁷⁹, entre otros. Existen numerosos métodos de síntesis pudiendo agruparlos en dos grandes grupos normalmente denominados de tipo “*Top-Down*” o “*Bottom-up*” si la forma de obtener las CNPs proviene desde la construcción desde bloques fundamentales o de partición de una estructura macroscópica. En el caso de los primeros en general involucran la utilización de moléculas de bajo peso molecular y en el caso de los segundos incluyen por lo general la utilización de precursores de carbono macroscópicos.⁸⁰ Los

métodos “*Bottom-Up*” incluyen la síntesis solvotermal, electroquímica, pirólisis y asistida por microondas, entre otros.⁸¹ Los métodos basados en electroquímica son a menudo preferidos debido a su bajo costo y alto rendimiento.

En general este tipo de síntesis involucra varios pasos de electrooxidación, entrecruzamiento y finalmente deshidratación, lo que permite obtener CNPs con alto contenido de oxígeno.⁸² Los precursores de bajo peso molecular involucrados en la electroquímica pueden incluir, por ejemplo, alcoholes,⁸³ citrato,⁸⁴ líquidos iónicos,⁸⁵ aminas orgánicas,⁸⁶ y moléculas quirales.⁸⁷ Deng et al. realizaron por primera vez la síntesis electroquímica directa a partir de etanol y demostraron control sobre el tamaño de las nanoestructuras de carbono pero no sobre su estructura, produciendo un producto de CNPs amorfos con alto rendimiento.⁸³ La naturaleza cristalina de los CQDs altera significativamente sus propiedades físicas, especialmente sus características ópticas. Como resultado, obtener puntos cuánticos de carbono (CQDs) con alta cristalinidad mediante electrooxidación directa de etanol representa una gran oportunidad.

Las propiedades ópticas en las CNPs revisten de una complejidad distinta a las presentes en los puntos cuánticos semiconductores, donde el “band-gap” posee una correlación directa con el tamaño.⁸⁸ De hecho, deben explicarse mediante múltiples factores interrelacionados que involucran el tamaño,⁸⁹ la geometría del borde (zigzag o armchair),⁹⁰ la relación de hibridación sp^2/sp^3 ,⁹¹ el número de capas (espesor) y los grupos funcionales⁹² presentes en la superficie/borde de los núcleos carbonosos. Kim et al. estudiaron el efecto del tamaño y la forma en las propiedades ópticas de las nanoestructuras de carbono.⁹³ Demostraron que la longitud de onda de absorción aumentaba (desplazándose hacia el rojo) a medida que aumentaba el tamaño de las CNPs y observaron que las formas circulares estaban compuestas por una mezcla equitativa de bordes en zigzag y armchair. Estudios recientes sugieren que las propiedades ópticas de

las CNPs pueden atribuirse a la contribución colectiva de dominios sp^2 que se encuentran dentro de la estructura.⁹⁴ Estos subdominios representados por PAHs se encuentran presentes en el plano basal del grafeno y actúan como centros individuales de absorción/emisión de luz.⁹⁴⁻⁹⁷ En este sentido, Urban y colaboradores combinaron tres tipos diferentes de PAHs con una matriz polimérica con el objetivo de comparar sus propiedades ópticas y contrastarlas contra CNPs obtenidas experimentalmente.⁹⁸ La alta cristalinidad de CNPs construidos con PAHs con anterioridad han demostrado propiedades ópticas excepcionales, como grandes bandas de absorción que se extienden hasta la región visible y elevados coeficientes de extinción molar.⁹⁹ Además se han utilizado herramientas computacionales para describir las propiedades ópticas de los PAHs cuyo comportamiento ha demostrado que pueden cambiar con su estructura o química específica de bordes.^{96,100-102} Peng Chen y colaboradores estudiaron cómo cambian las propiedades de emisión de GQDs similares con el tamaño, la configuración del borde, los grupos funcionales y la adición de heteroátomos.¹⁰¹ Además, Zhang et al. utilizaron DFT dependiente del tiempo (TDDFT) para quimisorber cinco tipos diferentes de grupos que contienen oxígeno en el plano basal de los puntos cuánticos de grafeno. Demostraron que la incorporación y la posición de estos grupos dentro de la nanoestructura alteraban significativamente las reglas de selección óptica, causando bandas de absorción y emisión mucho más amplias en comparación con el carbono sp^2 prístino.¹⁰⁰ Otro ejemplo es el de Melia et al., quienes simularon PAHs con forma lineal y hexagonal y demostraron bandas de absorción distintas basadas en el número de unidades de benceno y la relación de aspecto.⁹⁶ A pesar del progreso significativo realizado en el campo, caracterizar las propiedades ópticas de las nanoestructuras basadas en carbono, considerando la compleja interacción entre sus constituyentes, sigue siendo un desafío actualmente.

En este capítulo, informamos sobre una síntesis electroquímica de CQDs cristalinos y de tamaño ultra pequeño obtenidos mediante electrooxidación directa de etanol para aplicaciones direccionadas hacia la degradación fotocatalítica de colorantes orgánicos. El producto sintetizado comprende una población de nanoestructuras de carbono cristalino con un diámetro de ≤ 3.0 nm y un grosor de 2-3 capas de carbono. Investigamos las propiedades ópticas de los CQDs sintetizados mediante el diseño y la simulación de subdominios sp^2/sp^3 que se asume coexisten dentro del plano basal de estas nanoestructuras de carbono. Por lo tanto, se simularon diferentes tipos de PAHs para buscar una coincidencia con las bandas ópticas obtenidas experimentalmente. Pudimos asignar y clasificar varios subdominios de PAHs junto con grupos que contienen oxígeno, potencialmente presentes en los CQDs recién sintetizados y después de 48 horas de síntesis. Nuestras simulaciones indicaron que los CQDs terminados con grupos hidroxilo y carbonilo son los responsables más probables de la fotodegradación del azul de metileno (MB) mediante la formación de especies radicales bajo lámparas de irradiación de 250-750 nm. Los CQDs sintetizados demostraron una cinética excepcional de fotodegradación al eliminar ~ 90 % del colorante en los primeros 5 minutos de irradiación (Ver **Capítulo VIII: Aplicaciones**). Este trabajo tiene implicaciones directas para lograr una síntesis electroquímica simple y escalable de nanoestructuras cristalinas, así como para comprender mejor las características ópticas de estas nanoestructuras de carbono hacia aplicaciones optoelectrónicas

4.3. Métodos Experimentales

4.3.1. Reactivos

Todos los reactivos químicos se utilizaron tal como se recibieron. El etanol (99%), hidróxido de sodio y azul de metileno fueron adquiridos en Sigma-Aldrich Argentina. Las soluciones acuosas se prepararon con agua ultrapura (resistividad de 18.2 m Ω). La

espuma de níquel con un espesor de 1.6 mm y porosidad del 87% se compró a MTI Corp. (Richmond, CA, EE. UU.). El H₂ (99.999 %) y el CH₄ (99.999 %) se adquirieron localmente a Linde, Argentina.

4.3.2. Síntesis de Puntos Cuánticos de Carbono (CQDs)

Los CQDs fueron sintetizados a partir de la electrooxidación de etanol. Para ello se utilizó una estación electroquímica conformada por espuma de níquel (ánodo) y un lamina cobre(cátodo), estos se encuentran sumergidos en una solución de NaOH 0.1 M disuelto en etanol (99 % v/v). El sistema se somete a 30 V durante 60 min. Después de 48 h de incubación a temperatura ambiente, las dispersiones se centrifugaron a 10000 rpm y se extrajo el sobrenadante para realizar todos los experimentos. No se realizó diálisis ni cromatografía en ninguna de las muestras. Se incluye un estudio detallado sobre la electrooxidación de etanol en medios alcalinos utilizando espumas de níquel junto con algunos aspectos de los mecanismos de formación de CQDs en la sección 4.4.1 de este capítulo. Estos sos sintetizados por vía electroquímica, utilizándose el esquema experimental descrito en el **ANEXO I**.

4.3.3. Caracterización

4.3.3.1. Estructural

La visualización de nanoestructuras y la caracterización estructural se realizaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) utilizando un microscopio Titan³ 60-300 (ThermoFisher) corregido para aberraciones (lente objetivo) operando a 80 kV a temperatura ambiente. Las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) se obtuvieron utilizando un microscopio Nanoscope V (Veeco) en modo “*tapping*”. Las muestras se diluyeron en etanol absoluto (1:10000) y se depositaron mediante técnica de “*drop-casting*” en mica para el análisis de AFM.

4.3.3.2. Espectroscopía.

Se registraron espectros de absorción UV-vis utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer LAMBDA 35. Los espectros de emisión y excitación de fluorescencia se adquirieron utilizando un Fluorolog3 de Horiba y una celda estándar de cuarzo. Las muestras de UV-vis y fluorescencia se diluyeron en una dilución 1/100 usando etanol absoluto. Los espectros de ATR-FT-IR se obtuvieron utilizando un instrumento *Perkin Elmer Spectrum Two* con un módulo ATR universal. Los datos de XPS se recopilieron utilizando un *Thermo Fisher Scientific Model K-alpha +* con radiación Al K α a 1486.69 eV (150 W, 10 mA), neutralizador de carga y un detector de línea de retardo (DLD) que consta de tres placas multicanal. Se registraron espectros de muestreo desde -5.0 hasta 1350 eV con una energía de paso de 150 eV (número de barridos: 2) usando un tamaño de paso de energía de 1.0 eV y un tiempo de retención de 100 ms. Se registraron espectros de alta resolución para C 1s y O 1s en las regiones apropiadas, utilizando un tamaño de paso de energía de 0.1 eV.

4.3.3.3. Electroquímica

Las voltamperometrías cíclicas (CVs) se realizaron en una estación electroquímica CHI 700D utilizando espuma de níquel y platino como electrodos de trabajo y contraelectrodo, respectivamente. La tensión de referencia se establece a través de un electrodo de referencia de Ag/AgCl sumergido en una solución electrolítica de NaOH 1.0 M para el grupo de control y NaOH 1.0 M + etanol 0.5 M para el grupo de prueba. Para la electrooxidación de etanol, todas las voltamperometrías cíclicas se registraron 10 ciclos en el rango de 0-1.6 V.

4.3.3.4. Computacional

Los cálculos se realizaron utilizando el paquete de química cuántica ORCA.¹⁰³ Las geometrías en estado basal de los sistemas simulados se optimizaron primero con

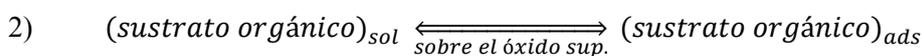
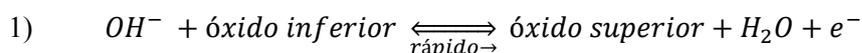
DFT utilizando la funcional BP86 con un conjunto de bases SVP y la aproximación RIJCOSX utilizando un conjunto de bases DEF/JAUX. Los espectros de absorción UV-vis, así como los espectros de emisión, se calcularon utilizando un método TDDFT utilizando el funcional híbrido B3LYP, un conjunto de bases DEF/J y sin la aproximación RIJCOSX. Los espectros de absorbancia y fluorescencia se calcularon utilizando el módulo ASA (“*Advanced Spectral Analysis*”) en ORCA para cada PAH.¹⁰⁴

4.4. Resultados y Discusión

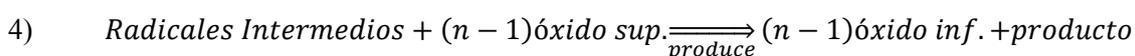
4.4.1. Electrooxidación de etanol con espumas de Ni como electrodo de trabajo.

Aquí retomamos el estudio de la electrooxidación de etanol en medios alcalinos, ahora concentrándonos en solo la utilización de una Espuma de Níquel como electrodo de trabajo y un alambre de platino como contraelectrodo con respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La electrooxidación de compuestos orgánicos en medios alcalinos con electrodos de níquel fue desarrollada por Fleischmann et al.^{105,106}.

Según Fleischmann et al., la electrooxidación de alcoholes de cadena simple en tales circunstancias es un proceso mediado por 4 e-, que implica la formación de óxidos en el electrodo de trabajo como un proceso reversible y algunos radicales intermediarios.



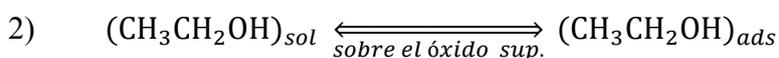
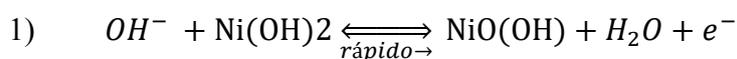
* Paso determinante para la extracción de hidrógeno



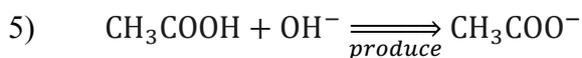
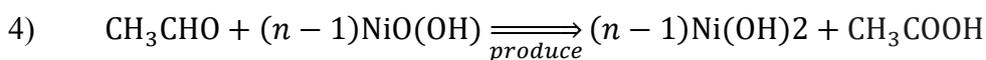
Este es un camino general para la electrooxidación de alcoholes de cadena simple en medios alcalinos, con diferentes catalizadores metálicos. En años recientes, Barbosa et al.¹⁰⁷ tomaron este mismo enfoque y utilizando un FTIR determinaron los diferentes participantes involucrados en la electrooxidación de etanol en níquel policristalino en medios alcalinos; según sus hallazgos, podemos establecer que:

- Óxido inferior = Ni (OH)₂ = Hidróxido de níquel (II)
- Óxido superior = NiO (OH) = Oxihidróxido de níquel (III)
- Sustrato orgánico = CH₃CH₂OH = Etanol
- Intermediario = CH₃CHO = Acetaldehído
- Producto = CH₃COOH = Ácido Acético (Acetato para pH>10)

Esto da lugar a las siguientes 5 ecuaciones para la dinámica del electrodo:



* Paso determinante para la extracción de hidrógeno



Con esta información estudiamos la electrooxidación del etanol sobre espumas de níquel, con el objetivo de entender en mayor profundidad el proceso e formación de CQDs. Para ello realizamos varias voltamperometrías cíclicas utilizando espumas de níquel en un arreglo de 3 electrodos inmersos en una solución una solución de NaOH 1M y EtOH 0.5M.

La Figura 4.1 A muestra un esquema del arreglo experimental. Se utiliza espuma de níquel como electrodo de trabajo y un alambre de platino como contra electrodo. El voltaje de referencia se establece a través de un electrodo de referencia de Ag/AgCl. La Figura 4.1 B muestra una medición de ciclovoltametría de electrooxidación de etanol en una espuma de níquel. Se agrega un grupo de control sin etanol como blanco (referencia). El etanol puede ser electrooxidado a acetato en una ventana de 0.55-0.85 V con respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl utilizando espuma de Ni como electrodo de trabajo. La presencia de óxidos de níquel es crucial para la electrooxidación del etanol porque estos óxidos participan en todas las reacciones intermedias.

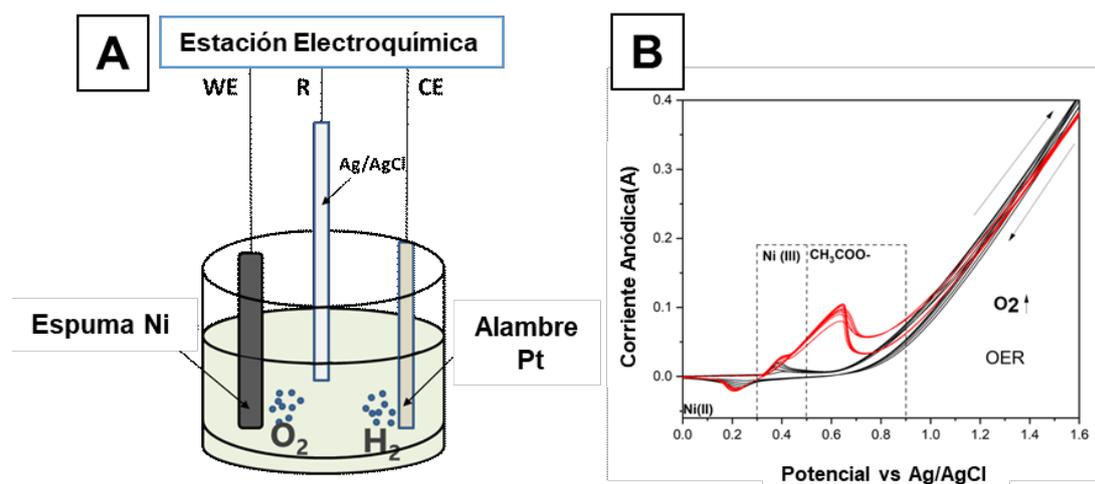


Figura 4. 1. (A) Configuración experimental para estudiar la oxidación electroquímica del etanol. (B) Voltametría cíclica de espuma de níquel en NaOH 1M + EtOH 0.5 M (en rojo) y Experimento de Control (en negro) sin EtOH.

4.4.2. Electrooxidación de etanol y formación de CQDs

La reacción de electrooxidación de etanol resulta central en la formación de este tipo de CQDs, esto se logra mediante una síntesis “*Bottom-Up*” a través de la deshidratación y carbonización de etanol durante la electrooxidación.^{83,108} Estas nanoestructuras de carbono se generan en la interfaz del electrodo de trabajo en un medio compuesto por una mezcla de etanol y NaOH 0.1M que se somete a 30 V durante 1 hora.

Uno de los principales productos de la electrooxidación de etanol es el acetaldehído, cuando se utiliza Ni como electrodo de trabajo, la vía preferida de electrooxidación es un proceso mediado por 4 electrones donde se generan acetaldehído y ácido acético como producto intermedio y final, respectivamente.^{105,106}

En presencia de Na y en un medio alcalino fuerte, el ácido acético se desprotona para formar acetato de sodio que precipita al saturarse la solución. Se genera una gran cantidad de acetaldehído durante la electrooxidación de etanol^{105,106} y nuestra hipótesis es que este es el bloque inicial en la síntesis de CQDs a través de la oxidación electroquímica de etanol. Durante la síntesis, la concentración de acetaldehído comienza a acumularse en la interfaz del electrodo de trabajo y en la solución; lo que eventualmente lleva a un proceso de adición de aldol y condensación.¹⁰⁹ Durante la condensación aldólica, la base conjugada de un aldehído se añade al grupo carbonilo de otro aldehído. Este mecanismo produce un nuevo β -hidroxi aldehído o β -hidroxi cetona que se deshidrata para formar un compuesto α , β -insaturado. En el caso del acetaldehído, el producto de adición aldólica es 3-hidroxi butanal, que podría deshidratarse para producir crotonaldehído. La condensación aldólica del acetaldehído es catalizada por iones hidróxido mediante la formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{NiO}(\text{OH})$ en el ánodo, ofreciendo sitios básicos para que ocurra el proceso. Estas fases autorregenerativas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, al oxidar el etanol (EtOH), generan nuevamente acetaldehído, reiniciando así el proceso.¹¹⁰ Esta situación promueve la aldolización del crotonaldehído con acetaldehído, lo que resulta en la formación de hexa-2,4-dienal.¹⁰⁹ Repitiendo este proceso de condensación aldólica se producen compuestos de mayor peso molecular que, catalizados por el Ni, podrían dar lugar a un mecanismo de cicloadición. Además, diferentes especies adsorbidas (por ejemplo, $-\text{CH}_2\text{CHO}$) unidas a sitios con especies α , β insaturadas podrían producir moléculas ramificadas de cadena larga que se soportan en la superficie del ánodo.¹¹¹ Los óxidos/hidróxidos metálicos son

cruciales para la producción de acetaldehído y la subsecuente condensación aldólica del producto, ya que son catalizadores menos eficientes en comparación al Pt con respecto al proceso de electrooxidación de etanol. Cuando se utiliza Pt como electrodo de trabajo, la vía de oxidación preferida conduce a CO_2 ,¹⁰⁹ reduciendo la eficiencia del proceso.

4.4.3. Caracterización Estructural de los CQDs

La Figura 4.2 A muestra una imagen HRTEM de 125 x 125 nm de CQDs, junto con un histograma que indica CQDs monodispersos con un diámetro promedio de ~2.8 nm y una distribución de Gauss monomodal correspondiente a 0.75 nm de ancho a la mitad de la altura máxima (FWHM), como se indica en la Figura 4.2 D. La Figura 4.2 B muestra un CQD seleccionado encerrado en un cuadro rojo, que se amplía en la Figura 4.2 C para mostrar claramente su simetría hexagonal y distancia interplanar de 0.21 nm correspondientes a la reflexión de planos de grafeno.

La cristalinidad observada se evalúa aplicando la Transformada Rápida de Fourier (FFT) al CQD seleccionado, como se muestra en la Figura 4.2 E. La FFT muestra un patrón de simetría de puntos hexagonal y un vector recíproco de 4.76 nm^{-1} (0.21 nm en el espacio real), correspondiente a las reflexiones de $01\bar{1}0$, $10\bar{1}0$, $1\bar{1}00$, $0\bar{1}10$, $\bar{1}010$, $\bar{1}\bar{1}00$ para nanoestructuras de grafeno. La Figura 4.2 F muestra la FFT inversa obtenida aplicando una máscara a los puntos de difracción descritos anteriormente para el mismo CQD. Para fines de comparación, se coloca una estructura simulada de grafeno en la parte superior de la red hexagonal. Los carbonos en las posiciones alfa (α) y beta (β) de la red hexagonal están marcados en rojo y azul, respectivamente.

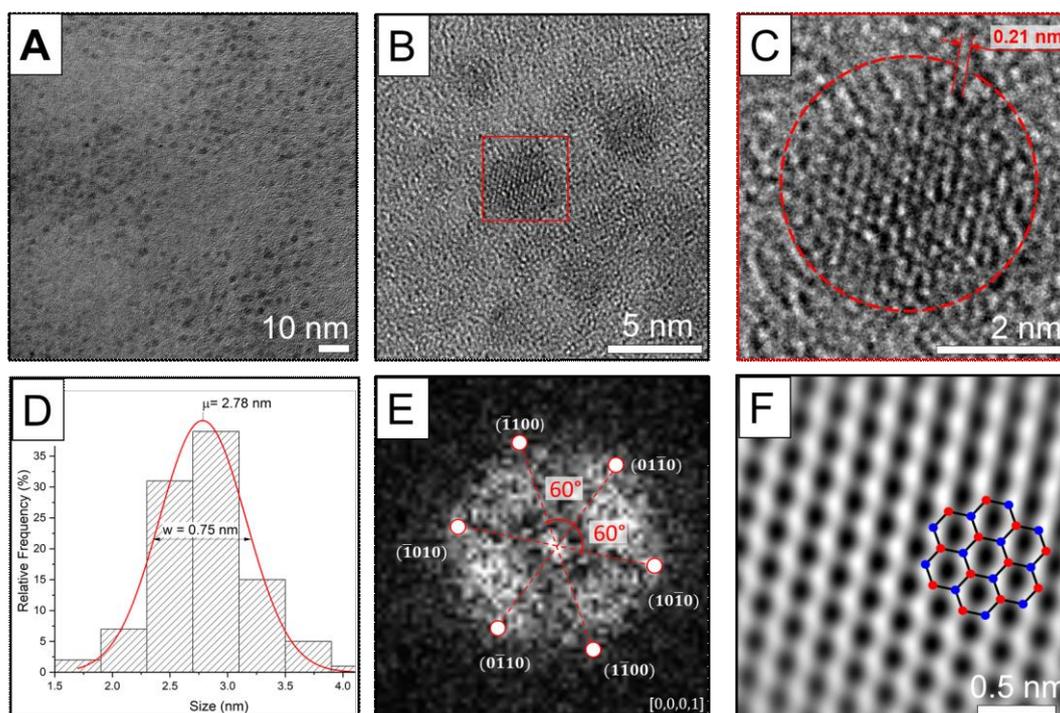


Figura 4. 2. Imágenes de alta resolución de microscopía electrónica de transmisión (HR-TEM) de puntos cuánticos de carbono (CQDs) (A), junto con un histograma que indica un diámetro promedio de ~ 2.8 nm (D). Un CQD seleccionado está encerrado por un recuadro rojo (B) y su ampliación muestra un espaciado de red de 0.21 nm (C). Transformada rápida de Fourier (FFT) del CQD seleccionado que muestra la simetría correspondiente de seis pliegues (E) e inversa de FFT (F), zoom digital con las posiciones predichas de los átomos de carbono.

Para evaluar aún más la estructura cristalina de los CQDs, se examinaron aleatoriamente diferentes áreas de la muestra. Observamos, en algunos casos, que los CQDs presentaban el mismo espaciado interplanar de ~ 0.21 nm, pero con varias orientaciones cristalográficas diferentes. La Figura 4.3 A-C muestra una vista detallada de CQDs seleccionados que muestran estas características. Dependiendo de la orientación cristalina (respecto a la dirección del haz de electrones), algunos CQDs aparecían como simples difracciones, y estas estructuras solo mostraban un patrón FFT simple compuesto por puntos en una dirección, como se ve en la Figura 4.4 (A-D). Además, otras áreas evaluadas de la muestra mostraron características informadas recientemente como nanodiamantes consistentes con el trabajo de Shen et al., quienes demostraron que la síntesis “*bottom-up*” a partir de alcoholes podría producir fases de carbono cúbicas a bajas

temperaturas (423 °K).¹¹² La Figura 4.4 E muestra un posible candidato para este tipo de nanoestructura.

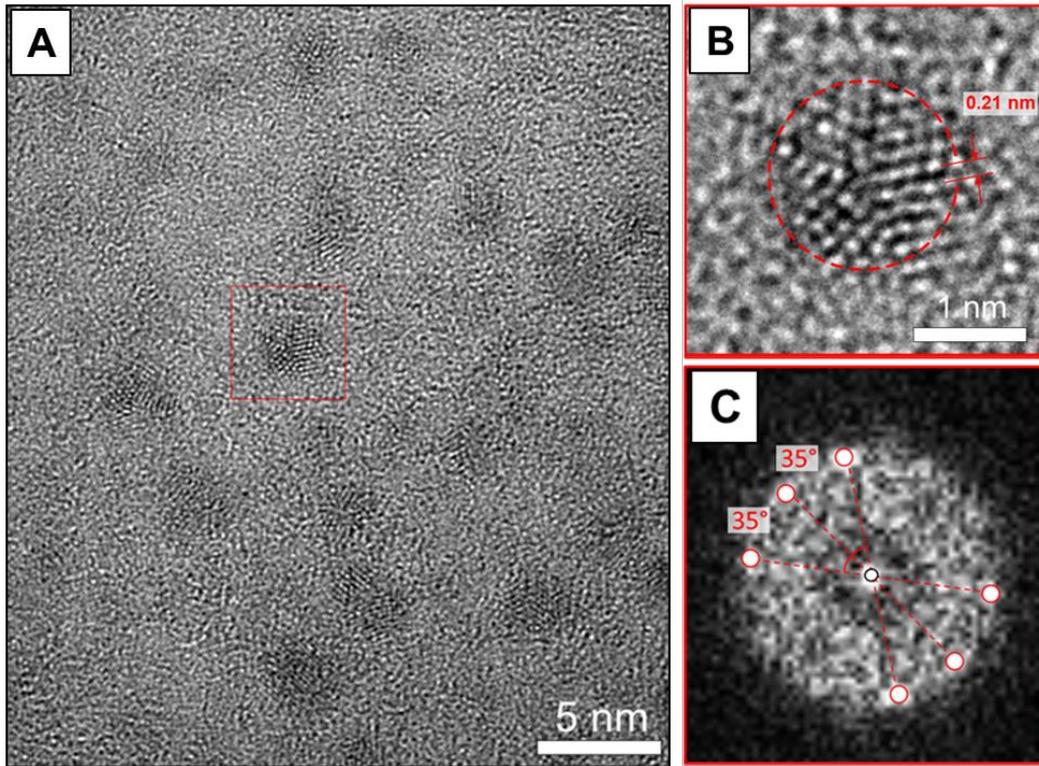


Figura 4. 3. (A) Imagen de HRTEM de otra región de la muestra. (B) Ampliación digital dentro de la ROI mostrando diferentes direcciones cristalográficas. (C) FFT de la ROI.

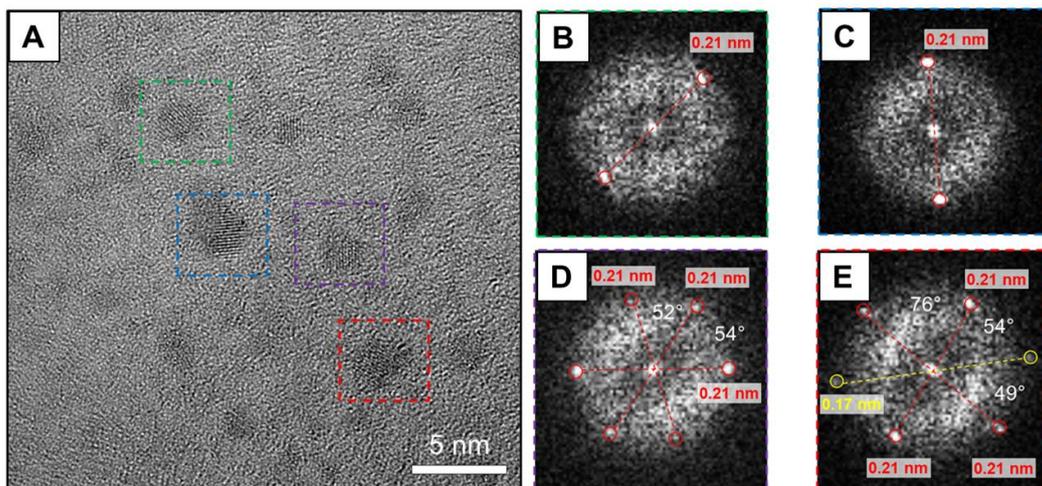


Figura 4. 4. Imagen de HRTEM (A) en otra zona de la muestra mencionada anteriormente, se establece una codificación de colores diferente para evaluar la cristalinidad de diferentes nanopartículas de carbono. Transformadas rápidas de Fourier (FFT) de cuatro ROI están codificadas en verde (B), azul (C), violeta (D) y rojo (E).

En general, la gran mayoría de los CQDs evaluados mostraron estructuras monodispersas y altamente cristalinas, a diferencia de las fases de carbono amorfo informadas anteriormente utilizando una síntesis electroquímica similar.⁸³ La Figura 4.5 A muestra una imagen AFM de CQDs recién sintetizados depositados sobre mica atómicamente plana, junto con un perfil de sección transversal representativo marcado con una línea roja (Figura 4.5 B). La sección transversal indica CQDs con un grosor que varía de 2 a 4 capas semejantes a grafeno. La Figura 4.5 C muestra un histograma de varias secciones transversales de CQDs no aglomerados representados en la Figura 4.5 A. Según la evaluación de AFM, la muestra comprende principalmente CQDs no aglomerados que exhiben nanoestructuras en forma de disco, como se indica por el grosor promedio de 2-3 capas (~ 1.0 nm). Cabe mencionar que también se encontraron perfiles de altura más grandes de varios nanómetros, atribuidos a CQDs apilados.

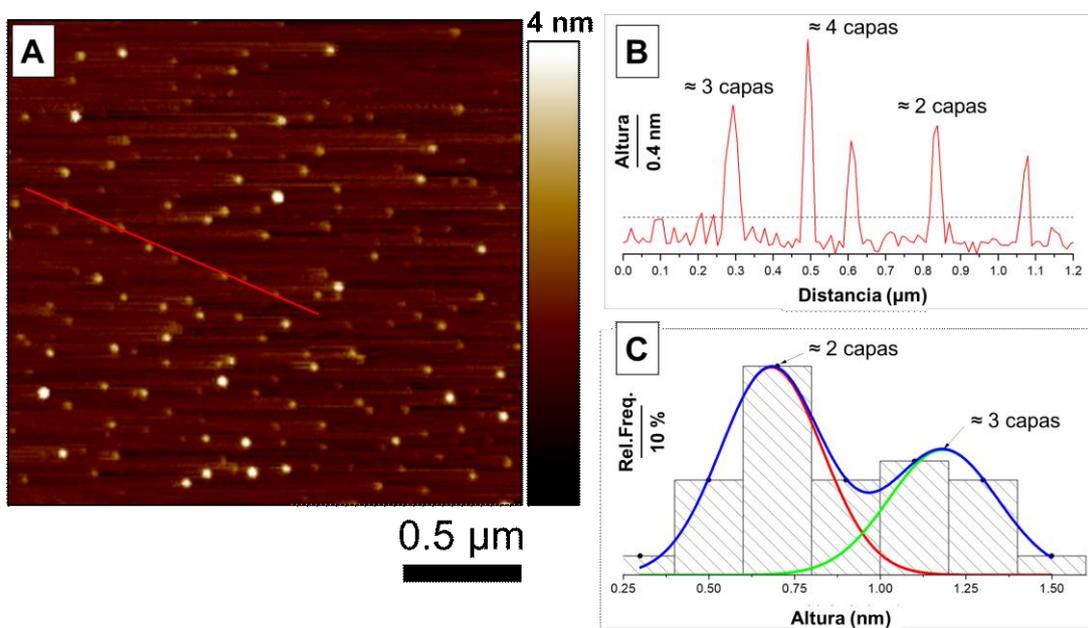


Figura 4. 5. (A) Imagen de microscopía de fuerza atómica (AFM) (B) junto con un perfil representativo de sección transversal para CQDs sintetizados. (C) Histograma de nanoestructuras de carbono no aglomeradas observadas en un área de 2 x 2 μm depositada sobre mica atómicamente plana. La altura promedio indica que las estructuras de carbono están compuestas por 2-3 capas.

4.4.4. Bandas de Absorbancia Experimental y Simulada UV-vis para CQDs.

Los CQDs sintetizados exhiben una estructura cristalina y una relación de aspecto que recuerda a los PAHs. Para explicar sus propiedades ópticas, propusimos tratar a los CQDs como gigantescas moléculas aromáticas. El confinamiento cuántico dentro de la estructura compuesta por carbono, oxígeno e hidrógeno depende exclusivamente de la hibridación sp^2 en el plano basal del CQD. La presencia de enlaces C-O disrumpe la conjugación de los enlaces π , dado que un carbono que se enlaza a un oxígeno adopta una hibridación sp^3 , como consecuencia se forman islas de dominios sp^2 delimitadas por dominios sp^3 . Con esta idea en mente y con el objetivo de representar la respuesta optoelectrónica de estos sistemas, propusimos representar a la CNP mediante un modelo con estas características. De acuerdo con esta idea, diseñamos varios PAHs que representan estas islas sp^2 y simulamos las bandas de absorbancia para identificar una coincidencia con las obtenidas experimentalmente.

Las Figuras 4.6 (A, B) muestran bandas simuladas de absorbancia UV-vis de varios PAHs, que coinciden con los espectros experimentales medidos inmediatamente después de la síntesis y 48 horas después de la síntesis; respectivamente. Elegimos estas dos etapas basadas en los cambios distintivos de color de la dispersión experimentados con el tiempo (ver Panel E). En la etapa inicial de la síntesis, la solución parece transparente (Panel E) sin bandas de absorbancia aparentes (espectros no mostrados). A medida que la síntesis continuaba hasta la culminación a los 60 minutos, la solución se volvía de color amarillo pálido (Panel E) y aparecían dos bandas en ~ 275 y 330 nm, como se evidencia en la Figura 4.6 A. Deng et al. también obtuvieron una banda prominente cerca de 275 (280 nm) que se volvía más intensa con el aumento del voltaje para puntos de carbono amorfos obtenidos en condiciones de electrooxidación similares.⁸³ Además, el color amarillo y la banda en ~ 275 se han observado previamente, en esa misma posición

exacta, para CQDs electroquímicamente sintetizados a temperatura ambiente utilizando un ánodo de grafito.¹¹³ Esta banda se ha atribuido comúnmente a la transición π - π^* de los dominios aromáticos sp^2 presentes en la estructura y asociada con el grado de oxidación¹¹⁴ y el confinamiento cuántico^{93,115} de los CQDs obtenidos de diferentes tipos de síntesis. La banda principal a 275 nm se asigna a la contribución del coroneno (configuración hexagonal de 7 anillos aromáticos) y naftaleno (2 anillos lineales). La descripción de todos los PAHs simulados utilizados en este trabajo se muestra en el Panel 3F. Además, se observan bandas secundarias correspondientes a benzo[e]pireno (~330 nm) y benzo[ghi]perileno (~265 nm y ~374 nm). Las bandas de absorbancia simuladas aquí para el coroneno (~285 nm) se encuentran dentro de los PAHs informados por nuestro grupo⁹⁶ y otros⁵³, así como experimentos UV-vis realizados por Patterson¹¹⁶ y Fetzer.¹¹⁷ Además, las moléculas tipo pireno observadas experimentalmente a 335, 345 y 360 nm coinciden con nuestras simulaciones.^{118,98,102} Estas bandas también fueron observadas en posiciones similares por Melia et al., quienes simularon varias nanoestructuras de carbono lineales (por ejemplo, antraceno) y hexagonales (por ejemplo, coroneno) y determinaron que las bandas de absorción no se extienden más allá de ~400 nm para ~7 anillos aromáticos a pesar de su relación de aspecto. Pequeños desplazamientos en los valores máximos de absorbancia UV-vis también pueden ocurrir para diferentes concentraciones del mismo PAH. Se ha demostrado que variar la concentración de una mezcla de PAHs (antraceno/pireno/perileno) se asemeja perfectamente a las bandas obtenidas en los CQDs sintetizados.⁹⁸ A las 48 horas después de la síntesis, la dispersión pasó a ser roja, todo el espectro se aplanó y se montó, y la banda en ~331 nm se amplió y se corrió hacia el rojo hacia ~366 nm, como se ve en el Panel E y la Figura 4.6 B. La banda observada a ~366 nm se atribuye a la transición electrónica n - π^* correspondiente a la incorporación de grupos que contienen oxígeno (por ejemplo, carboxilo, epóxido, etc.). Esto se espera

porque estos CQDs evolucionan continuamente con el tiempo hacia una red de carbono más compleja de subdominios completamente mezclados sp^2 y sp^3 . La banda de absorción particular observada a 366 nm se atribuye al PAH circumbifenilo, que está circunscrito por grupos hidroxilo, como se indica en la Figura. También hay otra banda amplia que se expande desde 240 hasta 265 nm que se asignó a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ de los dominios sp^2 de fenantreno, criseno y pireno, como se indica. Es importante señalar que esas bandas dentro del rango de 240 a 255 nm, así como las de 366 nm, están ausentes en los CQDs recién sintetizados (Figura 4.6 A).

Nuestras simulaciones indican que los PAHs más grandes, incluidos el ovaleno, el circumbifenilo y las terminaciones que contienen oxígeno, son los responsables del desplazamiento hacia el rojo de la banda de absorción. Por ejemplo, el pireno sp^2 prístino tiene una banda prominente a 336 nm que se desplaza a 380 nm al incorporar dos grupos OH funcionales (Figura 4.7), en la Tabla 4.1 se listan los detalles de cada transición.

Haciendo otra comparación en la Figura 4.8 muestra los orbitales moleculares simulados de coroneno funcionalizados con un grupo carbonilo. La banda intermedia entre 325 y 340 nm está ocupada por transiciones $n \rightarrow \pi^*$ de grupos carbonilo modelados por dominios de naftaleno terminados con carbonilo (1H, 3H-benzo[de]isocromeno-1,3-diona).

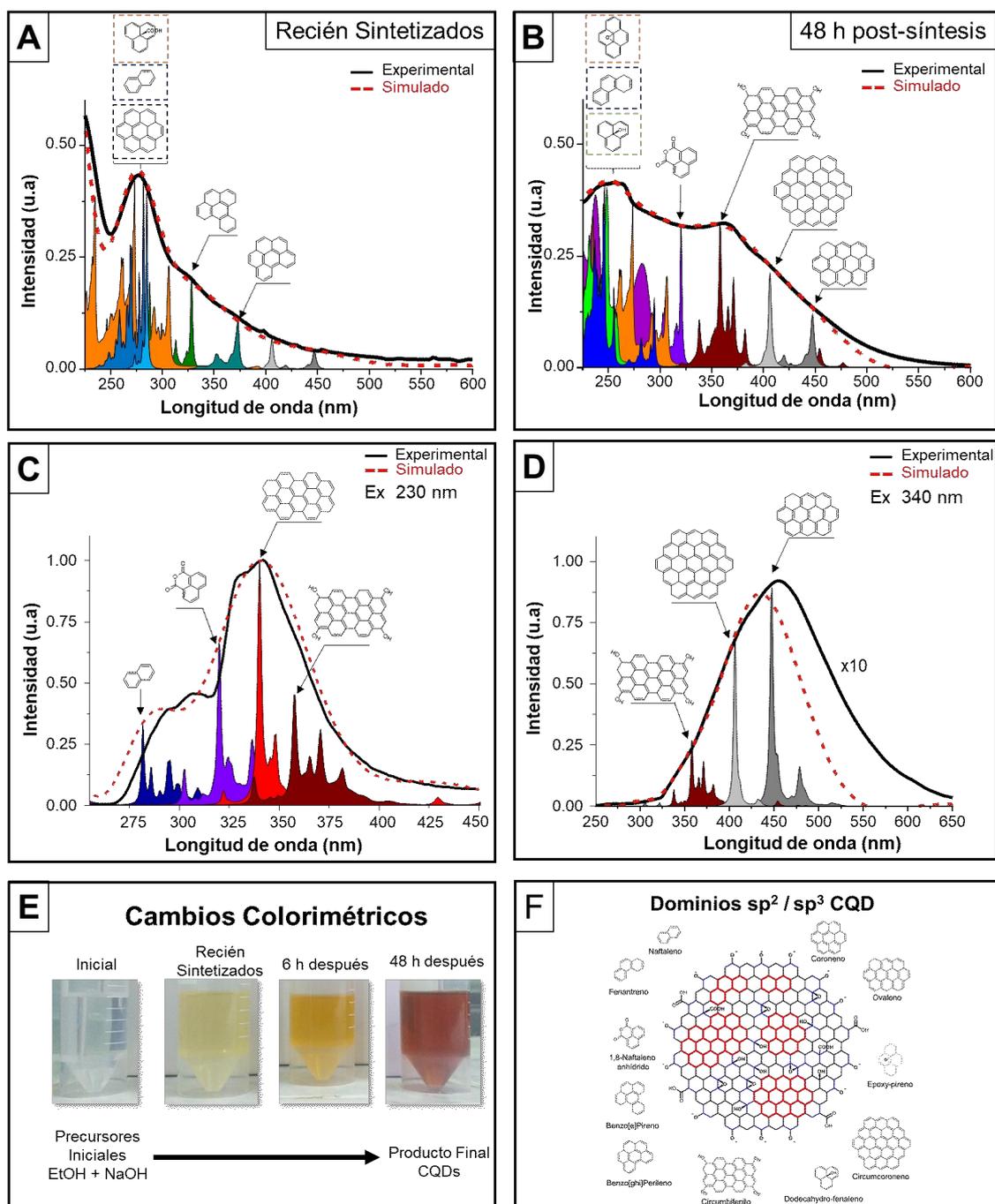


Figura 4. 6. Espectros de absorción UV-vis obtenidos experimentalmente y simulados (línea punteada) para la muestra recién sintetizada (A) y 48 horas después de la síntesis (B); la contribución promediada de los PAH simulados se representa en rojo. Espectros de emisión para los CQDs medidos a longitudes de onda de excitación de 230 nm (C) y 340 nm (D). Fotografías ópticas que muestran cambios colorimétricos en diferentes etapas (E). Lista de PAH que coinciden con las bandas experimentales de absorción y emisión de fluorescencia (D).

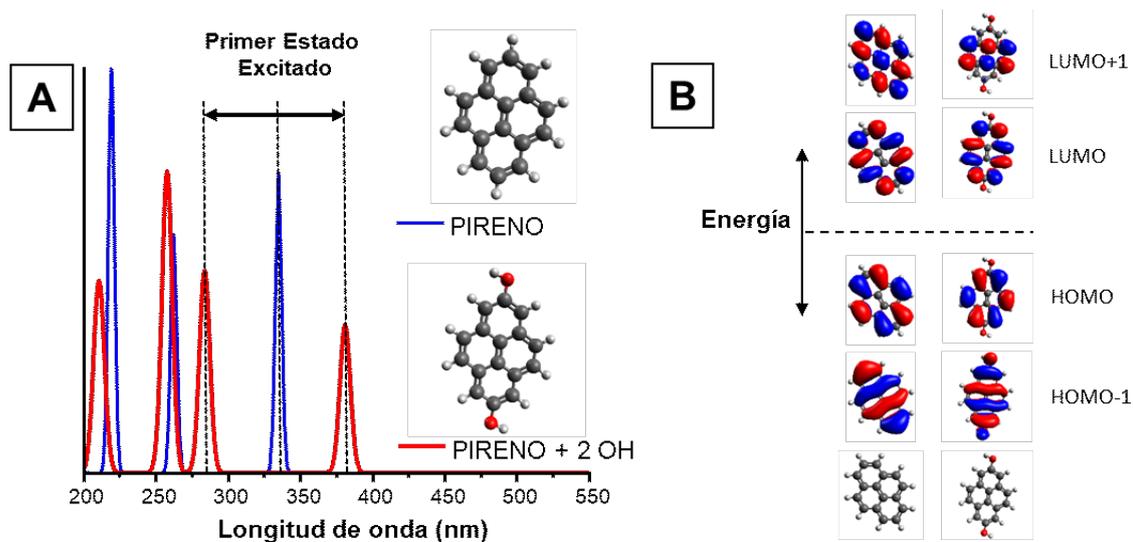


Figura 4. 7. (A) Espectros simulados de UV-Vis y propiedades de emisión para pireno y pireno + 2OH. (B) Orbitales moleculares simulados correspondientes a las transiciones mostradas.

Tabla 4. 1. Longitud de onda, energía de emisión y transición correspondiente para Pireno y Pireno + 2 OH.

# Anillos sp^2	Nomenclatura PAH	Longitud de onda de Emisión (nm)	Energía de Emisión (eV)	Transición
4	Pireno	336.5	3.684	H-1 \leftrightarrow L (0.432897)
				H \leftrightarrow L+1 (0.562973)
4	Pireno + 2 OH	365.6	3.391	H-1 \leftrightarrow L (0.78822)
				H \leftrightarrow L (0.033505)
				H \leftrightarrow L+2 (0.150889)

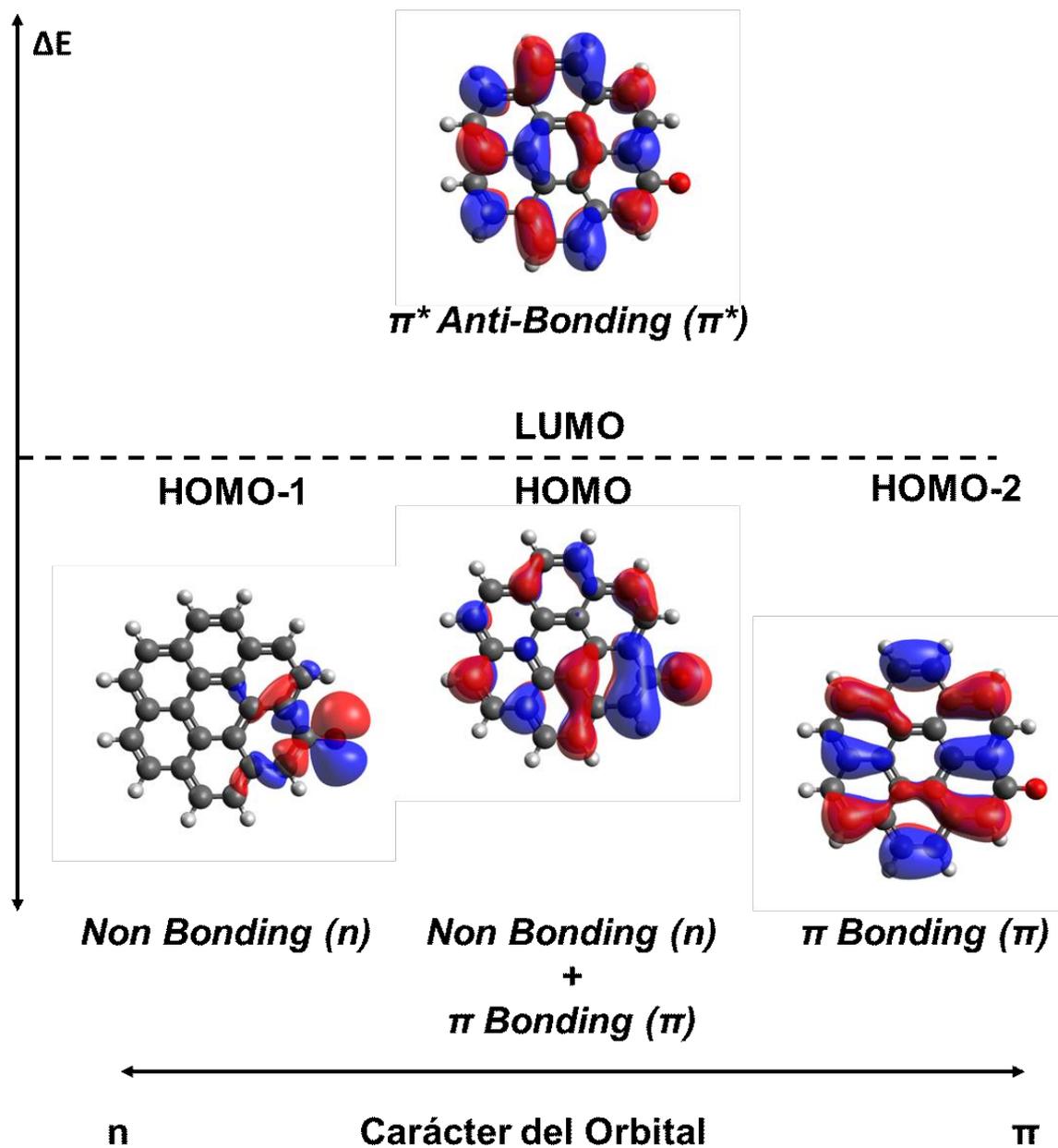


Figura 4. 8. Orbitales moleculares simulados para coroneno+ carbonilo cargado.

4.4.5. Bandas de Emisión Experimental y Simulada para CQDs

La Figura 4.9 (C, D) muestra los espectros de emisión de CQDs medidos a las 48 horas después de la síntesis a diferentes energías de excitación. La tasa de emisión de CQDs depende de la energía de excitación. Nuestro modelo predice que diferentes energías de excitación inducirán emisiones de subdominios sp^2 aislados diferentes dentro del núcleo carbonoso. Como se observa para la absorbancia UV-vis, los dominios terminados en hidroxilo y carbonilo desplazan hacia el rojo las bandas de emisión. La Figura 4.9 C muestra los espectros de emisión para una excitación de 230 nm, siendo naftaleno (~282 nm) y circumbifenilo (~340 nm) las características dominantes del espectro. Los dominios terminados en carbonilo en naftaleno y los dominios terminados en hidroxilo en circumbifenilo emiten en la región de 320 y 360 nm, respectivamente. Las bandas ubicadas entre 340-400 nm pueden observarse en la Figura 4.9 D y emiten debido al confinamiento cuántico de subdominios sp^2 dentro del núcleo carbonoso.¹⁰¹ Además, los dominios sp^2 terminados en carbonilo y en hidroxilo dominan la emisión en el rango visible del espectro. Para longitudes de onda de excitación superiores a 360 nm, la intensidad de emisión disminuye sustancialmente y está dominada por la emisión de grupos funcionales ricos en oxígeno, así como por subdominios de PAHs de tamaño medio, incluidos circumbifenilo, circumbifenilo y ovaleno.

4.4.6. Sistemas Simulados

A continuación, se adjuntan en formato de tablas los distintos sistemas de PAHs simulados en el contexto de este capítulo. En la Tabla 4.2 se muestra los orbitales HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 y el correspondiente ΔE para naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, perileno, benzo[ghi]perileno y coroneno. En la Tabla 4.3 se muestra los orbitales HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 y el correspondiente ΔE para los sistemas mostrados en la Tabla 6.2 pero con el agregado de oxígenos cargados, la

coordinación de estos grupos se muestra para cada uno siendo denominados naftaleno+2O⁻, antraceno+2O⁻, fenantreno+2O⁻, pireno+2O⁻, perileno+2O⁻, benzo[ghi]perileno+2O⁻. En la Tabla 4.4 se muestra las energías de los orbitales HOMO, LUMO y el correspondiente ΔE para todos los sistemas simulados en este capítulo.

Tabla 4. 2. Muestra los orbitales HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 y el correspondiente ΔE para naftaleno, antraceno, fenantreno, pireno, perileno, benzo[ghi]perileno y coroneno.

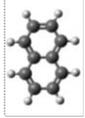
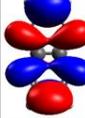
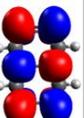
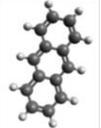
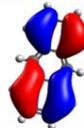
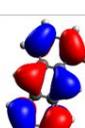
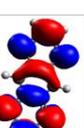
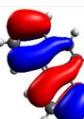
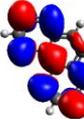
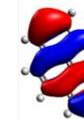
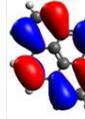
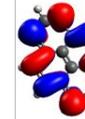
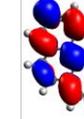
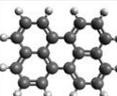
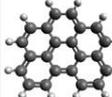
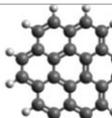
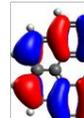
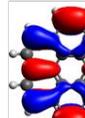
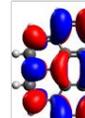
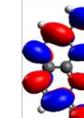
Nomenclatura PAH	Dominio sp ²	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	ΔE (eV)
Naftaleno						4.8
Antraceno						3.0
Fenantrenceno						2.2
Pireno						3.5
Perileno						2.6
Benzo [ghi] Perileno						3.0
Coroneno						3.9

Tabla 4. 3. Muestra los orbitales HOMO-1, HOMO, LUMO y LUMO+1 y el correspondiente ΔE para los sistemas mostrados en la Tabla 6.2 pero con el agregado de oxígenos cargados, la coordinación de estos grupos se muestra para cada uno siendo denominados naftaleno+2O-, antraceno+2O-, fenantreno+2O-, pireno+2O-, perileno+2O-, benzo[ghi]perileno+2O-.

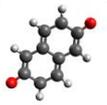
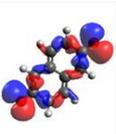
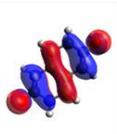
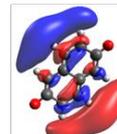
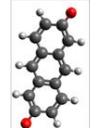
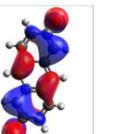
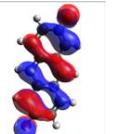
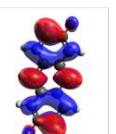
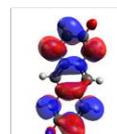
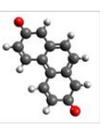
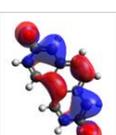
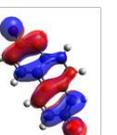
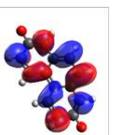
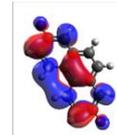
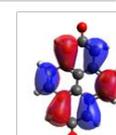
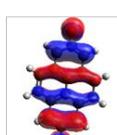
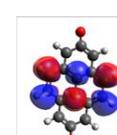
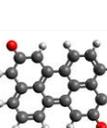
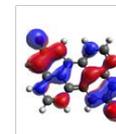
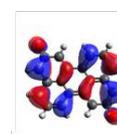
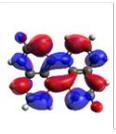
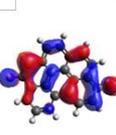
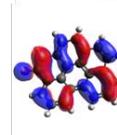
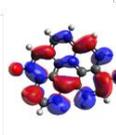
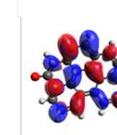
Nomenclatura PAH	Dominio sp^2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO+1	ΔE (eV)
Naftaleno + 2O-						2.9
Antraceno + 2O-						2.2
Fenantrenceno + 2O-						2.8
Pirene + 2O-						2.5
Perileno + 2O-						2.4
Benzo [ghi] Peryleno + 2O-						2.7

Tabla 4. 4. Muestra las energías de los orbitales HOMO, LUMO y el correspondiente ΔE para todos los sistemas simulados.

Sistema PAH	HOMO	LUMO	ΔE
Naftaleno	-6.046	-1.228	4.818
Naftaleno+2O ⁻	3.904	6.764	2.860
Antraceno	-5.215	-2.196	3.019
Antraceno+2O ⁻	2.954	5.199	2.245
Fenantreno	-5.818	-1.374	4.444
Fenantreno+2O ⁻	2.767	5.610	2.843
Pireno	-5.378	-1.856	3.522
Pireno+2O ⁻	2.580	5.077	2.497
Perileno	-4.972	-2.376	2.596
Perileno+2O ⁻	1.763	4.208	2.445
Benzo_perileno	-5.190	-2.182	3.008
Benzo_perileno+2O ⁻	2.234	4.965	2.731
Coroneno	-5.577	-1.674	3.903

4.4.7. XPS y Espectroscopía FTIR

La Figura 4.9 compila los espectros XPS y FTIR medidos para los CQDs recién preparados. La Figura 4.9 (A, B) muestra los espectros de XPS de C 1s y O 1s deconvolucionados para CQDs a las 48 h; respectivamente. La Figura 4.9 A indica la presencia de picos tanto de sp^2 como de sp^3 observados a 284.4 y 285.0 eV; respectivamente. También exhibe dos picos prominentes a energías de unión (BE) más altas observadas a 286.8 y 289.0 eV, asignados a la hibridación sp^3 correspondiente a grupos epóxido y carbonilo; respectivamente. La Figura 4.9 B muestra los espectros de XPS de O 1s deconvolucionados para CQDs, que está dominado por grupos epóxido observados a 533.0 eV, sugiriendo una fuerte oxidación de la superficie/borde dentro de la estructura de carbono. Esto es consistente con las bandas simuladas y experimentales observadas a las 48 h después de la síntesis. Un pico menor visto a ~ 536 eV se asigna a Na Auger correspondiente a subproductos de síntesis.¹¹⁹ La asignación de picos se hizo referencia al sistema de datos Advantage de Thermo Scientific para XPS¹²⁰ y a la Base de Datos de XPS del NIST.¹²¹ La Figura 4.9 C muestra las bandas ATR-IR ubicadas en $\sim 880/780$, ~ 1050 , ~ 1110 , $\sim 1425-1336$, ~ 1580 , ~ 1778 , $\sim 2960-2850$, ~ 3300 (ancho) y ~ 3662 (estrecho) correspondientes a la flexión fuera del plano de C-H, estiramiento de C-O de alcoholes primarios, estiramiento de C-O-C derivado de éteres cíclicos y alquil-substituidos, flexión asimétrica/simétrica de C-H, estiramiento de anillo aromático C=C sp^2 , estiramiento de C=O, estiramiento asimétrico/simétrico de C-H y grupos hidroxilo O-H unidos/no unidos; respectivamente. El análisis y asignación de picos para IR se realizaron según Coates et al.¹²² Los resultados de ATR-IR son consistentes con las mediciones de XPS debido a varias similitudes. Primero, el XPS de C 1s registra bandas de C=C sp^2 y sp^3 , confirmadas por bandas de FT-IR ubicadas en 1580 cm^{-1} (C=C sp^2) y en la región de $1420-1050\text{ cm}^{-1}$, donde se observan varias bandas correspondientes a

grupos C-H/C-O con carbono hibridado sp^3 . Además, tanto XPS como ATR-IR confirman la presencia de grupos C-O observados a 285.7 eV y 1050 cm^{-1} , respectivamente. Finalmente, los grupos C-O-C también fueron confirmados por bandas que surgen a 286.8 eV (C1s) y 533.0 eV (O1s) para XPS y a 1110 cm^{-1} para ATR-IR. Los espectros que “survey” de XPS para CQDs muestran una proporción atómica C/O de ~80/20 (Figura 4.10), la Tabla 4.5 lista todos los porcentajes atómicos medidos.

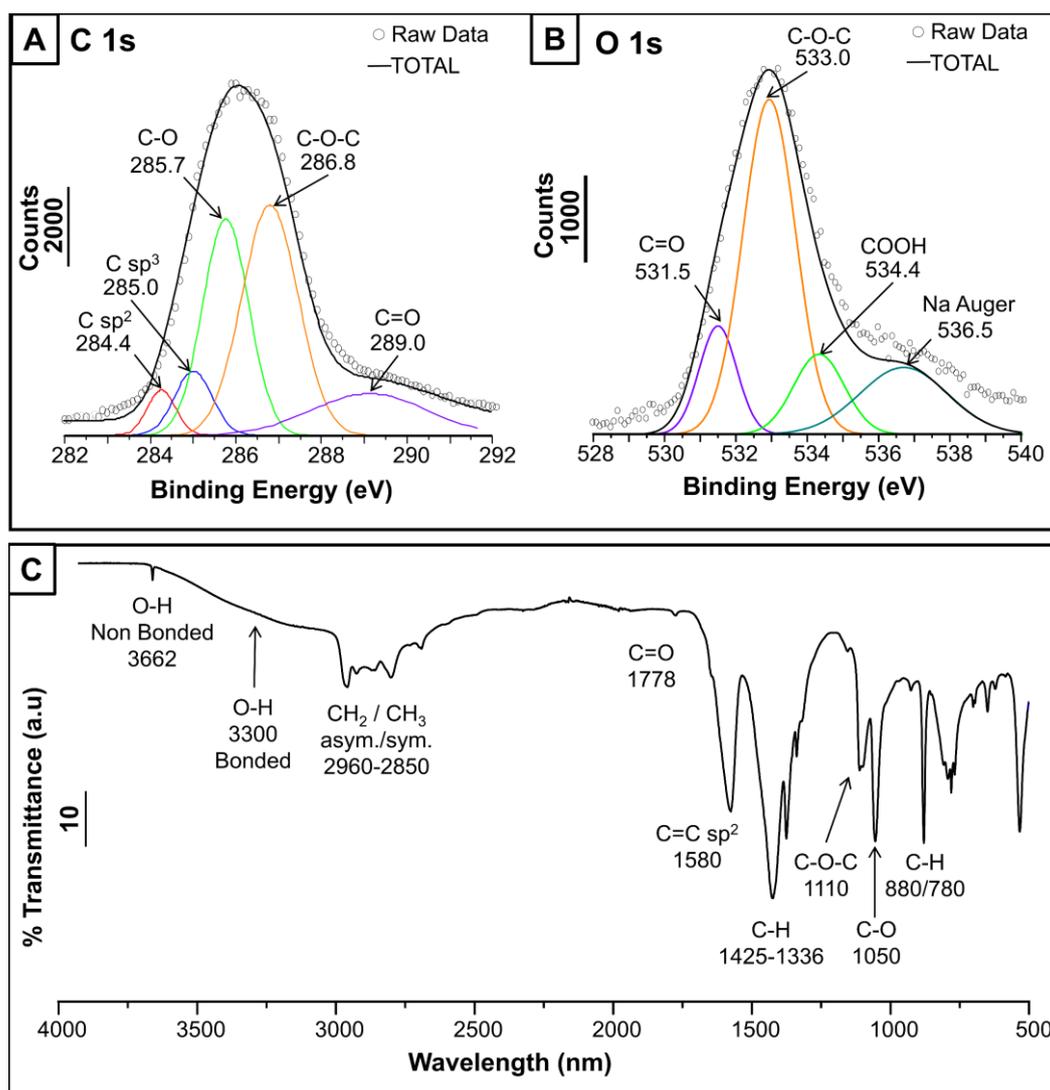


Figura 4. 9. Espectros de XPS deconvolucionados de C1s (A), O 1s (B) y bandas de espectroscopía infrarroja (C) para CQDs 48 horas después de la síntesis.

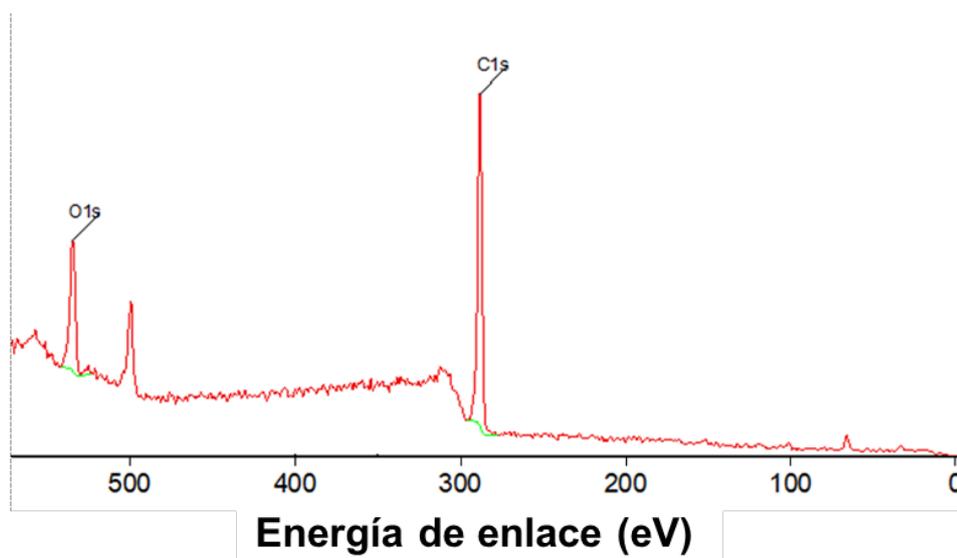


Figura 4. 10. Espectros de XPS (0-600 eV) para CQDs.

Tabla 4. 5. Picos, FWHM, área y % atómico correspondientes al espectro de XPS para CQDs

Nombre	Pico(eV)	FWHM (eV)	Área (CPS * eV)	% Atómico
C1s	286.06	3.06	152991.76	76.77
O1s	532.60	3.74	78740.98	16.35
Na1s	1072.33	3.04	66694.39	6.88

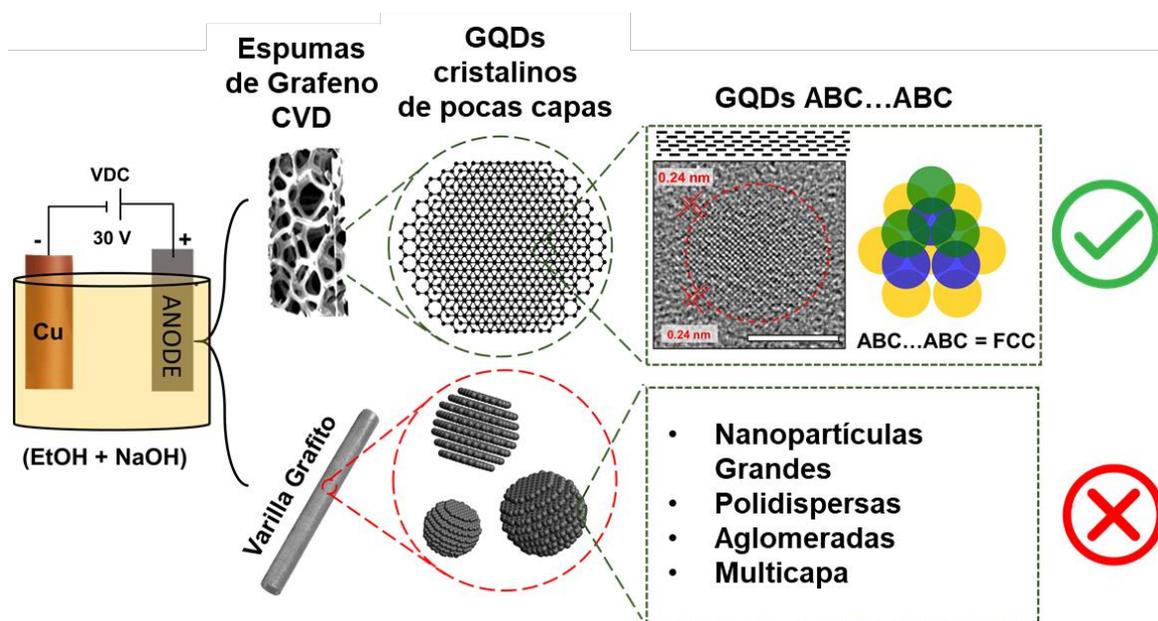
Ambas técnicas, XPS y ATR-IR, sugieren una estructura hibridada de C=C sp^2 totalmente cubierta por grupos funcionales hibridados de sp^3 , indicando que los CQDs comprenden una colección de dominios sp^2 incrustados en un entramado de sp^3 .

4.5. Conclusiones

En este capítulo, demostramos un método fácil y eficiente para la electrosíntesis de nanoestructuras similares al grafeno mediante la oxidación del etanol en la superficie del Ni. Además, caracterizamos el producto utilizando diversas técnicas, que incluyendo HRTEM corregida por aberración, AFM, XPS, UV-Vis, fluorescencia y FTIR. El producto obtenido consiste en puntos cuánticos de carbono altamente cristalinos con un tamaño monodisperso de aproximadamente 3.0 nm y 2-3 capas de grafeno de grosor (0.7-1 nm). Un número considerable de grupos funcionales epoxi y carbonilo poblaron el plano basal y los bordes de los CQDs sintetizados, según indicaron las mediciones de XPS y FTIR. Esos grupos funcionales son cruciales porque producen un truncado efectivo de los orbitales π afectando el carácter sp^2 de toda la estructura, modificando su respuesta óptica desde un único pico de absorbancia/emisión hasta una suma de subdominios sp^2 coexistentes presentes dentro de cada CQD. Realizamos TDDFT utilizando el paquete de química cuántica ORCA para calcular los espectros de absorbancia y la emisión de fluorescencia de una lista de posibles candidatos con <12 anillos aromáticos. Nuestras simulaciones mostraron una buena concordancia con los datos experimentales y proporcionaron una plataforma potente para comprender sus propiedades optoelectrónicas. En el **Capítulo XIII (sección 8.2)**, se demuestra el potencial de estos CQDs en la remediación ambiental inducida por la luz al probar su eficiencia en la degradación de tintes orgánicos. Después de 5 minutos de irradiación, los CQDs pudieron reducir en un 95% la concentración de MB en solución acuosa. Mostrando cinéticas de degradación superiores en comparación con otros catalizadores en condiciones similares, en algunos casos, mostrando una degradación un orden de magnitud más rápida.

CAPÍTULO V

PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO A PARTIR DE ESPUMAS DE GRAFENO CVD CON APILAMIENTO Y ESTRUCTURA CONSERVADA



GQDs con estructura cristalinidad conservada obtenida a partir de espumas de grafeno CVD. En el control con una varilla de grafito, se observan estructuras aglomeradas y polidispersas.

5.1. Resumen

La forma en la que se apilan las capas en nanocarbones es fundamental para lograr aplicaciones sobresalientes. Aquí, demostramos que los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) retienen la cristalinidad y estructura de apilamiento del grafeno obtenido por CVD sobre espumas de Ni. Nuestros resultados muestran que los GQDs obtenidos a partir de la exfoliación electroquímica de espumas de grafeno se compone de una estructura de pocas capas en configuración de apilamiento AB...AB y ABC...ABC. Imágenes de HR-TEM, junto con una caracterización mediante XRD, XPS, UV-Vis, AFM y ATR-IR caracterizan las nanoestructuras sintetizadas. Se observan GQDs circulares y cristalinos, con un tamaño de 3.0 a 8.0 nm con 2-6 capas de grafeno. Los perfiles UV-vis muestran cambios en el color de la dispersión (de incoloro a rojo) durante y después de la electroquímica, lo que sugiere una electrooxidación sistemática del grafeno hacia una estructura más pequeña, cristalina y de mayor complejidad con hibridaciones de sp^2/sp^3 . Es importante destacar que un experimento de control realizado bajo las mismas condiciones, pero con una varilla de grafito exhibió estructuras de carbono relativamente grandes, polidispersas y multicapa. Este trabajo demuestra una síntesis electroquímica relativamente sencilla para obtener GQDs que retienen la estructura prístina y, a su vez, distintiva del grafeno sintetizado sobre espuma de Ni.

5.2. Introducción

Los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) han atraído considerable interés como un material fascinante e innovador cero dimensional en la familia del carbono, destacando sus excepcionales propiedades ópticas, químicas, físicas, eléctricas y biológicas.¹²³ Estas pequeñas estructuras, compuestas por una o unas pocas capas de grafeno y con solo unos pocos nanómetros de diámetro, se posicionan como grandes promesas para aplicaciones optoelectrónicas.⁴⁰⁻⁴² Sus propiedades ajustables, logradas modificando el tamaño y

grupos funcionales, los convierten en excelentes candidatos para aplicaciones en la detección de iones,^{43,44} bioimágenes,⁴⁵ fotocatalisis,⁴⁶ capacitores de alto rendimiento,⁴⁷ y en el diseño de fotoánodos eficientes.⁴⁸

Existen numerosos métodos de síntesis “*bottom-up*” y “*top-down*” para obtener GQDs; sin embargo, la mayoría de ellos tienen un control deficiente sobre el producto de síntesis. En cuanto a los enfoques *bottom-up*, la síntesis utilizando hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs) es quizás la que tiene un mayor control sobre la estructura, grupos funcionales y cristalinidad del producto final, pero requiere pasos largos y tediosos de síntesis química orgánica. Los enfoques “*top-down*” electroquímicos resultan prometedores, ya que múltiples parámetros como el solvente, el pH, el voltaje y, más importante aún, la composición/estructura del ánodo pueden modificarse para mejorar el control sobre el producto. La selección de los precursores de carbono generalmente incluye materiales a granel como coque, grafito, HOPG, varillas de grafito, etc.^{124–126}

Otra ruta, como la exfoliación de electrodos basados en grafeno, aunque menos convencional, se convierte en una alternativa muy prometedora, ya que se espera que el producto obtenido sea de alta calidad. Solo algunos grupos han obtenido GQDs a partir de nanoestructuras de carbono ya formadas, como nanotubos de carbono unidimensionales,¹²⁷ grafeno bidimensional,¹²⁸ y espumas de grafeno tridimensional.^{48,129} Chen y colaboradores realizaron la primera exfoliación electroquímica de grafeno tridimensional en presencia de solventes orgánicos y líquidos iónicos para su aplicación en la detección de Fe (III).¹²⁹ Posteriormente, nuestro grupo siguió un enfoque similar, aunque la síntesis se realizó completamente en solventes polares para aplicaciones finales en fotoánodos⁴⁸ y determinación selectiva de Hg²⁺ en muestras reales de agua.⁴³

El mecanismo general *top-down* consiste en promover la oxidación de las estructuras C=C al romper la hibridación sp^2 en los sitios defectuosos dentro del plano basal del entramado de carbono.¹³⁰ Sin embargo, cuando la electroquímica se realiza en presencia de una segunda fuente de carbono (es decir, pequeñas moléculas como el etanol), también tiene lugar un mecanismo *bottom-up* que consiste en la electrooxidación de alcoholes.^{43,48,131,132} Esa fue una de las razones por las cuales exploramos la electrooxidación de etanol en la superficie de una espuma de Ni desnuda, lo que llevó a descubrir nanoestructuras de carbono ultrapequeñas (diámetro de 3 nm) y cristalinas y cuyos hallazgos fueron desarrollados en el **Capítulo IV** de esta tesis.⁴⁶ La posibilidad de que ambos mecanismos ocurran simultáneamente se ha subestimado de alguna manera en trabajos relacionados y pioneros en este campo.^{108,127,133,134}

En esta capítulo exploramos estos mecanismos y caracterizamos las distintas poblaciones dentro del producto, según nuestros hallazgos los GQDs con tamaños mayores a 5 nm obtenidos en esta síntesis provienen de la exfoliación electroquímica de la espuma de grafeno, mientras que las poblaciones < 5nm provienen de la electrooxidación del etanol, de acuerdo a los procesos de tipo “*bottom-up*” que desarrollamos en profundidad en **Capítulo IV** de esta tesis. Para identificar estas distintas poblaciones en la discusión nos referimos a los GQDs como a las nanopartículas de carbono (CNPs) que provienen de la espuma de grafeno, mientras que llamaremos CQDs a aquellas CNPs que provienen de la electrooxidación del etanol.

Para expandir completamente y mejorar las aplicaciones de los GQDs, son esenciales los análisis estructurales y espectroscópicos. Su estructura interna es de crucial importancia para las propiedades optoelectrónicas del producto final. El número de capas, la rotación entre ellas y el orden de apilamiento ha demostrado ser de gran importancia para el transporte electrónico y las propiedades ópticas de nanocarbones. Recientemente,

el grafeno bicapa rotado⁶² y el grafeno romboédrico ABC^{135,136} han demostrado superconductividad y fenómenos de correlación extraños a temperaturas < 4 °K, abriendo la posibilidad de nuevas investigaciones en nanoelectrónica. El depósito químico de vapores (CVD) ha permitido el exitoso crecimiento a gran escala de grafeno de alta calidad con apilamientos preferenciales sobre metales.^{137,138} Pocos grupos han demostrado la fabricación in situ de GQDs realizando métodos de litografía a partir de capas de grafeno CVD.^{139,140} Un gran desafío es fabricar GQDs capaces de retener las estructuras de capas del precursor de grafeno CVD de manera simple, a modo de replicar todas las características del grafeno pero con dominios más pequeños, abriendo paso a nuevas funcionalidades.

Aquí obtenemos GQDs capaces de retener la alta calidad y estructura de orden de apilamiento cristalino después de la electrooxidación de espumas de grafeno CVD sobre Níquel. Durante la síntesis, hay una oxidación sistemática de la espuma de grafeno en subdominios de sp^2 más pequeños¹⁴¹ que continúan evolucionando incluso después de que se completa la síntesis, como indican los distintos cambios de color, esto sucede sobre el plano basal y los bordes de la nanoestructura y afecta preponderantemente a la absorción y emisión de luz del sistema; esto lo exploramos en profundidad en el **Capítulo IV** de esta tesis.

Aquí nos concentramos en los GQDs obtenidos a partir de la espuma de grafeno, en su cristalinidad y apilamiento. Demostramos que estos los mismos retienen la cristalinidad de la estructura y la calidad general del precursor de grafeno CVD. Los resultados muestran que esta síntesis produce CNPs cristalinas de 3.0 a 8.0 nm compuestas por 2-6 capas de grafeno en una estructura en forma de disco. Nuestros resultados revelan que los GQDs retuvieron la configuración de capas, exhibiendo capas de grafeno apiladas AB....AB y ABC...ABC. Además, realizamos un experimento de

control reemplazando el grafeno CVD por una varilla de grafito y observamos estructuras de carbono macroscópicas, polidispersas y contaminadas. Esto ilustra la capacidad de particionar la estructura preservando las características del orden estructural de las capas de grafeno CVD para obtener nanoestructuras GQDs sofisticadas de alta calidad. También exploramos la influencia del solvente utilizado durante la electrosíntesis, lo cual impactó críticamente en la solubilidad de los GQDs en medios acuosos, cada vez más importantes para aplicaciones médicas y de sensores. A partir de estos hallazgos, esperamos en el futuro implementar electroquímica que promueva incluso la síntesis práctica de puntos cuánticos 2D heteroatómicos a partir de heteroestructuras de van der Waals, es decir construir heteroestructuras y realizar la correspondiente exfoliación electroquímica para obtener puntos cuánticos con composición específica.

5.3. Métodos Experimentales

5.3.1. Reactivos

Todos los reactivos químicos se utilizaron tal como se recibieron. El etanol (99%), hidróxido de sodio, se compraron en Sigma-Aldrich Argentina. Las soluciones acuosas se prepararon con agua ultrapura (resistividad de 18.2 mΩ). La espuma de níquel con un grosor de 1.6 mm y porosidad del 87% se compró a MTI Corp. (Richmond, CA, EE. UU.). El H₂ (99.999%) y el CH₄ (99.999%) se compraron localmente a Linde, Argentina.

5.3.2. Síntesis de Puntos Cuánticos de Grafeno (GQDs)

Los GQDs se sintetizaron mediante la ruptura electroquímica de grafeno crecido previamente en espuma de Ni¹⁴² siguiendo un protocolo publicado recientemente por nuestro grupo con algunas variaciones.⁴⁸ Una espuma de grafeno CVD (ánodo) y una lámina de Cu (cátodo) se sumergieron en NaOH 0.1 M disuelto en etanol absoluto y se sometieron a 30 V durante 1 h. La dispersión se centrifugó repetidamente a 10000 rpm, luego se tomó el sobrenadante y este se filtró con microdiscos de 0.2 μm, se secó la

dispersión obtenida y se redisolvió en agua hasta obtener una solución purificada sin utilizar otros métodos de diálisis o cromatografía. Se realizaron dos experimentos de control para comparar con los GQDs sintetizados. El Control # 1 (CN1) se realizó en una celda electroquímica formada por una varilla de grafito (ánodo) y electrodos de Cu sumergidos en NaOH 0.1 M disuelto en etanol absoluto (99% v/v) como electrolito y se sometió a 30 V durante 60 min. El Control # 2 (CN2) se obtuvo mediante una celda electroquímica formada por una varilla de grafito (ánodo) y electrodos de Cu sumergidos en agua ultrapura y se sometió a 100 V durante 240 min. Estos dos sintetizados por vía electroquímica, utilizándose el esquema experimental descrito en el ANEXO I.

5.3.2.1. Funcionalización con 8 hidroxiquinolina (8-HQ)

Los GQDs funcionalizados con 8-HQ (8-HQ-GQDs) se obtuvieron mediante una estrategia de modificación directa en medio acuoso, basada en un método previamente reportado para la funcionalización de óxido de grafeno funcionalizado con 8-HQ.¹⁴³

Se disolvieron 120 mg de GQDs sintetizados en 120 mL de agua ultrapura y se mezclaron con 120 mL de una solución acuosa saturada de 8-HQ, obtenida tras 2 horas de ultrasonido a temperatura ambiente con exceso de 8-HQ y posterior filtración a través de un filtro de jeringa de PTFE de 0.45 μm (Millipore). La mezcla resultante se agitó con un agitador magnético durante 48 horas. Durante esta reacción, la 8-HQ puede formar enlaces covalentes con los grupos carboxilo (-COOH) presentes en los GQDs a través de reacciones de esterificación, creando enlaces éster. Además, la 8-HQ puede coordinarse con átomos metálicos en la superficie de los GQDs y establecer interacciones π - π entre las estructuras aromáticas de los GQDs y la 8-HQ, estabilizando así la funcionalización. Después de la agitación, todos los sólidos restantes se eliminaron por centrifugación (3500 rpm, 30 min) y el sobrenadante se secó a 60 °C. El producto sólido resultante se lavó tres veces con 15 mL de acetona para disolver cualquier 8-HQ restante, seguido de

centrifugación (3500 rpm, 5 min). Finalmente, el sólido restante se secó a 60 °C durante 1 hora para eliminar todos los restos de acetona y se almacenó a 4 °C antes de su caracterización y aplicación.

5.3.2.2. Funcionalización con 1,5-difenilcarbazona (1,5-DPC)

La funcionalización de los GQDs con 1,5-difenilcarbazona (1,5-DPC) se llevó a cabo utilizando una solución acuosa de GQDs que contenía 120 mg del material en 60 mL de agua ultrapura. Esta solución se mezcló con 120 mg de 1,5-difenilcarbazona (1,5-DPCZ) previamente disuelta en 30 mL de acetona y se dejó reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente bajo agitación constante. Durante la reacción, la solución se volvió gradualmente morada, indicando la oxidación de 1,5-DPCZ a 1,5-DPC, como se ha reportado en diversas condiciones de reacción.^{144,145}

La oxidación de 1,5-DPCZ a 1,5-DPC implica la transformación del grupo hidrazina (-NH-NH-) en un grupo azo (-N=N-). En este proceso, es probable que 1,5-DPCZ, con sus grupos amina, reaccione inicialmente con la superficie de los GQDs a través de enlaces covalentes o coordinativos. Posteriormente, la mezcla se calentó a 60 °C para evaporar el solvente, y el sólido restante se lavó cuatro veces con 10 mL de acetona, seguido de centrifugación a 3500 rpm durante 15 minutos para eliminar los subproductos en exceso. Finalmente, el sólido purificado se secó a temperatura ambiente y se almacenó a 4 °C antes de su caracterización y aplicación analítica.

5.3.3. Síntesis de Puntos Cuánticos de Grafeno Nitrogenados (N-GQDs)

Los N-GQDs se obtienen al modificar la síntesis para GQDs con el agregado de Urea. Se utiliza una celda electroquímica de dos electrodos con espuma de grafeno y lámina de Cu como electrodo de trabajo y contraelectrodo, respectivamente. Estos son sometidos a 30 V e inmersos en una mezcla de 0.1 mol L⁻¹ de NaOH y 0.1 M Urea en

etanol durante una hora. Luego, las dispersiones se centrifugaron a 10000 rpm, se tomó el sobrenadante y se filtró con discos de porosidad de 0.2 μm , la dispersión resultante se secó y almacenó a 4 °C.

5.3.3.2. Funcionalización de N-GQDs con 1-nitroso-naftol (NN)

Una solución que contenía 200 mg de N-GQDs en 15 mL de agua se mezcló con una solución que contenía 200 mg de NN en 30 mL de acetona. La mezcla se dejó reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente bajo agitación magnética constante, durante la cual el color marrón inicial de ambos reactivos cambia a un tono verde oliva intenso. Luego, la mezcla se dejó a 60 °C para evaporar los disolventes, y el sólido restante se lavó 4 veces con 10 mL de acetona, seguido de centrifugación a 1080 rpm durante 15 minutos para eliminar el exceso de NN. Finalmente, el sólido purificado se secó a temperatura ambiente y se almacenó a 4 °C hasta su uso. El cambio de color observado durante la funcionalización puede explicarse por reacciones de condensación y/o redox. Las reacciones de condensación incluyen la formación de bases de Schiff, donde grupos amino (-NH₂) de los N-GQDs reaccionan con el grupo nitroso (-NO) del NN para formar compuestos coloreados debido a la conjugación extendida de los dobles enlaces. También puede ocurrir la formación de azocompuestos, aunque menos probable, donde el NN podría oxidar grupos amino formando diazo (-N₂⁺) que se acoplan con grupos aromáticos para formar compuestos intensamente coloreados. En cuanto a las reacciones redox, el grupo nitroso del NN podría oxidar grupos funcionales de los N-GQDs (hidroxilo o amino), generando productos coloreados.

5.3.4. Caracterización.

Los espectros de absorbancia UV-vis se registraron utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer LAMBDA 35 UV/Vis/NIR. Los espectros de emisión y excitación de fluorescencia se adquirieron utilizando un fluorímetro Horiba Fluorolog3 y

una celda de cuarzo estándar. Las muestras de UV-vis y fluorescencia se diluyeron en una dilución 1/100 utilizando etanol absoluto. Los espectros de reflectancia total atenuada-transformada de Fourier-infrarrojo (ATR-FT-IR) se obtuvieron utilizando un instrumento *Perkin Elmer Spectrum Two* con un módulo ATR universal. Los datos de XPS se recopilaron utilizando un espectrómetro Thermo Fisher Scientific modelo K-alpha+ con radiación Al K α a 1486.69 eV (150 W, 10 mA), neutralizador de carga y un detector de línea de retardo (DLD) que consta de tres placas de canales múltiples. Los espectros generales se registraron desde -5 hasta 1350 eV (número de barridos: 2) con un tamaño de paso de energía de 1 eV y un tiempo de retención de 100 ms. Los espectros de alta resolución para C 1s y O 1s se registraron en las regiones apropiadas, utilizando un tamaño de paso de energía de 0.1 eV. La difracción de rayos X (XRD) se adquirió utilizando un difractómetro PANalytical X'Pert PRO (40 kV, 40 mA) en la geometría de Bragg-Brentano θ -2 θ . La caracterización de la estructura cristalina de la espuma de Ni y los electrodos de espuma de Ni/G se realizó mediante un rango 2 θ seleccionado entre 10° y 70°, con pasos de 0.02° y un tiempo de integración de 59 s por paso, y un tamaño de punto de 300 μ m. La microscopía electrónica de barrido (SEM) en el Grafeno/Níquel, así como en las Espumas de Níquel, se realizó con un microscopio FEI Quanta 200 a 10kV. La obtención de imágenes de nanoestructuras y la caracterización estructural se realizaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) utilizando un microscopio Titan 80-300 (ThermoFisher) corregido por aberración (lente objetivo) operando a 80 kV a temperatura ambiente. Las imágenes de microscopía de fuerza atómica (AFM) se obtuvieron utilizando un microscopio Nanoscope V (Veeco) en modo “*tapping*”. Los espectros Raman de los GQDs fueron registrados en un sustrato SERS con el fin de mejorar la señal Raman; el sustrato SERS se preparó mediante el depósito de una solución de AuNPs@PVP sobre una lámina de vidrio. Luego, se depositaron 20

μL de dispersiones de GQDs de 1 mg/ml para realizar la medición. Se utilizó un espectrómetro Raman Horiba Jobin–Yvon LABRAM HR800 acoplado a un microscopio óptico con un láser de He-Ne (632.8 nm). Las muestras se investigaron en varias zonas aleatorias para corroborar la homogeneidad de la distribución del material en el soporte, utilizando un objetivo de 100x (NA 0.9), con una adquisición de 5 s y 5 s de promedio de espectros, en el rango de 1000 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} . Se midieron los Grafenos en Espumas de Níquel en el mismo montaje óptico utilizando un láser de 532 nm, un objetivo de 100x (NA 0.9), con una adquisición de 5 s y 5 s de promedio de espectros, en el rango de 100 cm^{-1} a 3500 cm^{-1} .

5.4. Resultados y Discusión

5.4.1. Caracterización de los GQDs Sintetizados Electroquímicamente

La Figura 5.1 A muestra la evolución de la absorbancia UV-Vis medida en diferentes momentos durante y después de la síntesis, como se indica. En la etapa inicial, el espectro exhibe una sola banda de absorbancia ubicada en $\sim 200\text{-}208\text{ nm}$, atribuida a grupos C-C del solvente. Durante los primeros 60 minutos de síntesis, se observó una banda prominente en $\sim 276\text{ nm}$ junto con un pequeño hombro en $\sim 225\text{ nm}$. A medida que la síntesis continúa de 1 a 6 horas, el pico en 276 nm se ensancha y el espectro parece montarse por encima de 320 nm . La banda en 276 nm se ha observado en esa posición exacta para estructuras de carbono obtenidas a partir de recorte electroquímico de GO y síntesis hidrotermal, y se ha asignado a transiciones π a π^* .^{130,131} Antes de las 48 horas después de la síntesis, se observaron algunos cambios, incluido el cambio de color de la dispersión de amarillo a naranja (no mostrado), el ensanchamiento de la banda en 276 nm y la aparición de una nueva banda en 245 nm . A las 48 horas después de la síntesis, la dispersión se volvió rojiza, todo el espectro se aplanó y montó, y la banda en $\sim 331\text{ nm}$ se ensanchó y se desplazó hacia $\sim 366\text{ nm}$. Las bandas observadas en ~ 331 y $\sim 366\text{ nm}$ pueden

atribuirse a la transición electrónica $n-\pi^*$ correspondiente a grupos carbonilos. La Figura 5.1 B muestra los espectros de emisión medidos a las 48 horas después de la síntesis de GQDs después de barrer la longitud de onda de excitación de 205 a 390 nm, como se indica. Hay tres bandas distintas de emisión en ~ 345 , ~ 400 y ~ 500 nm asignadas a dominios $C=C$ sp^2 (primeras 2 bandas) y grupos funcionales (es decir, $-COOH$) para la última banda. Las bandas ubicadas entre 340-400 nm emiten debido al confinamiento cuántico de dominios sp^2 dentro del núcleo carbogénico.¹⁴⁶ A medida que la longitud de onda de excitación aumenta por encima de 360 nm, la intensidad de emisión aumenta para los modos asociados con grupos funcionales ubicados en los bordes o defectos de nanoestructuras de carbono.¹⁴⁷

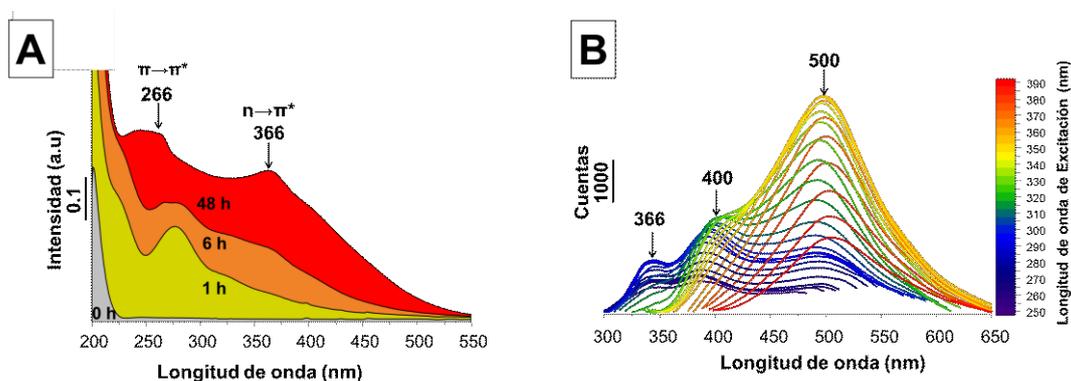


Figura 5. 1. Las espectroscopias UV-vis muestran la evolución temporal durante y después de la electro-síntesis, medida en los tiempos indicados (A). Espectros de emisión de fluorescencia para GQDs medidos 48 horas después de la síntesis (B).

La emisión de fluorescencia en nanoestructuras de carbono puede dividirse en dos procesos principales descritos como emisión intrínseca y extrínseca, correspondiente a los enlaces $C=C$ dentro del núcleo carbogénico y a grupos funcionales ubicados en estados de borde/superficie, respectivamente.¹⁴⁸ Por lo tanto, la principal contribución a los espectros de emisión corresponde a la emisión extrínseca asociada con grupos funcionales unidos a dominios π conjugados sp^2 dentro del núcleo carbogénico. El origen de la emisión extrínseca se ha determinado experimentalmente desactivando (es decir, pH

ácido) grupos que contienen oxígeno en el borde/superficie de las estructuras de carbono.¹⁴⁸

La Figura 5.2 A muestra imágenes de HRTEM que revelan principalmente GQDs redondeados con un tamaño promedio de 7.6 ± 1.5 nm, como se indica en el histograma (Fig. 5.2. C). Realizamos estadísticas y encontramos una población menor de ~ 3.0 nm de diámetro, además de los GQDs de ~ 8.0 nm. Cabe señalar que, dado que hay dos fuentes de carbono, dos procesos electroquímicos pueden ocurrir simultáneamente en el ánodo de la siguiente manera: una electrooxidación de pequeñas moléculas como el etanol y una electrooxidación en la vasta superficie conductora de grafeno. Por lo tanto, creemos que estas nanoestructuras de carbono pequeñas provienen de la electrooxidación de etanol que ocurre en la superficie del grafeno y/o defectos (Ni desnudo), como determinó recientemente nuestro grupo.⁴⁶ En la Figura 5.2 B, hay una imagen HRTEM ampliada de un solo GQD de ~ 8.0 nm, que indica una distancia interplanar de átomos de 0.21 nm que coincide perfectamente con el espaciado de la red hexagonal (100) presente en la estructura del grafeno.¹⁴⁹

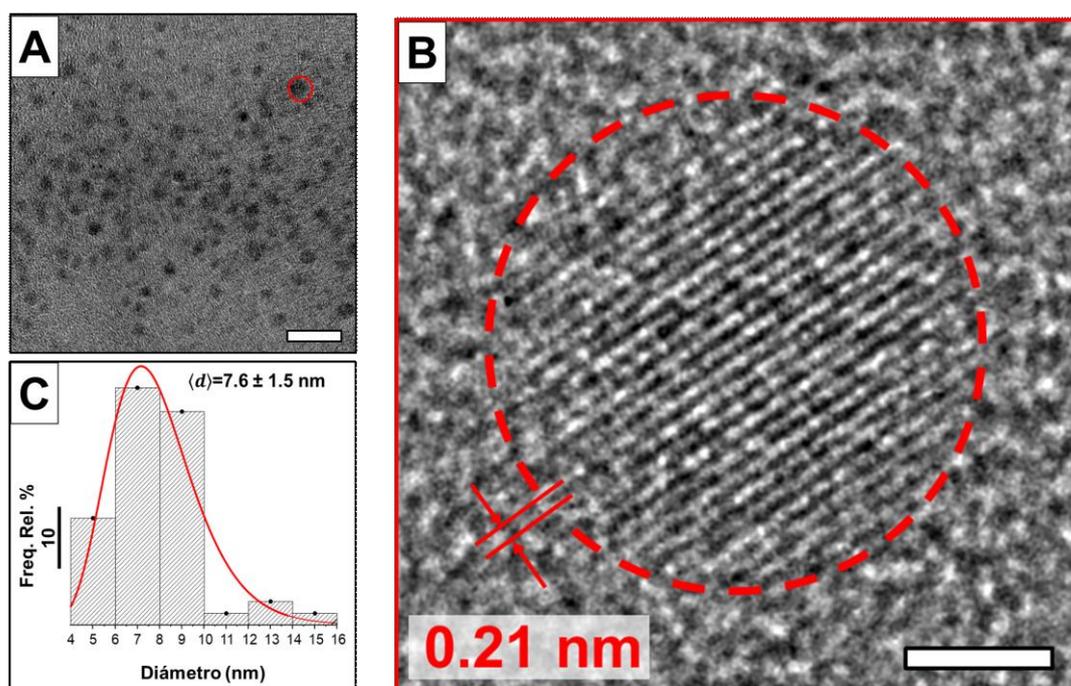


Figura 5. 2. (A) Imagen de alta resolución (HRTEM) sobre una población de GQDs (A), a su derecha (B) se provee un acercamiento que muestra la imagen HRTEM de un único GQD. (C) Histograma que describe la población de tamaños superior a 5 nm. La barra de escala en las figuras A y B representa 10 y 2 nm, respectivamente.

5.4.2. Nanoestructuras Cúbicas de Carbono

Además de la población descrita en la sección anterior, también se encontraron estructuras más complejas que necesitan una discusión adicional (vide infra). La Figura 5.3 A-C (panel superior) muestra imágenes de HRTEM de las estructuras aparentemente cúbicas encontradas dentro de los GQDs sintetizados. La correspondiente FFT se realiza en cada nanopartícula como se muestra en el panel inferior. La Figura 5.3 D y E ilustra una vista superior de las celdas unitarias de HCP (empaquetado cerrado hexagonal) y FCC (centrado en la cara cúbica) como para cada configuración de átomos; respectivamente. Dentro de nuestro producto se encontraron algunas estructuras cúbicas y estos tipos de nanopartículas tenían patrones de difracción diferentes. Esto se ha observado en otras síntesis electroquímicas y solvotérmicas de nanoestructuras de carbono, sin embargo, la mayoría de las veces se ha pasado por alto una descripción detallada del producto.¹⁵⁰

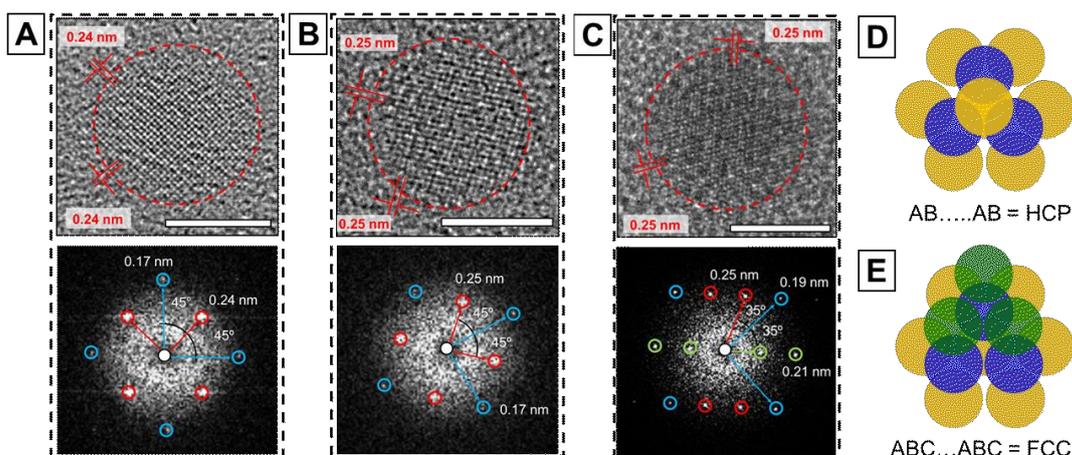


Figura 5. 3. Imágenes HRTEM (arriba) y FFT (abajo) de GQDs de Pocas Capas (A, B, C). Vista superior del apilamiento HCP y FCC respectivamente (C, F). Esferas amarillas, azules y verdes representan átomos en capas de tipos A, B, C respectivamente. La barra de escala representa 5 nm.

Estos tipos de estructuras pueden incluir NaOH, Na₂O, Cu, CuO, Ni o NiO generados a partir de la electrosíntesis realizada en este trabajo. Sin embargo, el análisis de XPS en la Figura 5.4 (y la Tabla 5.1) no mostró rastros de Cu, Ni, CuO o NiO en la muestra analizada, según el análisis de XPS, antes de la caracterización HRTEM.

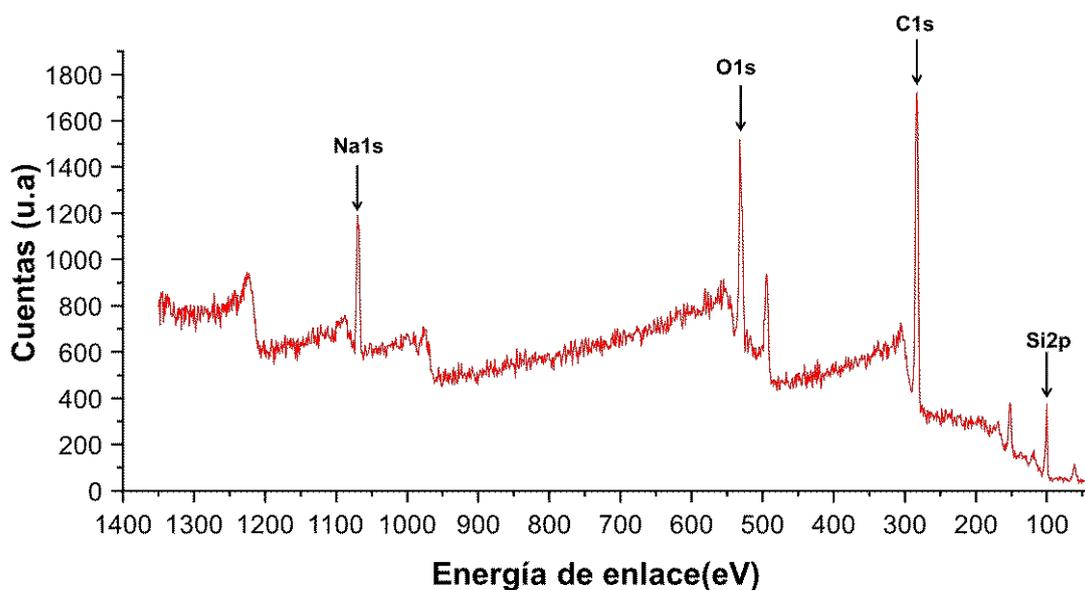


Figura 5. 4. Análisis XPS para GQDs. La Tabla 5.1 muestra la identificación de elementos proporcionando el nombre, el ancho a media altura (FWHM), el área del pico y el porcentaje atómico.

Tabla 5. 1. Identificación de elementos de los experimentos de XPS.

Nombre	Pico (eV)	FHWM (eV)	Área (CPS*eV)	%Atómico
C1s	285.55	4.66	129487.84	64.25
O1s	533.70	5.92	96033.76	19.72
Si2p	102.83	2.78	19495.26	9.63
Na1s	1071.93	4.88	62943.59	6.39

Además, la simulación de difracción de electrones, representada en la Figura 5.5 y la Tabla 5.2, para cada cristal cubico no coincidió con nuestros resultados experimentales de los metales y óxidos de metales mencionados anteriormente.

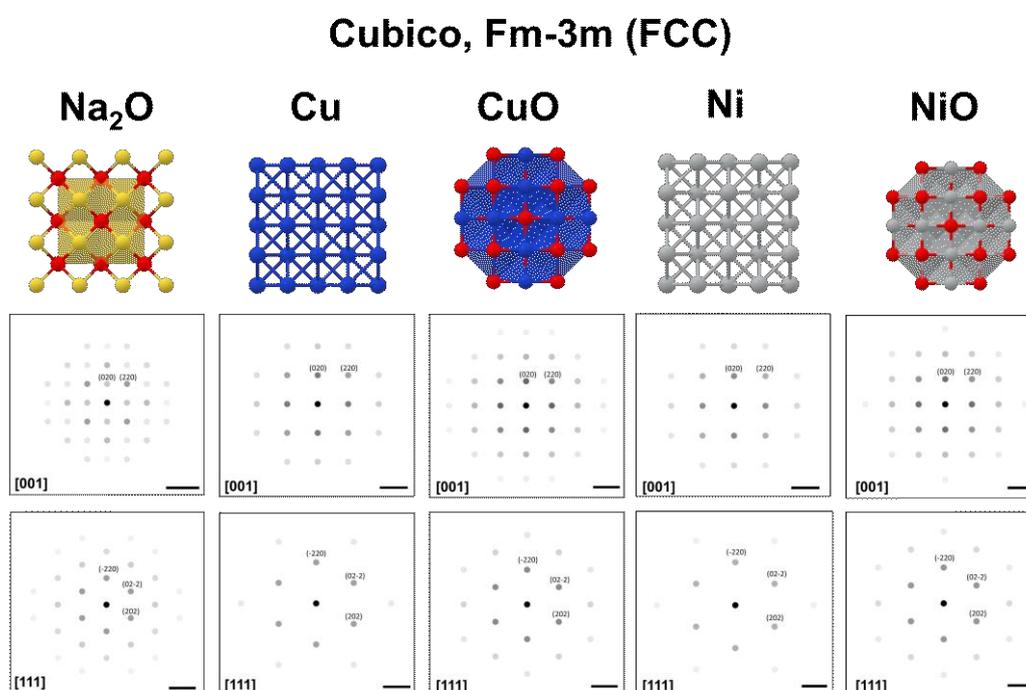


Figura 5. 5. Simulación de difracción de electrones para Na₂O, Cu, CuO, Ni y NiO. La Tabla 5.2 muestra los planos hkl simulados de difracción de electrones. La barra de escala corresponde a 5 Å⁻¹.

Tabla 5. 2. Espacios recíprocos y difracciones para distintos cristales simulados.

Na₂O (Å)	Cu (Å)	CuO (Å)	Ni (Å)	NiO (Å)	(h,k,l)
3.167	2.065	2.444	2.06	2.417	111
2.742	1.789	2.117	1.738	2.093	200
1.939	1.265	1.497	1.229	1.48	220

Estos tipos de nanoestructuras cúbicas no aparecieron en los experimentos de control (vide infra) ni en síntesis electroquímicas informadas anteriormente realizadas por nuestro grupo bajo condiciones casi idénticas en electrodos de espuma de Ni desnudo. Este hecho confirma la existencia de GQDs de pocas capas con posibles fallas de apilamiento de capas provenientes de ánodos CVD recubiertos de grafeno. Realizamos experimentos de control utilizando grafito (en lugar de grafeno) sumergido en etanol bajo las mismas condiciones de voltaje y tiempo, pero no produjo ninguna de las nanoestructuras mencionadas anteriormente. Recientemente se ha informado sobre algunas nuevas formas de carbono denominadas grafeno transformado (RH6-II) que exhiben simetría cúbica característica.^{151,152} Aunque este tipo de estructura de carbono exhibió reflexiones a 3.5 Å (110), 2.32 Å (101), 2.02 Å (300), 1.93 Å (20-1), 1.75 Å (220) y 1.69 Å (211),¹⁵³ no coinciden con las difracciones observadas en nuestro sistema.

El grafeno también puede evolucionar hacia formas complejas de nanoestructuras de carbono, durante el proceso de CVD, que puede incluir diferentes estructuras cúbicas similares al diamante, como se informó recientemente por Tanigaki y colaboradores.¹⁵⁴ Hasta ahora, descartamos la posibilidad de que sean algunas de esas estructuras.

Nuestra hipótesis es que los GQDs observados están compuestos por una estructura de grafeno de pocas capas apiladas en un orden de apilamiento ABC... ABC. Esta configuración es una modificación de la estructura hexagonal AB... AB por un defecto de apilamiento. Esta hipótesis se basa en el hecho de que los patrones de difracción de electrones dependen del tipo de apilamiento, el número de capas y la dirección del haz entrante. Para el grafeno de una sola capa, los átomos de carbono se ensamblan en una red hexagonal, adoptando una configuración electrónica diferente a la de los átomos de carbono aislados. La distribución electrónica implica la promoción de uno de los electrones $2s$ a un estado $2p$, lo que lleva a la formación de sitios sp^2 en el

plano xy , con el cuarto electrón restante en un estado $2pz$ inicialmente desacoplado del plano xy ; mostrando una red simple hexagonal con planos de difracción separados por 0.21 nm en el espacio directo. Cuando se apilan múltiples capas, el entorno electrónico cambia. En el caso del grafeno de dos capas, puede adoptar dos configuraciones de apilamiento posibles, incluidas AB (hexagonal, $p63/mmc$ #194, $a = b = 2.46 \text{ \AA}$, $c = 6.70 \text{ \AA}$, $\alpha = 60^\circ$, $\beta = 120^\circ$) y AA' (ortorrómbico, $Fmmm$ #69, $a = 2.46 \text{ \AA}$, $b = 4.26 \text{ \AA}$, $c = 6.88 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$). El apilamiento de dos capas de grafeno una sobre otra produce una superposición efectiva de los orbitales $2pz$ en los sitios α (β). Como resultado, los orbitales $2pz$ de los sitios α (β) sin superposición tienen una energía más baja que los superpuestos. Las imágenes de HRTEM de estas nanoestructuras aparecen como una red hexagonal de 0.24 nm como parámetro de red,¹⁵⁵ cómo se observa en una red hexagonal de grafeno bajo mediciones STM.¹⁵⁶ El grafeno tricapa puede adoptar una simetría romboédrica (apilada ABA) o una simetría triangular (apilada ABC). El grafeno de pocas capas se puede apilar en diferentes configuraciones, siendo la secuencia AB... AB dentro de una estructura HCP (empaquetamiento hexagonal compacto) y ABC... ABC dentro de una estructura FCC (cúbica centrada en las caras).¹⁵⁷

En conclusión, las estructuras de carbono multicapa con aparente simetría cúbica podrían asociarse con esta configuración de empaquetamiento (ABCABC...ABC), que forma una red cúbica de caras centradas (FCC) con las capas siendo normales a la dirección $[1,1,1]$. El estudio reciente de Guerrero-Avilés et al.¹⁵⁸ demostró que la diferencia de energía entre el grafeno apilado en AB y en ABC es inferior a 10 meV/nm^2 . Notablemente, este margen estrecho sugiere que lograr una configuración de apilamiento sobre otra puede ser influenciado mediante la introducción de una deformación del sustrato. Este descubrimiento desafía suposiciones previas, indicando que incluso pequeños ajustes en la configuración experimental pueden favorecer estas

configuraciones de apilamiento menos comunes en lugar del apilamiento AB más prevalente, lo que resulta en una mayor prevalencia de configuraciones tipo ABC.^{159,160} La curvatura del sustrato está intrincadamente integrada en la topología de la espuma de níquel utilizada en la síntesis CVD, lo que potencialmente explica la elevada ocurrencia de grafeno apilado en ABC debido a fallas en el apilamiento.

Para terminar de confirmar la presencia de grafeno de pocas capas (FLG) dentro de las nanoestructuras del ánodo, realizamos SEM, XRD y Raman a los mismos. La Figura 5.6 A, B muestra imágenes de SEM antes y después de que el grafeno CVD creció en la plataforma de Ni, respectivamente, indicando cambios notables en la superficie de la espuma. La Figura 5.6 C muestra difractogramas de XRD de grafeno crecido en espuma de Ni con dos picos prominentes a 44.5° y 51.8° asociados con los planos (111) y (200) de Ni, respectivamente, correspondientes a una estructura FCC. También hay un pequeño pico G (evidenciado como una figura insertada) a 26.6° asociado con el plano (002) y una separación interplanar de 0.34 nm de grafeno. El XRD para los GQDs (negro) y NaOH (rojo) se muestra en la Figura 5.7. Para los GQDs se observan dos picos a 26.1° y 23.4° , correspondientes a espaciados interplanar de 0.34 nm y 0.38 nm respectivamente. Esto está en acuerdo con los espaciados d para el grafeno y el óxido de grafeno reducido, respectivamente.¹⁶¹

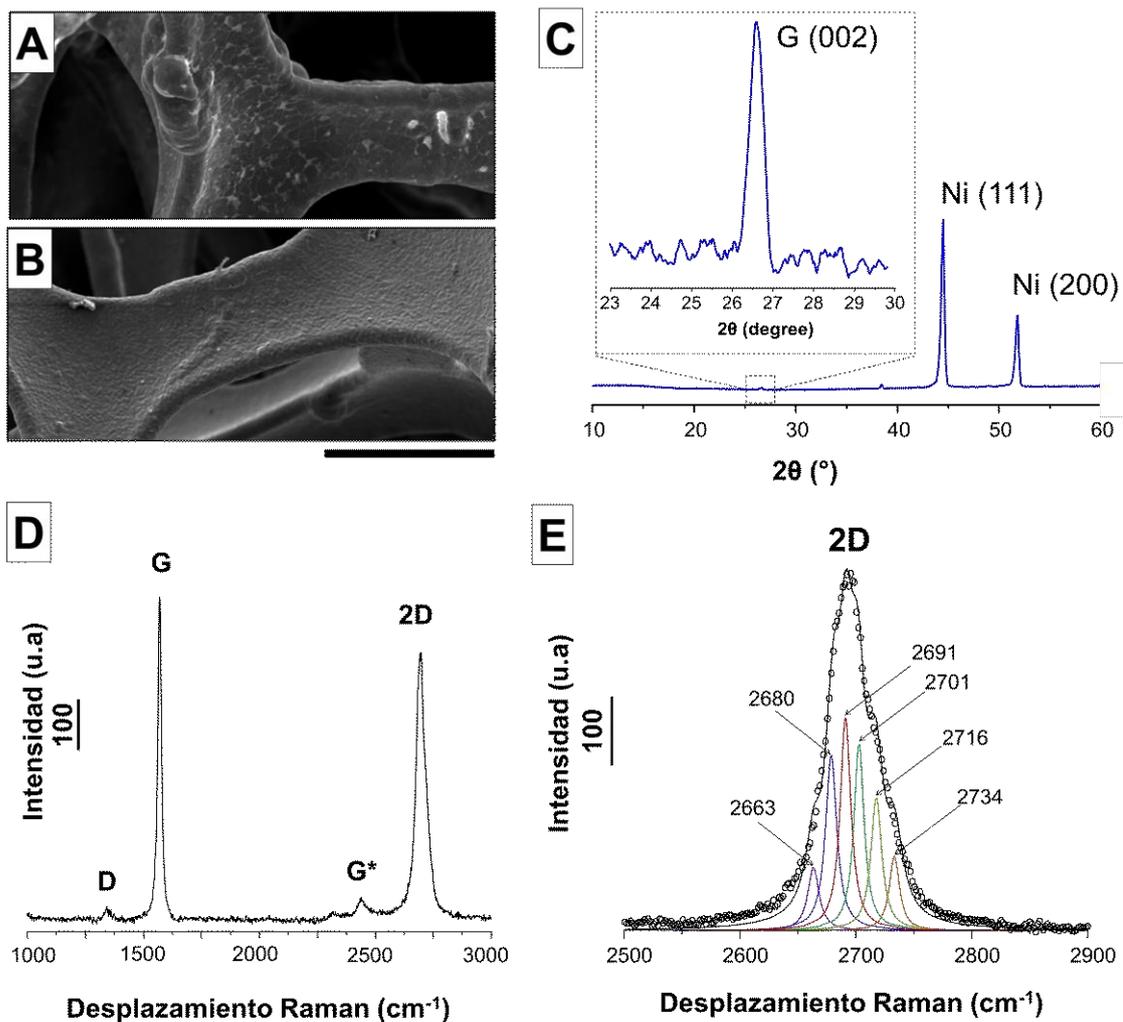


Figura 5. 6. Imágenes SEM de espumas de G/Ni (A) y Ni (B), la barra de escala representa 100 μm . Patrón de difracción de rayos X (XRD) del grafeno crecido sobre espuma de Ni (C), el recuadro muestra una ampliación sobre el pico 002 del grafeno. (D) Espectros Raman de las espumas de grafeno/níquel utilizadas como electrodo de trabajo en la síntesis de GQDs. (D) Deconvolución del pico 2D.

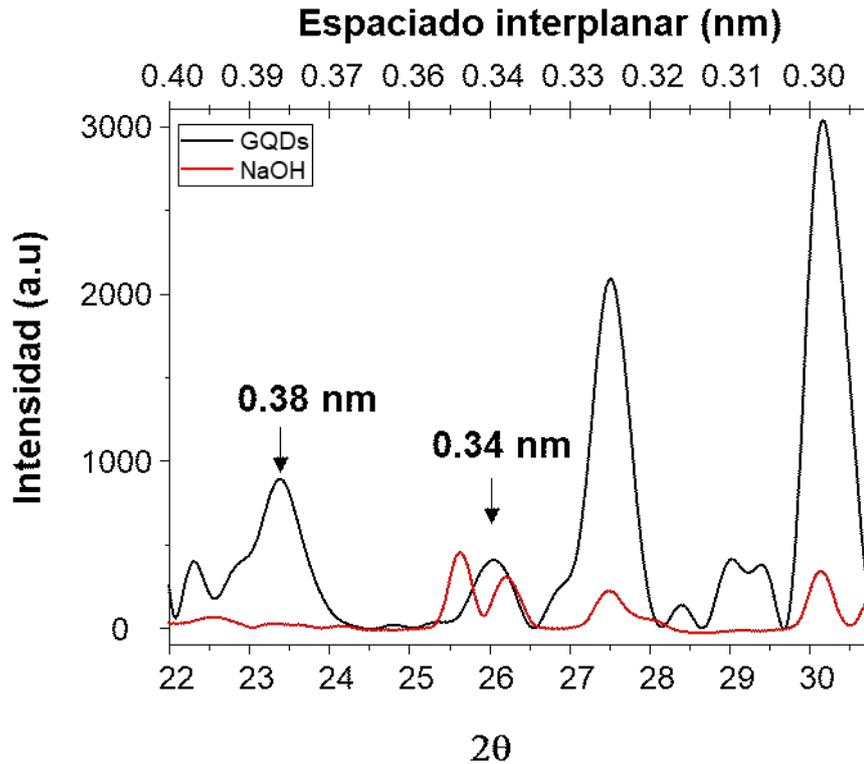


Figura 5. 7. Espectros de difracción de rayos X (XRD) para GQDs (negro) y NaOH (rojo).

La figura 5.6 D proporciona información adicional exhibiendo la presencia de las bandas D, G, G* y 2D en ~ 1340 , ~ 1570 , ~ 2440 , ~ 2690 cm^{-1} , respectivamente. La relación de intensidad entre el pico G y 2D ($I_{2D/G}$), el ancho completo a la mitad del máximo del pico 2D (FWHM_{2D}) y la deconvolución de la banda 2D actúan como huellas dactilares para el número de capas y la calidad general del grafeno. Por ejemplo, la Figura 5.6 E muestra la deconvolución de 6 picos a ~ 2663 , ~ 2680 , ~ 2691 , ~ 2701 , ~ 2716 , ~ 2734 cm^{-1} incluidos dentro de la banda 2D. Esto indica claramente una estructura multicapa de al menos 2-3 capas de grafeno. Además, el grafeno crecido en Ni exhibió un $I_{2D/G}$ de 0.83 y un FWHM_{2D} de 61 cm^{-1} , características de grafeno de pocas capas (FLG).¹⁶²

El valor calculado de $I_{D/G}$ muestra un valor de 0.033, lo que indica baja cantidad de defectos y una cristalinidad general de la estructura.¹⁶³ La espectroscopia Raman sobre el producto obtenido se muestra en la Figura 5.8, donde se observa un valor de $I_{D/G}$ de 2, consistente con un tamaño de cristalito de 2-7 nm.¹⁶³ Se realizó una deconvolución de picos en cuatro picos D*, D, D'' y G, ubicados en 1150 cm^{-1} , 1335 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} y 1595 cm^{-1} respectivamente. No se encontró el sobretono normalmente presente a 1620 cm^{-1} para D'. La deconvolución del pico D en diferentes modos está asociada con defectos en el plano basal de la estructura, comúnmente encontrados en los espectros Raman del óxido de grafeno (GO).^{161,164} No se encontraron tales picos en el grafeno prístino, ya que estas señales están asociadas con un alto grado de oxidación que es necesario para particionar la estructura de grafeno en la oxidación electroquímica. Es esperable encontrar FLG crecido en Ni ya que los átomos de carbono segregan y acumulan en la superficie de Ni durante el paso de enfriamiento al final de la síntesis de CVD.¹⁶⁵ Esto también es consistente con el trabajo de Messina et al., donde se realizaron estadísticas de Raman

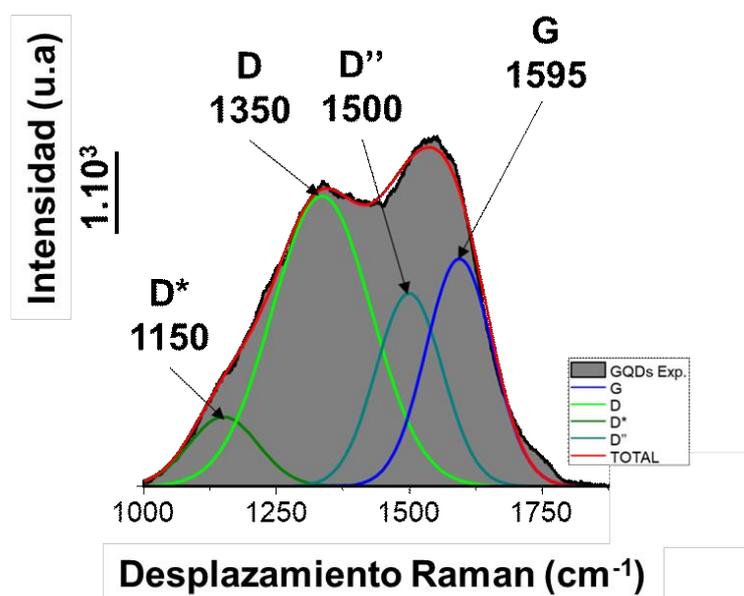


Figura 5. 8. Espectro Raman para GQDs.

para demostrar que el grafeno en Ni generalmente se convierte en FLG en una mezcla de configuraciones de apilamiento AB y rotadas.¹⁴²

La Figura 5.9 muestra secciones transversales de AFM de alturas de GQDs que van desde ~ 0.4 hasta 2.1 nm y una altura promedio de ~ 0.78 nm, lo que indica el apilamiento de 2 a 6 capas. Curiosamente, todas las secciones transversales analizadas resultaron ser múltiplos de 0.34 nm, confirmando que el precursor de carbono era efectivamente grafeno. La relación entre la altura, obtenida a partir de AFM, y la dimensión lateral, medida por HRTEM, sugiere una nanoestructura de grafeno en forma de disco.

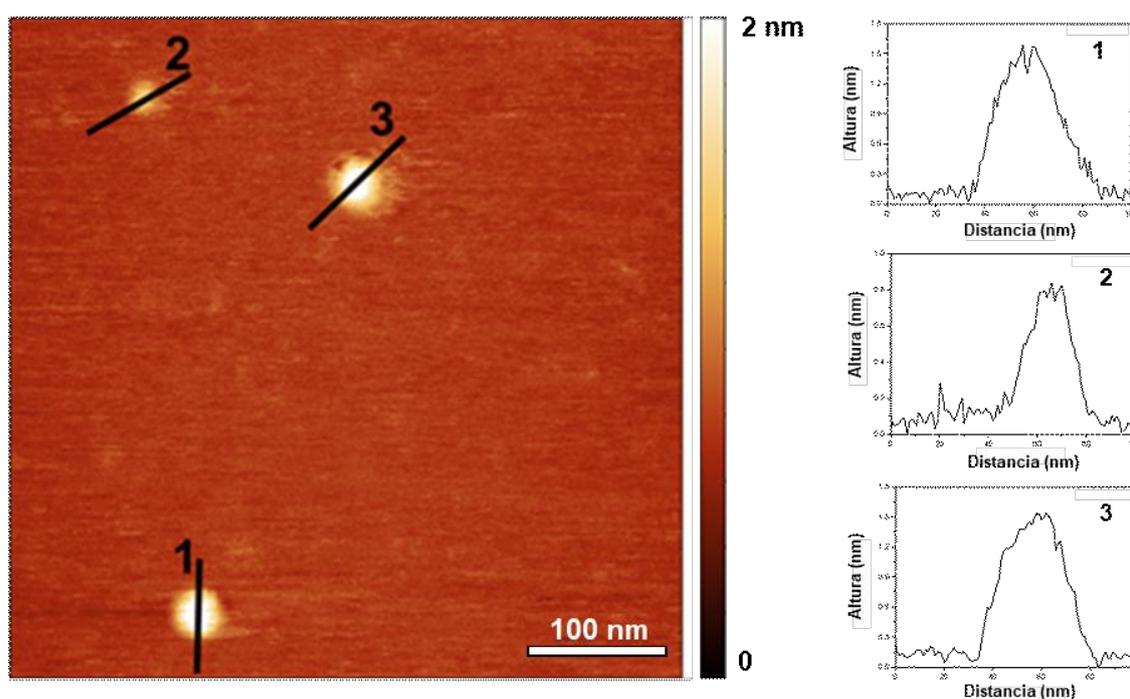


Figura 5. 9. Imágenes de AFM y perfiles de GQDs de bicapa y multicapa.

5.4.3. Entorno Químico de los GQDs

La Figura 5.10 compara los espectros XPS deconvolucionados entre el recubrimiento de grafeno en la espuma de Ni antes de la electrosíntesis (A y B) y los GQDs resultantes (C y D). La Figura 5.10 A y B muestran los espectros XPS de C 1s y

O 1s medidos para el grafeno en Ni utilizado como electrodo de trabajo. Para C 1s, muestra una banda prominente a 284.0 eV, característica de la hibridación de carbono sp^2 . Una banda menor a 284.8 eV se asigna al carbono en una hibridación sp^3 , lo cual es consistente con dos picos relativamente pequeños en ~ 285.7 y ~ 288.0 eV asignados a C-O y C=O, respectivamente. Para los espectros XPS de O 1s en la Figura 4.10 B, se registraron dos señales a 531.3 y 532.7 asignadas a los grupos C-O y C=O. A diferencia del grafeno en Ni, el C 1s para los GQDs, mostrado en la Figura 4C, revela dos bandas prominentes a 284.0 y 285.0 eV asignadas a los enlaces C=C, característicos de las hibridaciones sp^2 y sp^3 , respectivamente. Hay otra banda intensa registrada en ~ 287.0 eV asignada a grupos epóxido (C-O-C). Además, hay dos picos relativamente más pequeños en ~ 286.0 y ~ 289.0 eV asociados con C-O y C=O, respectivamente. La Figura 5.10 D muestra los espectros deconvolucionados de O 1s dominados por grupos COOH, C-O-C y C=O, evolucionados a 531.0, 533.0 y 534.5 eV. Un pico menor visto a 536 eV se asigna a Na Auger, que puede corresponder a subproductos de la síntesis.⁵¹ El análisis de XPS confirma que el grafeno sobre Ni está compuesto principalmente por una estructura de carbono sp^2 poblada principalmente por enlaces C=C sp^2 , excepto en áreas defectuosas que pueden haber sido oxidadas después del crecimiento por CVD. Tras la abrasión electroquímica, la estructura del grafeno se oxida y se divide en dominios más pequeños en el rango entre 3-8 nm de diámetro. Comparando la Figura 5.10 A y B con C y D, podemos discernir una notable diferencia en la distribución de grupos funcionales.

Los GQDs exhiben grupos predominantes de C-O-C y COOH debido a la electrooxidación del etanol. Estos grupos funcionales específicos desempeñan un papel significativo al permitir que los GQDs se dispersen efectivamente tanto en soluciones etanólicas como acuosas. Experimentos de control confirmaron más tarde (vide infra) que la exfoliación electroquímica del grafeno realizada en agua nanopura llevó a la

precipitación del producto, lo que indica una pobre dispersión en solventes polares. La Figura 5.10 E muestra los espectros ATR-IR para los GQDs con bandas ubicadas en $\sim 1075/846$, ~ 1429 , ~ 1570 , 1700 , $2920-2850$ y ~ 3300 cm^{-1} correspondientes a estiramientos C-O-H / estiramientos de epoxi C-O-C, C-H, C=C, C=O, estiramientos C-H de sp^2/sp^3 y grupos -OH; respectivamente. Si se compara con los puntos cuánticos de carbono (CQDs) obtenidos de una espuma de Ni desnuda (es decir, sin recubrimiento de grafeno; Figura 4.9), observamos que la intensidad de las bandas a 1570 y 1427 cm^{-1} asignadas a C=C y -C-O; se invierten para ambas nanoestructuras de carbono. Wang et al. observaron que a medida que el GO se reduce sistemáticamente a rGO, la intensidad de las bandas que contienen oxígeno disminuye, excepto por la banda anterior a 1570 cm^{-1} asociada con la restauración del sistema π (vibraciones C=C) en el grafeno.¹⁶⁶ El mismo grupo confirmó aún más sus resultados con RMN de ^{13}C en estado sólido, que mostró la predominancia de dominios sp^2 grafiticos al reducir completamente el GO.

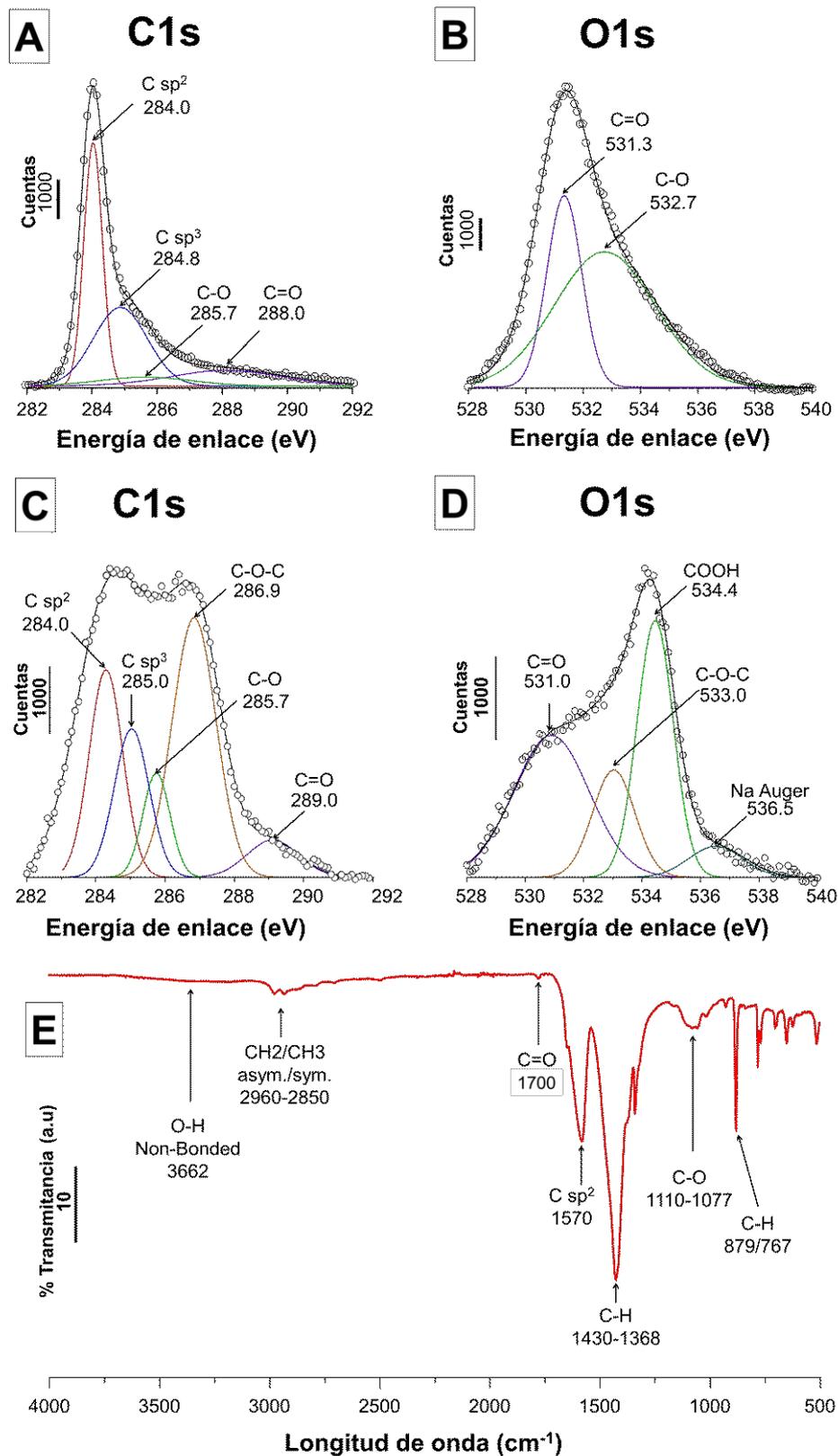


Figura 5. 10. (A) Espectros XPS deconvolucionados de C 1s para espumas de G/Ni. (B) Espectros XPS deconvolucionados de O 1s para espumas de G/Ni. (C) Espectros XPS deconvolucionados de C 1s para GQDs. (D) Espectros XPS deconvolucionados de O 1s para GQDs. (E) ATR-FTIR de GQDs.

5.4.4. Experimento de Control #1 (CN1): El Rol del Electrodo de Trabajo

En este control, la espuma de grafeno tridimensional fue reemplazada por una barra de grafito para estudiar el rol del electrodo de trabajo. La Figura 5.11 corresponde a imágenes HRTEM para el experimento de control #1 denominado aquí CN1, este es realizado utilizando una barra de grafito en lugar de la espuma de grafeno, pero manteniendo los demás parámetros en iguales condiciones. La Figura 5.11 A muestra una imagen HRTEM con baja magnificación de la grilla cubierta de manera no homogénea, pueden observarse estructuras de carbono aglomeradas. La Figura 5.11 B muestra en mayor detalle las características de la muestra, se observan estructuras en forma de nubes o islas con bordes dendríticos. Entre estas nanoislas, hay una gran cantidad de estructuras de carbono diferentes para el análisis. La Figura 5.11 D muestra la FFT correspondiente a la Figura 5.11 B, mostrando la simetría hexagonal y la cristalinidad de estas estructuras gráficas observadas. La Figura 5.11 D muestra una imagen HRTEM del área entre las nanoislas con una alta concentración de nanopartículas de carbono cristalino, y su distribución de tamaños correspondiente se muestra como un *inset*. La Figura 5.11 (E, F) muestran la ROI correspondiente marcada en rojo y azul respectivamente. Se observan una distancia interplanar de 0.21 nm correspondientes al (10-10) del grafito. La Tabla 5.3 muestra los puntos de difracción observados, sus espaciados de red y los ángulos entre ellos. Los resultados indican la presencia de estructuras tipo gráfico relativamente grandes y aglomeradas que parecen estar compuestas por varias estructuras de carbono gráfico diferentes. El uso contraproducente de barras de grafito en lugar de grafeno CVD es evidente en términos de la calidad general y la homogeneidad del producto resultante. El uso de espuma de grafeno como precursor asegura la cristalinidad y el control general sobre la calidad del producto sin necesidad de técnicas de diálisis o cromatografía.

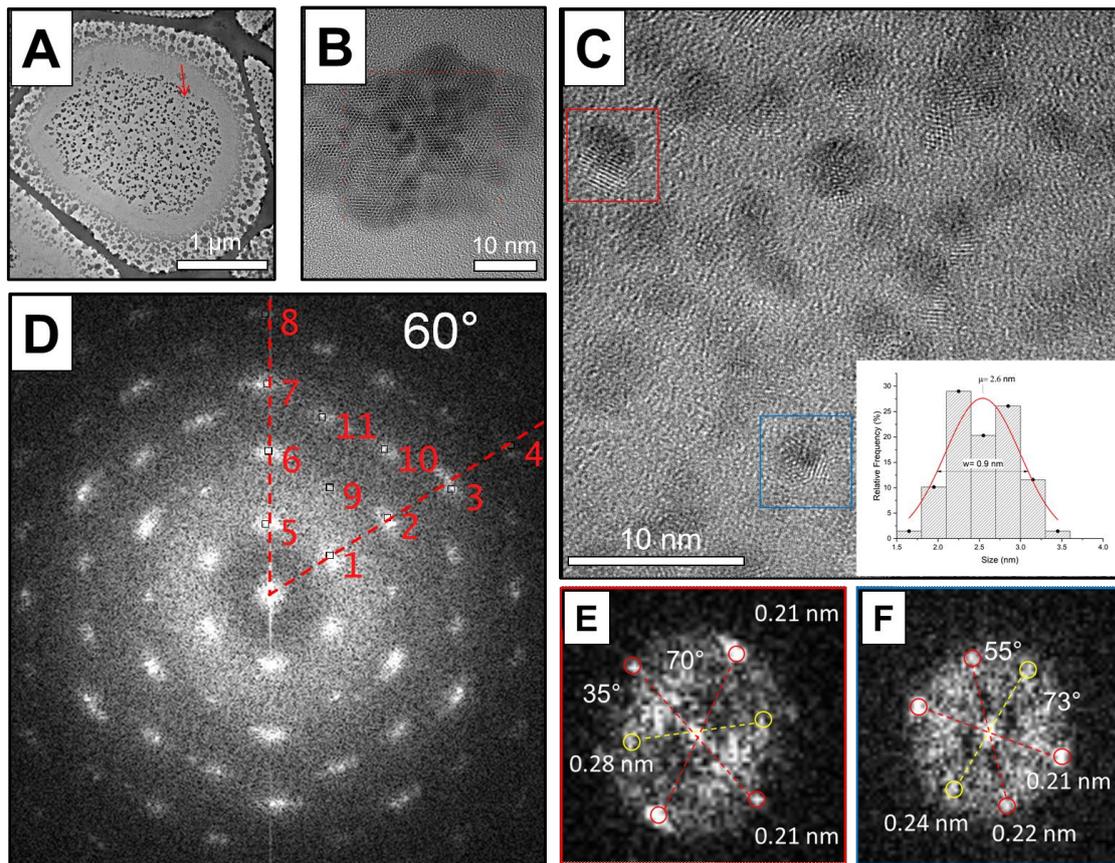


Figura 5. 11. (A) Imagen de encuesta HRTEM de Control 1 (CN1) mostrando la cobertura de la rejilla. (B) Aglomeración de nanopartículas en nanoislas. (C) Difracción sobre la región mostrada en B. (D) Imagen de HR-TEM de Control 1 (CN1), el recuadro muestra un histograma de la distribución de tamaños. FFT de la región de interés correspondiente marcada en rojo (E) y azul (F).

Tabla 5. 3. Distancia interplanar, posición recíproca y el ángulo correspondiente para todos los puntos de difracción mostrados en la Figura 5.11 D.

<i>Punto</i>	<i>Espaciado (nm)</i>	<i>Pos. Recíproca (1/nm)</i>	<i>Grados al punto 1</i>
1	0.59	1.69	0
2	0.29	3.36	0
3	0.19	5.05	0
4	0.15	6.80	0
5	0.56	1.69	60
6	0.29	3.46	60
7	0.19	5.10	60
8	0.15	6.80	60
9	0.34	2.94	30
10	0.21	4.45	20
11	0.21	4.45	40

5.4.5. Experimento de Control #2 (CN2): El Rol del Electrolito

Este experimento se llevó a cabo para evaluar el rol del EtOH y NaOH en la síntesis electroquímica. El primer experimento consistió en la electrosíntesis realizada en espuma de Ni recubierta de grafeno, pero, en esta ocasión, sumergida en agua ultrapura sin NaOH. Dado que no hay electrolito, el voltaje aplicado tuvo que aumentar de 30 a 100 V (durante 240 min) para intentar lograr una concentración considerable de producto que permitiera un análisis posterior. Observamos un precipitado negro que probablemente corresponde a material de grafeno hidrofóbico desprendido del ánodo. También reemplazamos el ánodo con una barra de grafito y observamos sorprendentemente una dispersión de color marrón que se utilizó posteriormente para un análisis más detallado. La Figura 5.12 A muestra una imagen típica de HRTEM tomada de la dispersión marrón, que muestra características de líneas entrelazadas que sugieren una estructura multicapa. La Figura 5.12 B muestra la FFT realizada en el punto marcado en rojo, indicando un espacio recíproco altamente cristalino. La Figura 5.12 C muestra la IFFT del espacio recíproco filtrado para este cristal. La Tabla 5.4 muestra los puntos de difracción indexados, sus espaciados de red y los ángulos entre ellos para CN2.

Curiosamente, encontramos estructuras de carbono tipo cúbicas que no coinciden exactamente con una estructura de diamante cúbicas. Los puntos de difracción de 0.19 nm y 0.29 nm también se encuentran en GQDs y CN1, confirmando su origen grafitico. El pico de difracción más cautivador está asociado con el punto de 0.25 nm, posicionado a un ángulo de 88.5 grados con respecto al difracción de 0.29 nm. Esta disposición muestra características casi cúbicas. Este patrón de difracción también se ha observado en los GQDs sintetizados, respaldando la hipótesis de que las características de la red cúbica pueden estar asociadas con sistemas de carbono multicapa. Dado que la única fuente de carbono proviene de la barra de grafito, concluimos que estas estructuras

cúbicas probablemente surgen debido a la exfoliación electroquímica del ánodo en conjunto con la carbonización producto de los altos potenciales aplicados.

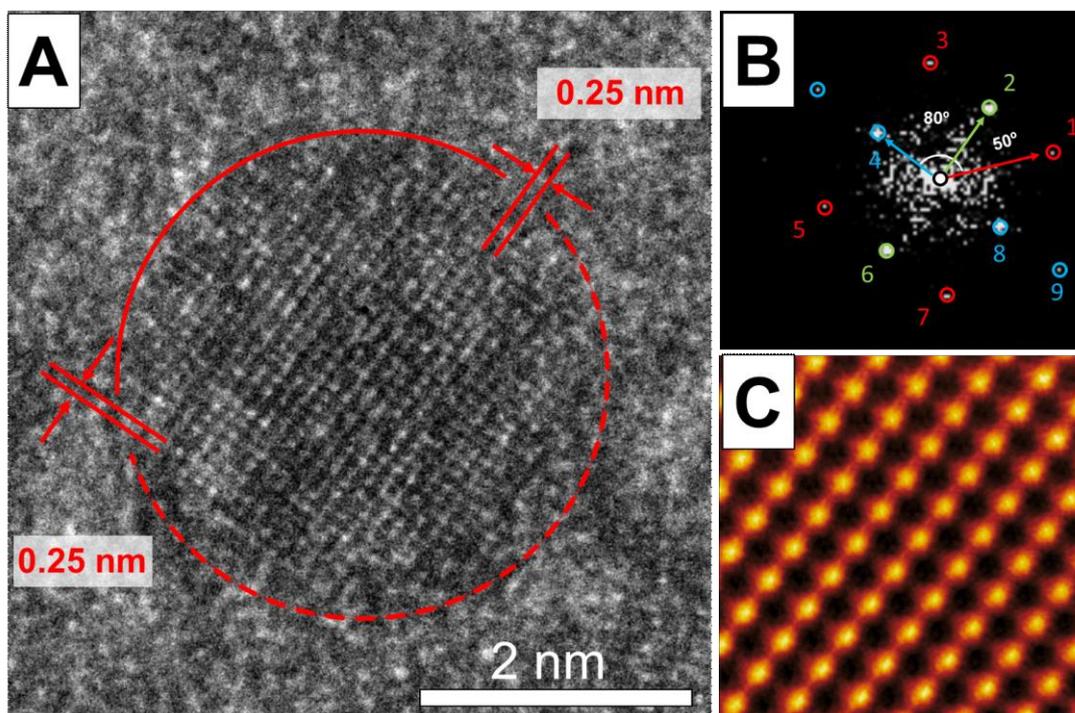


Figura 5. 12. Imagen HRTEM de CN2 (A) con la correspondiente FFT (B). La FFT inversa del espacio recíproco filtrado se muestra en C.

Tabla 5. 4. Distancia interplanar, posición recíproca y el ángulo correspondiente para todos los puntos de difracción mostrados en la Figura 5.12.

<i>Punto</i>	<i>Espaciado interplanar (nm)</i>	<i>Posición Recíproca (nm⁻¹)</i>	<i>Grados al punto 1</i>
1	0.19	5.242	0.0
2	0.25	3.942	40.3
3	0.19	5.183	80.4
4	0.29	3.353	130.4
5	0.19	5.165	179.0
6	0.25	3.948	138.5
7	0.19	5.252	98.6
8	0.29	3.424	50.0
9	0.12	7.855	19.5

La Figura 5.13 muestra nanopartículas de carbono amorfas(A), así como una estructura que podría ser producto de nanotubos de carbono de pared múltiple o estructuras huecas similares a las reportadas por He et al.¹⁶⁷ estas se encuentran como parte del producto general obtenido. Creemos que este tipo de nanoestructuras surgió debido a los grandes potenciales utilizados (100 V).

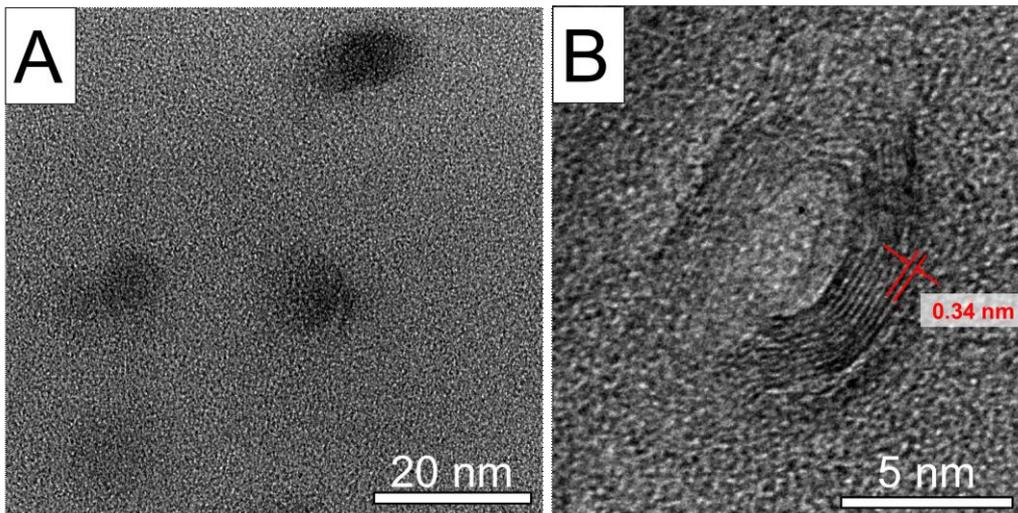


Figura 5. 13. Nanopartículas de carbono amorfo (A) y nanotubos de carbono de múltiples capas (B) obtenidos en el Control #2 (CN2).

5.4.6. Electrooxidación de etanol con espumas de G/Ni como electrodo de trabajo

Aquí mencionaremos algunos aspectos claves en la electrooxidación del etanol en medios alcalinos utilizando grafeno/espuma de níquel que no fueron mencionados en el **Capítulo IV**. El esquema experimental se detalla en la figura 5.14 A donde puede verse la utilización de espumas de G/Ni (Ni) utilizadas como electrodo de trabajo, mientras que la tensión de referencia se establece a través de un electrodo de Ag/AgCl, como contraelectrodo utilizamos un cable de platino. En la figura 5.14 B puede observarse las voltamperometrías cíclicas para cada uno de los sistemas bajo estudio, comparando la presencia o de EtOH como también la presencia o no de grafeno.

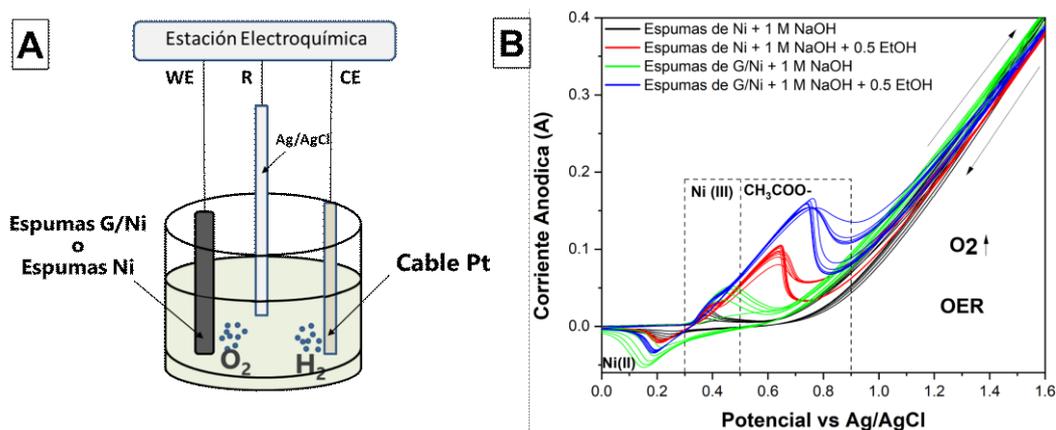


Figura 5. 14. (A) Esquema de 3 electrodos para evaluar la electrooxidación del etanol, compuesto por espumas de G/Ni (Ni) como ánodo, Pt como cátodo y un electrodo de referencia Ag/AgCl, en una solución acuosa de 1.0 M de NaOH y 0.5 M de EtOH. (B) Voltamperogramas cíclicos para cada uno de los casos de estudio.

El etanol puede ser electrooxidado a acetato en una ventana de 0.55-0.85 V con respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl en una espuma de G/Ni o Ni como electrodo de trabajo. La presencia de óxidos e hidróxidos de níquel es crítica para la electrooxidación del etanol porque estos óxidos participan en todas las reacciones redox. La incorporación de grafeno aumenta la cantidad de etanol oxidado como puede verse en la Figura 5.14 B, pero desplaza el sobrepotencial para la electrooxidación. Un análisis cualitativo indica que el grafeno mejora la electrooxidación del etanol y protege

parcialmente la espuma de Ni (de la oxidación), como lo demuestran los sobrepotenciales observados más altos; superado este potencial las corrientes que se observan son más altas con respecto a la espuma de níquel sin grafeno. Nuestra hipótesis es que en el intercambio de cargas entre el etanol y el sustrato de níquel el grafeno oficia de intermediario. Hemos observado que superadas los 10 a 20 ciclos de electrooxidación la espuma de grafeno comienza a sufrir daños estructurales y se producen desprendimientos (generando GQDs). Es posible que, en el intercambio de cargas al adsorberse las especies intermediarias de la oxidación del etanol, el grafeno se oxide, esto puede ocasionar la formación de defectos en el plano basal de la espuma de grafeno y la eventual ruptura de un enlace C-C.

Una vez que un átomo de carbono rompe su hibridación sp^2 produce un estrés en toda la estructura, el solo hecho de un enlace C-O cambia la hibridación de sp^2 a sp^3 modificando totalmente la configuración de mínima energía de esa porción de la estructura desde una distribución planar a una tetragonal. La formación de estos óxidos puede ser la razón de la exfoliación electroquímica de la espuma de grafeno en medios alcalinos y en presencia de etanol. Hemos comprobado que este proceso solo utilizando NaOH resulta en una exfoliación muy lenta para los potenciales utilizados, esto se explica por el rol de la electrooxidación de etanol en la formación de sitios C-O y el aporte de grupos funcionales que facilitan la dispersión de láminas de grafeno en la solución que de otra forma serían totalmente hidrofóbicos.

Cuando el grafeno está en el ánodo, los mecanismos descritos son probablemente exacerbados por el O_2 generado, lo que lleva a que los iones hidroxilo se intercalen entre las capas de grafeno a lo largo de direcciones aleatorias en la red de grafeno.¹⁶⁸ Estudios teóricos indican que los epóxidos son responsables de arrancar capas de grafeno convirtiendo el epóxido en grupos carbonilo y rompiendo efectivamente los enlaces C=C

en el proceso en los sitios defectuosos del grafeno.¹⁴¹ Por lo tanto, el mecanismo propuesto para la exfoliación electroquímica del grafeno depende de dos procesos principales que ocurren simultáneamente en el ánodo. Esto incluye la electrooxidación de etanol¹⁶⁹ y un proceso típico de exfoliación electroquímica.¹⁴¹

5.4.7. Productos Obtenidos en la Síntesis Electroquímica

La Figura 5.15 muestra un esquema de todos los productos obtenidos a partir de los diferentes dispositivos experimentales y condiciones utilizadas en este estudio, así como los resultados obtenidos de uno anterior.⁴⁶ Se muestra un dibujo que representa los diversos productos obtenidos. El panel superior representa el trabajo actual donde el producto obtenido se genera por la electrooxidación de etanol y la exfoliación electroquímica de espumas de grafeno, generando puntos cuánticos de grafeno cristalinos de 3.0 a 8.0 nm (GQDs). El panel inferior ilustra nanocarbones sintetizados por la electrooxidación de etanol en medios alcalinos utilizando una espuma de Ni desnuda como electrodo, produciendo puntos cuánticos de carbono cristalino ultra pequeños de 3.0 nm.⁴⁶ El panel izquierdo representa el control #1 (CN1) en el que el producto obtenido se genera por la electrooxidación dual de etanol y la exfoliación electroquímica de barras de grafito que producen estructuras de carbono multicapa. El panel derecho muestra CN2, donde el producto obtenido se genera por la exfoliación electroquímica de barras de grafito en agua ultrapura, lo que lleva a puntos cuánticos de carbono amorfos, estructuras de carbono multicapa y nanotubos de carbono de pared múltiple. Investigamos la influencia del electrodo de trabajo, el electrolito y las condiciones electroquímicas en la producción de diferentes tipos de nanoestructuras de carbono. La Tabla 5.1 muestra el resultado de las diferentes nanoestructuras de carbono producidas, incluidos GQDs, puntos cuánticos de carbono (CQDs), CN1 y CN2. Dado que la síntesis electroquímica se realiza en presencia de dos fuentes de carbono distintas (etanol y grafeno), es razonable

esperar que ocurran simultáneamente mecanismos “*top-down*” y “*bottom-up*” en los GQDs y los casos de control (CN1 y CN2). El proceso “*top-down*”, en medios alcalinos, tiene lugar a través de la oxidación de los enlaces C = C generalmente en sitios defectuosos dentro del plano basal del grafeno

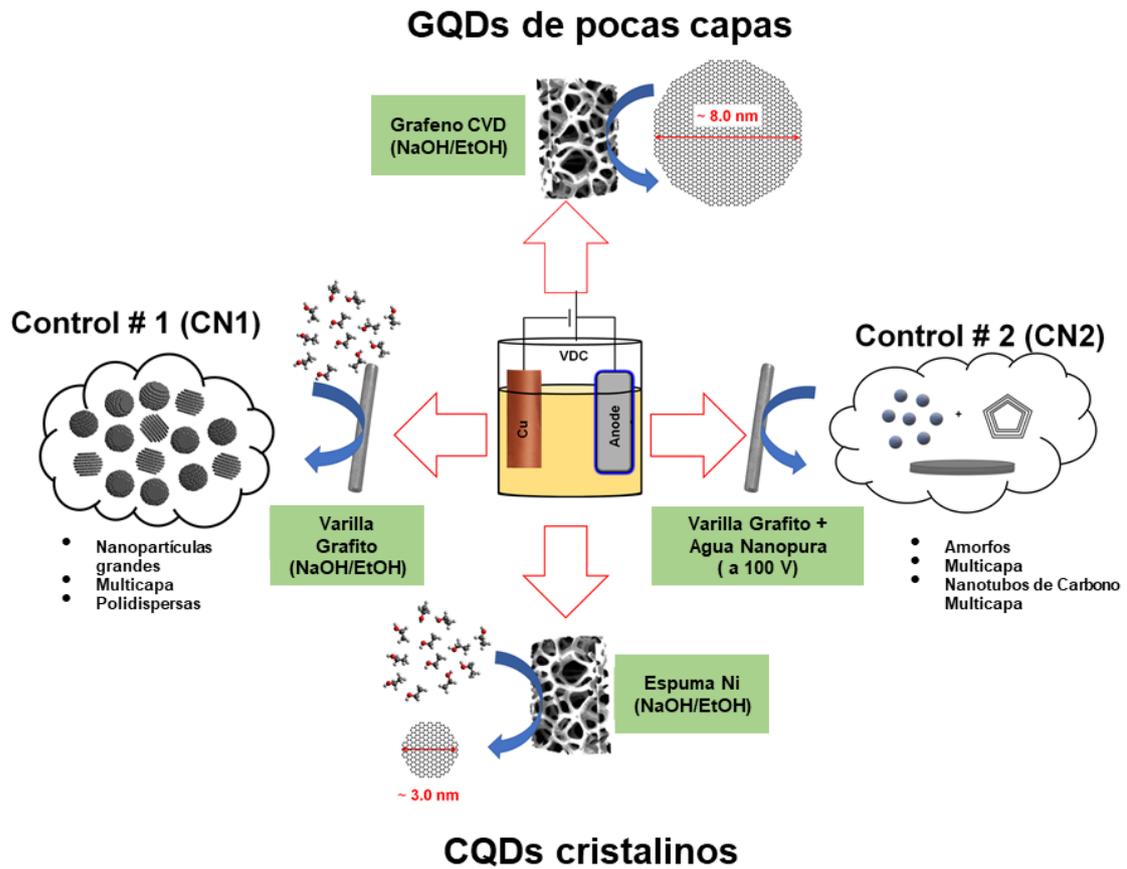


Figura 5. 15. El esquema muestra los diferentes electrodos y condiciones para obtener cada uno de los sistemas.

Tabla 5. 5. La tabla indica todas las posibles estructuras de carbono obtenidas después de alternar la estructura y composición del ánodo, así como la solución electrolítica.

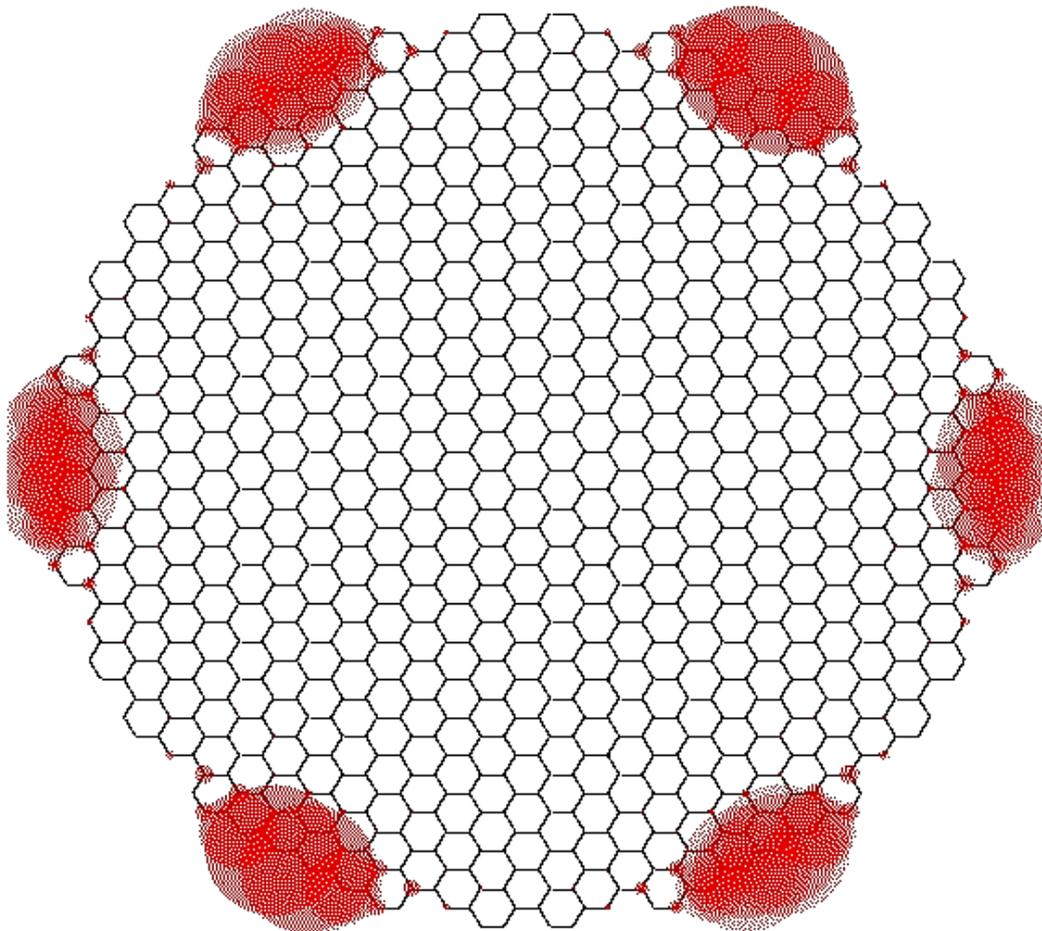
Nanopartícula de Carbono	Ánodo	Cátodo	Electrolito	VDC (V)	Tiempo (min)
GQDs	Espuma	Cu	EtOH + NaOH (0.1 M)	30	60
	Grafeno /Níquel				
CQDs	Espuma	Cu	EtOH + NaOH (0.1 M)	30	60
	Níquel				
Control # 1 (CN1)	Varilla Grafito	Cu	EtOH + NaOH (0.1 M)	30	60
Control # 2 (CN2)	Varilla Grafito	Cu	Agua Ultrapura	100	240

5.4.8. Conclusiones

En este capítulo se demuestra que la exfoliación electroquímica de espumas de grafeno en medio alcalino da lugar a la creación de subdominios de grafeno denominados GQDs cuyo apilamiento, estructura y cristalinidad conserva las propiedades de la espuma original. Una caracterización estructural exhaustiva que involucra imágenes HRTEM y XRD reveló GQDs que retienen la estructura de la espuma de grafeno, como lo indica la presencia de nanoestructuras de grafeno apiladas que consisten en configuraciones multicapa AB...AB que muestran una estructura hexagonal con un empaquetamiento hexagonal compacto (HCP), así como defectos de apilamiento ABC...ABC que poseen un empaquetamiento centrado en las caras (FCC). Los estudios de XPS, ATR-IR y fotoluminiscencia reafirmaron que los GQDs comprenden dominios similares al grafeno sp^2 rodeados por grupos de oxígeno sp^3 . Aunque se activan mecanismos diferentes, la exfoliación electroquímica (oxidación-ruptura de enlaces C-C) está suficientemente favorecida para dar como resultado la formación mayoritaria de GQDs de ~8 nm a partir de particiones de grafeno CVD. Los experimentos de control que emplearon varillas de grafito produjeron estructuras de carbono aglomeradas y contaminadas, lo que indica la importancia de la fuente de carbono utilizada en la electrosíntesis. Esta investigación demostró que la utilización de espuma de grafeno como material inicial garantiza el control sobre el tamaño, la estructura y la calidad general del producto. Esto fue logrado a través de un proceso electroquímico simple y conocido, destacando el poder de la electrooxidación para retener las valiosas configuraciones atómicas de los apilamientos en grafeno CVD. De manera más general, imaginamos que la electroquímica debería incluso permitir la síntesis de nuevos e interesantes puntos cuánticos a partir de heteroestructuras de materiales de van der Waals.

CAPÍTULO VI

UMBRAL CRITICO DE TAMAÑO PARA LA APARICIÓN DE ESTADOS DE BORDE EN GQDs



Estados de Borde Robustos en GQDs

6.1. Resumen

Entre las características emocionantes de los puntos cuánticos de grafeno (GQDs), destacan los estados localizados en el borde por su magnetismo intrínseco y su potencial para aplicaciones en el transporte nanoelectrónico. Uno de los desafíos actuales se centra en descubrir reglas fundamentales para el diseño de GQDs con estados electrónicos confinados a lo largo de los bordes. Clave para esto es identificar los requisitos geométricos que afectan la aparición de los estados en el borde. Informamos aquí que los GQDs circulares típicos experimentan estados de borde robustos una vez que el diámetro del sistema supera un umbral crítico de tamaño de 5.5 nm de diámetro, componiéndose de aproximadamente 21 unidades de benceno de diámetro. Nuestros hallazgos avanzan significativamente hacia el diseño de las propiedades fascinantes de los GQDs para una amplia gama de aplicaciones en las que sean requeridos estados localizados para el transporte de energía e información.

6.2. Introducción

La reducción de las dimensiones en el plano de grafeno conduce a los puntos cuánticos de grafeno (GQDs), que desde un punto de vista químico pueden ser considerados como moléculas aromáticas policíclicas gigantes. Los GQDs han atraído gran atención debido a una larga lista de propiedades fisicoquímicas fascinantes y a una amplia gama de potenciales aplicaciones. Los estados localizados en el borde son un excelente ejemplo de los atributos de los puntos cuánticos de grafeno (GQDs). Estos estados en el borde, que corresponden a una banda prominente en el punto de neutralidad de carga de la DOS, han sido reportados en varios estudios teóricos y experimentales sobre plataformas de GQDs, y son una herramienta esencial para el transporte nanoelectrónico, el magnetismo intrínseco y las aplicaciones en espintrónica.¹⁷⁰⁻¹⁷²

Por lo tanto, un problema central en el síntesis y diseño de GQDs es identificar los requisitos geométricos que permiten la aparición de los estados en el borde. En particular, la existencia de estos estados localizados en el borde está en principio vinculada a características de los GQDs como el tamaño, la forma e incluso la estructura del borde.¹⁷³

Este capítulo explora reglas fundamentales que proporcionen información para el diseño de GQDs con estados electrónicos confinados a lo largo de los bordes de nanografenos. Aquí estudiamos un umbral crítico de tamaño para la aparición de estados en el borde en sistemas típicos de GQDs circulares. A continuación, mostramos mediante la construcción de modelos “*Tight Binding*” (TBM) que se obtienen GQDs con estados localizados en el borde para tamaños de aproximadamente ~ 5.5 nm de diámetro. Este hallazgo representa un avance en la ingeniería de diseño para el desarrollo de GQDs con propiedades distintivas. Este trabajo utiliza el índice de participación(p) para identificar estados en el borde, según el trabajo realizado por Wimmer, Akhmerov y Guinea,¹⁷⁴ y utiliza este concepto para revelar restricciones geométricas comunes en el diseño de Puntos Cuánticos de Grafeno experimentalmente realizables con estados localizados en el borde a temperatura ambiente.

6.3. Resultados y Discusión

6.3.1. Breve Descripción del Modelo/Calculo

Para estudiar la aparición de estados en el borde en Puntos Cuánticos de Grafeno Circulares (cGQDs), construimos modelos “*Tight Binding*” utilizando el paquete KWANT¹⁷⁵ para Python. Establecimos una correlación directa entre el tamaño y la distribución de los autovalores y autovectores para ~ 400 sistemas cGQDs con diámetros que van desde 0 hasta 20 nm. Es decir, se calculó el Hamiltoniano y cada uno de los autovalores y autofunciones asociadas a cada uno de estos sistemas, que en conjunto

representan todas las posibles configuraciones, distribuidas en niveles de energía, donde podrían alojarse electrones dentro de estas nanoestructuras.

El paquete de álgebra lineal Python SciPy¹⁷⁶ se utilizó en el cálculo de autovalores y autofunciones para cada sistema. El cálculo de TBM se realizó con la aproximación del modelo de primeros vecinos para el grafeno, y no se consideró contribución de espín ni acoplamiento espín-órbita. Para este análisis, solo se consideraron los electrones π y la integral de “hopping” (γ) de 2.7 eV para realizar todos los cálculos.¹⁷⁷ El índice de participación inverso (IPR) se calcula para cada autoestado, como medida de la localización.¹⁷⁴ La “*Kernel Polynomial Approximation*” (KPM) y el paquete pybinding se utilizan para el cálculo de la densidad de estados local (LDOS) de sistemas grandes (diámetro > 20 nm).^{178,179} Se añade un campo magnético perpendicular de intensidad creciente a los modelos adicionando una fase de Peierls para describir los niveles de Landau y los Efectos Cuánticos Hall (QHE).¹⁸⁰

6.3.2. Construcción del sistema.

A lo largo de la última década, se han investigado diferentes métodos de síntesis de GQDs, y a pesar de abarcar una amplia gama de rutas distintas de síntesis, en su gran mayoría se informa geometrías de borde circulares.¹⁸¹ Este tipo de geometría de borde parece ser bastante natural como una forma de minimizar la energía libre de Gibbs del sistema.¹⁸² Este comportamiento es comúnmente observado en una amplia variedad de sistemas en la naturaleza, donde se debe minimizar la energía de la superficie para superar entornos hostiles.

Teniendo en cuenta este enfoque y utilizando el paquete KWANT, creamos un programa en Python para generar TBM de múltiples GQD con una simetría hexagonal en el interior y una geometría circular alrededor del borde. Para construir el sistema,

aprovechamos la simetría de la red hexagonal, nos ubicamos en el punto central de simetría de la red hexagonal (Γ) y definimos un límite circular en términos de un radio R como la frontera de nuestro sistema. Cabe mencionar que los sitios que resulten inconexos al aplicar el límite circular se eliminan y solo se consideran aquellos anillos hexagonales circunscritos dentro del mismo. La red hexagonal está formada por dos subredes triangulares de Bravais, A y B; para cualquier sitio dado dentro de nuestro sistema, hay un punto simétrico en la subred opuesta. Este mecanismo proporciona límites circulares compuestos por redes hexagonales con simetría exacta de subred. Los sistemas estudiados conservan la simetría quiral, cambiando solo el diámetro del sistema para estudiar el papel del tamaño y la configuración del borde (% ZZ:AC) en la aparición del estado localizados en el borde. Como consecuencia de la simetría quiral, también se conserva la simetría electrón-hueco y de subred. Los hamiltonianos son hermíticos ($H = H^\dagger$) con un potencial en el sitio (“*on site potential*”) establecido en cero.

6.3.3. Distribución de autovalores y densidad de estados (DOS) para los Puntos

Cuánticos de Grafeno (GQDs)

El paquete KWANT proporciona numerosas herramientas para analizar la distribución de valores propios para cada hamiltoniano; ya que diferentes valores propios corresponden a diferentes estados disponibles, podemos representar gráficamente la distribución real de los niveles de energía para los diferentes sistemas bajo estudio. Cada uno de estos valores propios tiene una energía única y, con cada función propia correspondiente, representa una posible configuración de energía del sistema. Dado que el número de estados propios escala con el tamaño del sistema ($\propto N$), es útil calcular la densidad de estados (DOS).

La Figura 6.1 muestra un gráfico tridimensional que indica la distribución de autovalores en función de la energía (eV) para diferentes tamaños de GQDs con diámetros

que van desde 2 hasta 10 nm. Cada densidad se calcula a partir de aplicar un filtro Lorentziano con una frecuencia de corte de 5 cm^{-1} ($\sigma = 0.025 \text{ eV} = k_B T = \text{FWHM}/2.335$) a la correspondiente distribución de autovalores que emula el remanente de energía térmico que pueden experimentar cada uno de los autoestados por estar a una temperatura distinta del cero absoluto, en este caso 273°K . En sistemas pequeños la densidad de estados refiere a estados aislados energéticamente entre sí y presenta un espectro de tipo molecular, a medida que el sistema se agranda transiciona hacia un continuo. En este sentido resulta interesante la distribución de autovalores en el espectro con respecto al tamaño. Observamos que, para diámetros inferiores a 2 nm, los autovalores se encuentran lo suficientemente separados en energía entre sí que no existe una superposición evidente entre estados. Este es el escenario para GQDs tipo molecular de tamaños alrededor de 2 nm y por debajo de este tamaño. A medida que aumenta el diámetro de los GQDs (es decir, más anillos), se necesitan más estados propios para representar el hamiltoniano y, en consecuencia, más niveles de energía que el sistema contiene. Por encima de 5 nm de diámetro, hay un umbral en el cual un autoestado de la banda de enlace π tiene suficiente energía para interactuar con un estado disponible de la banda π^* (anti-bonding). En este punto, se forma un pico agudo en la DOS en el punto de neutralidad de carga y emerge el estado de borde (ES). El recuadro dentro de la Figura 6.1 destaca la distribución de autovalores en las cercanías del nivel de Fermi (calculado a partir de $\pm 0.45 \text{ eV}$). Se muestra que a medida que el tamaño del sistema aumenta de 5 a 7 nm, los estados comienzan a acumularse en las cercanías de cero, dando lugar a un conjunto de estados localizados de baja energía que evolucionan en el borde de la estructura (marcados en rojo) denominados **Estados de Borde**. A medida que el tamaño continúa aumentando por encima de 7 nm, la acumulación de estados propios de baja energía aumenta también a lo largo de todo el borde del sistema, como se observa en un GQD de 20 nm.

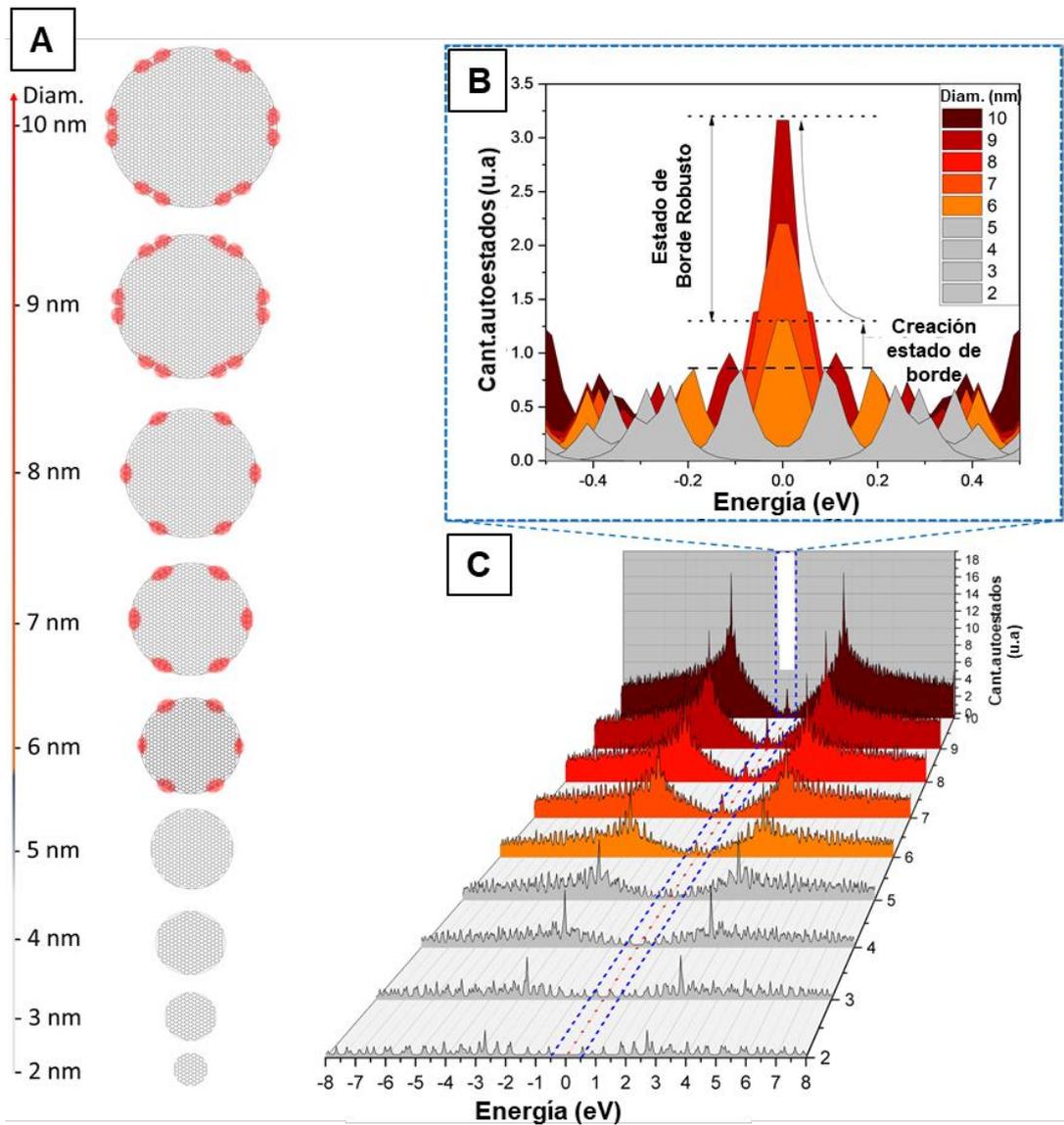


Figura 6. 1. Densidad de estados en un gráfico tridimensional indicado por el recuento de autovalores vs. energía vs. diferentes tamaños de QDs circulares con diámetros que van desde 2 hasta 10 nm.

6.3.4. Zonas de Energía Central y de Borde.

En relación con la distribución de valores propios, podemos identificar inmediatamente dos zonas principales de interés; la primera se encuentra en las cercanías de ± 2.7 eV ($\pm\gamma$) y la segunda corresponde a valores cercanos a 0 eV. Ambas corresponden a los estados centrales y a los estados de borde del GQD, respectivamente. Es posible rastrear el origen de cada uno de estos estados en el GQD y estudiar la naturaleza e implicaciones de esta distribución de energía. Desde los GQDs más pequeños hacia el núcleo, las zonas de $\pm\gamma$ aumentan sistemáticamente en densidad y definen la estructura energética central del GQD, su existencia se debe a los múltiples anillos aromáticos tipo benceno que conforman la estructura. A medida que el sistema aumenta de tamaño, se registran más autoestados en la proximidad de $\pm\gamma$, permitiendo que una gran cantidad de electrones se aloje en esta región de energía. Esta zona tiene la mayor densidad de estados disponibles en el GQD. Para GQDs de tamaño pequeño y mediano (aproximadamente 1-5 nm), no hay estados disponibles alrededor del cero de energía, de hecho, debido a la preservación de la simetría y la falta de cambio en la geometría del borde de los GQDs; los autoestados vienen en pares como una imagen especular con respecto al punto de neutralidad de carga en 0 eV. Este fenómeno limita la posición de los nuevos estados que surgen con cada sitio agregado al sistema.

6.3.5. Aparición de Estados de Borde.

Con el fin de estudiar la aparición y localización de los estados de borde, calculamos el índice de participación (p) para cada estado propio en un rango de ± 3 eV con respecto al punto de neutralidad de carga. Según Wimmer, Akhmerov y Guinea, los estados de borde para GQDs pueden identificarse cuando $p \sim 10^{-4} - 10^{-2}$.¹⁷⁴

$$p = \frac{(\sum_i |\Psi(i)|^2)^2}{N \sum_i |\Psi(i)|^4} \quad i = 1, 2 \dots N \quad \text{Ecuación 6.1}$$

Donde p es el índice de participación, N el número de sitios y $\Psi(i)$ corresponde a la función de onda evaluada en el sitio i .

Calculamos p para cada estado propio y modelo en este estudio, dando una idea de cómo evoluciona la localización de los estados de borde con el aumento del tamaño y la geometría del borde. Para una mejor claridad, se grafica el inverso del índice de participación (IPR) ($IPR = 1/p$), de esta manera, se alcanza una fuerte localización de los autoestados cuando $IPR=1/p > 20$ ($p < 5 \cdot 10^{-2}$). El subíndice i recorre los N sitios atómicos del sistema.

La Figura 6.2 A muestra la dependencia del IPR con la energía y el diámetro del GQD entre 0 y 10 nm. Cada punto en el gráfico representa un único autoestado. Los estados con $p > 0.05$ ($IPR < 20$) se muestran en gris, en contraste con aquellos estados propios altamente localizados con $p < 0.05$ ($IPR > 20$) que se representan en rojo. La Figura 5.2.B muestra en barras grises y rojas el promedio aritmético del IPR (entre $\pm K T$) y su recíproco.

$$\overline{IPR}_{ES} = \frac{1}{N_{KT}} \sum_{N_{KT}} IPR_{GQD}(E) \quad \text{Ecuación 6.2}$$

Donde $IPR_{GQD}(E)$ es el IPR para cada GQD y estado de energía calculado y el índice N_{KT} recorre los estados propios con $-K_B T < E < + K_B T$. Se representan diámetros que van desde 5.5 hasta 10 nm. La Figura 5.2 C muestra con mayor detalle la dependencia del IPR con cada estado propio de energía. Los puntos rojos representan estados localizados con $IPR > 20$ ($p < 0.05$), mientras que los puntos grises representan estados no localizados con $IPR < 20$ ($p > 0.05$). En un gráfico en línea negra punteada se muestra la dependencia completa del IPR entre $\pm \gamma$. Según nuestros hallazgos, la aparición de estados de borde se acompaña de la ubicación del estado en los sitios más periféricos del sistema en diámetros superiores a 5.5 nm. Estos estados ubicados en el borde se

encuentran en su mayor parte en un margen de $\pm K T$ con respecto al punto de neutralidad de carga, garantizando que a temperatura ambiente habrá suficiente energía térmica para tener una probabilidad no nula de acoplarse estados en la inmediación del mismo. Esta observación es extremadamente importante desde un punto de vista experimental, donde los estados de borde juegan un papel dominante en las capacidades de funcionalización y detección de GQDs. Estos estados propios están localizados en el borde y protegidos por la simetría quiral para formar lo que se conoce como estados de borde robustos.¹⁷⁴

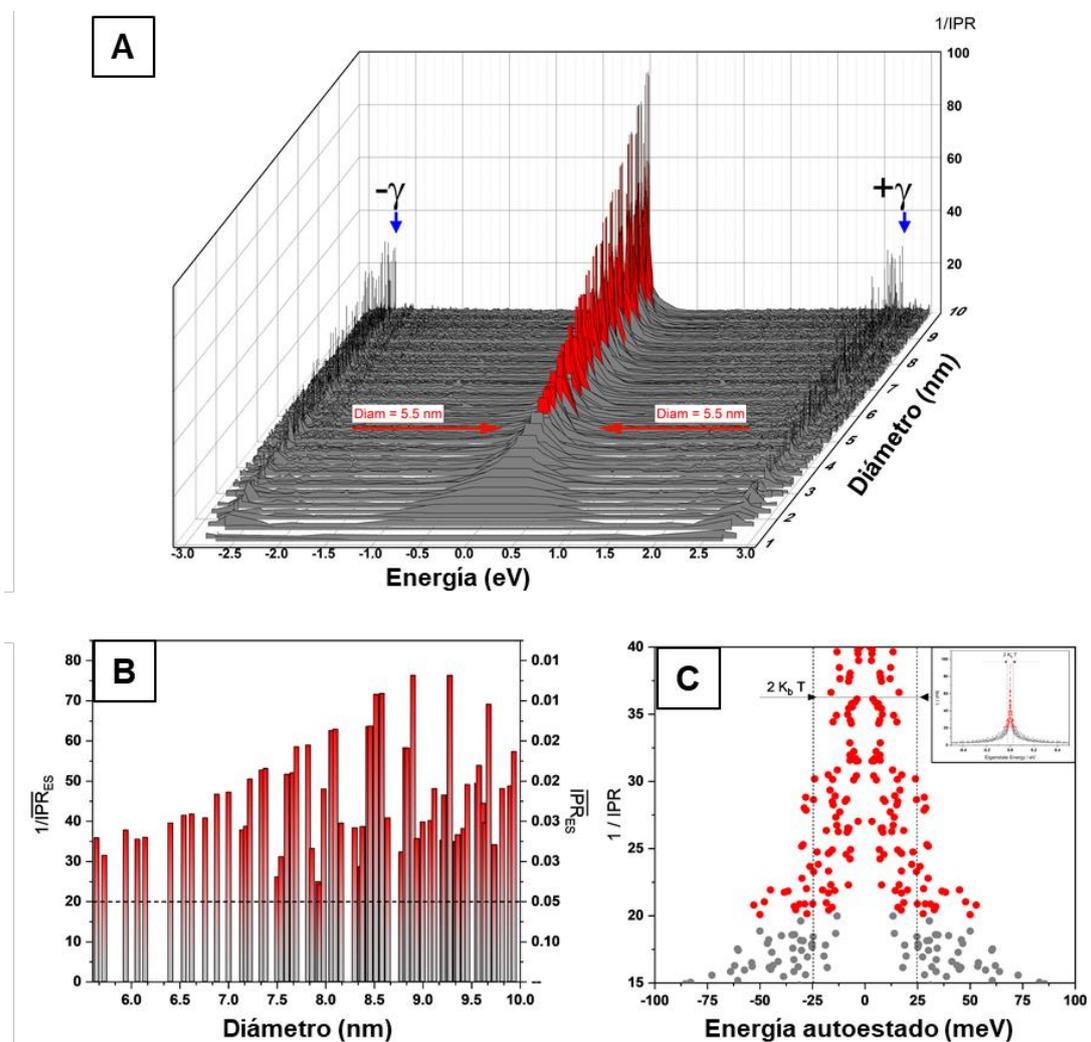


Figura 6. 2. Razón de participación inversa (IPR) indicada por ($1/IPR$) vs. energía vs. diferentes tamaños de GQDs circulares con diámetros que van desde 2 hasta 20 nm.

6.3.5. Influencia de la Configuración del Borde (“Armchair” o “ZigZag”) en la Brecha Energética y la Aparición de Estados de Borde

En la Figura 6.3, se analizan los GQD en términos de la brecha energética (ΔE) entre las bandas π - π^* , estimada a partir de la distribución de autovalores de sus Hamiltonianos. Los electrones que componen al sistema se encuentran alojados en niveles de energía los mismos se corresponden con cada uno de los autovalores del Hamiltoniano. Si la diferencia de energía entre un nivel ocupado y un nivel desocupado es menor que cierta energía externa de excitación, es posible promover electrones entre los niveles mencionados. En particular, para un sistema real lejos del cero absoluto, hay un remanente de energía térmica ($K_b T$) capaz de promover portadores desde estados ligados a estados no ligados en las cercanías del punto de neutralidad de carga en la DOS. Debido a la dispersión térmica, hay una probabilidad no nula de encontrar un electrón excitado por encima de este nivel hacia uno con energía inmediatamente superior.¹⁸³ Bajo estas condiciones, es posible acoplar dos autoestados, formando así un estado de borde. Por lo tanto, todos aquellos sistemas que tienen una ΔE inferior a $2 K_B T$ son buenos candidatos para promover estados de borde que son naturalmente ocupados no por estímulos externos o ruptura de simetría, sino por una superposición entre estados cerca del punto de neutralidad de carga causada por el remanente de energía térmica media del sistema.

La Figura 6.3 muestra un conjunto de puntos de datos marcados en negro ($\Delta E \geq 2 K_b T$), naranja ($K_b T \geq \Delta E \geq K_b T$) y rojo ($\Delta E = 2 K_b T$), que corresponden a la brecha energética para cada Hamiltoniano calculado representado en función del diámetro de cada GQD. En una línea punteada negra se incluye la decaída media en todo el conjunto

de datos. Un recuadro muestra con mayor detalle la transición entre 5 y 7.5 nm con un gráfico codificado por colores.

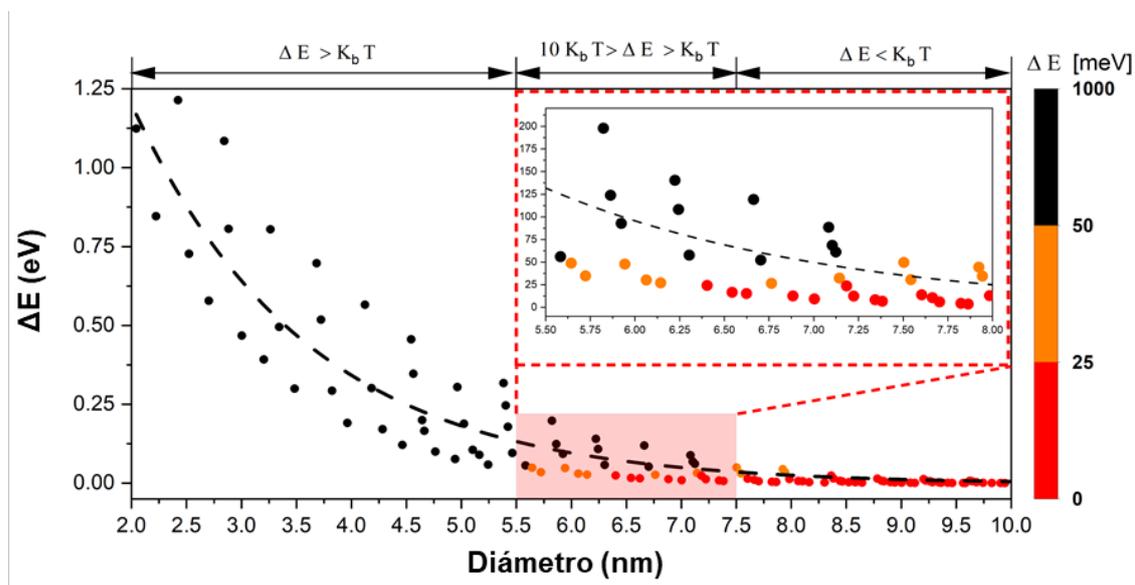


Figura 6. 3. Banda prohibida de energía (ΔE) para diferentes tamaños de GQDs.

Hemos observado que aumentar el tamaño del sistema reduce el confinamiento cuántico y, por lo tanto, la brecha energética entre las bandas π - π^* , sin embargo, otros parámetros como la configuración del borde deben considerarse. Por esta razón, estudiamos la configuración del borde calculada como una distribución porcentual entre sitios de Zig Zag (ZZ) y armchair (AC) para GQDs con simetría quirál entre 0 y 20 nm.

La Figura 6.4 muestra un gráfico codificado por colores de la brecha energética para cada sistema y el porcentaje de borde de sitios ZZ y AC. El código de color establece puntos rojos/naranjas para sistemas con $> 50\%$ de población de bordes ZZ, azules para $< 50\%$ y verdes para una distribución igual entre ZZ y AC (50/50 %), calculada para un rango entre 3.5 a 10 nm de diámetro. La línea punteada representa el ΔE media entre las configuraciones de borde AC y ZZ y se utiliza como guía visual. Para GQDs con diámetro < 5 nm, hay una brecha energética grande y la influencia de la configuración del borde no juega un papel dominante, como se observa en la ausencia de estados de borde. Debe

tenerse en cuenta que esta área está dominada por sitios AC. Por otro lado, GQDs más grandes con diámetro superior a 7.5 nm parecen ser independientes de la configuración del borde porque todos caen por debajo de $2 K_B T$. Curiosamente, los GQDs entre 5.5 y 7.5 nm desarrollaron un estado de borde que depende críticamente de la proporción ZZ: AC. Para un diámetro fijo, la brecha energética mínima y máxima se observa en la proporción porcentual ZZ: AC de 45:55 y 30:70, respectivamente. Esto demuestra la estrecha dependencia entre la brecha energética y la configuración de borde, como se observa en un conjunto de CGQDs con y sin estados de borde en el rango de 5.5-7.5 nm. Esto sugiere que una de las condiciones óptimas es mantener poblaciones con un número similar de sitios ZZ y AC para minimizar la brecha energética.

Se observa que una mayor población de ZZ no reduce necesariamente la brecha energética a pesar de esta configuración del borde; sin embargo, es la responsable de albergar los estados de borde.

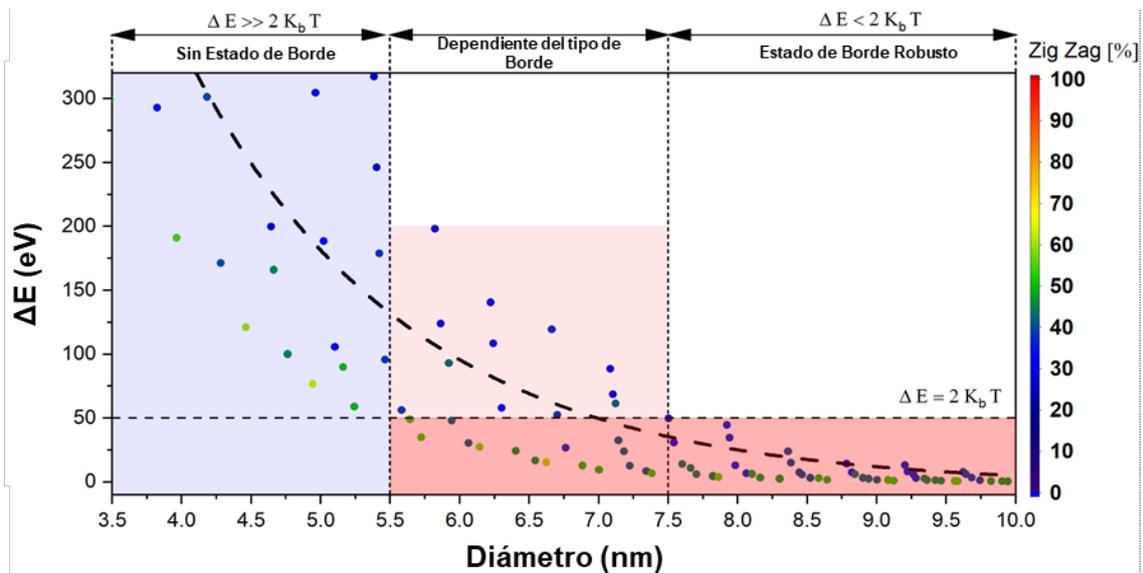


Figura 6. 4. Banda prohibida de energía (ΔE) para diferentes estructuras de borde en términos del % de sitios ZZ para GQDs circulares.

6.3.6. Modos de Estados de Borde

Los modos localizados en el borde no son idénticos, aunque se superponen cerca del punto de neutralidad de carga. Estos estados propios tienen modos internos con diferentes simetrías y, por lo tanto, pueden utilizarse para transportar información diferente. La Figura 6.5 muestra en gris y naranja la distribución de autovalores y la densidad de estados (DOS) para GQDs de 5 y 6 nm, respectivamente. También, los mismos parámetros se representan en tonos de rojo para GQDs circulares de 7, 10 y 20 nm. Los autovalores se indican con barras y las densidades con un gráfico de líneas rellenas. La Figura 6.5 analiza, con mayor detalle, la forma y el tipo de distribución de los estados con respecto a cero, contrastando las amplitudes resultantes. Existen diferentes tipos de estados de borde y se descomponen en modos con diferente cantidad de lóbulos. A medida que más bandas ingresan a la zona de estado de borde, este será más complejo en naturaleza, ya que comenzará a agregar diferentes modos de baja energía. Esos estados propios constituyen estados de borde que se distribuyen con simetría hexagonal, pero formarán sublóbulos por encima de los 8 nm. La Figura 5.5 muestra la distribución de autovalores de los sistemas mencionados y cómo esto afecta a la densidad de estados cerca del punto de neutralidad de carga.

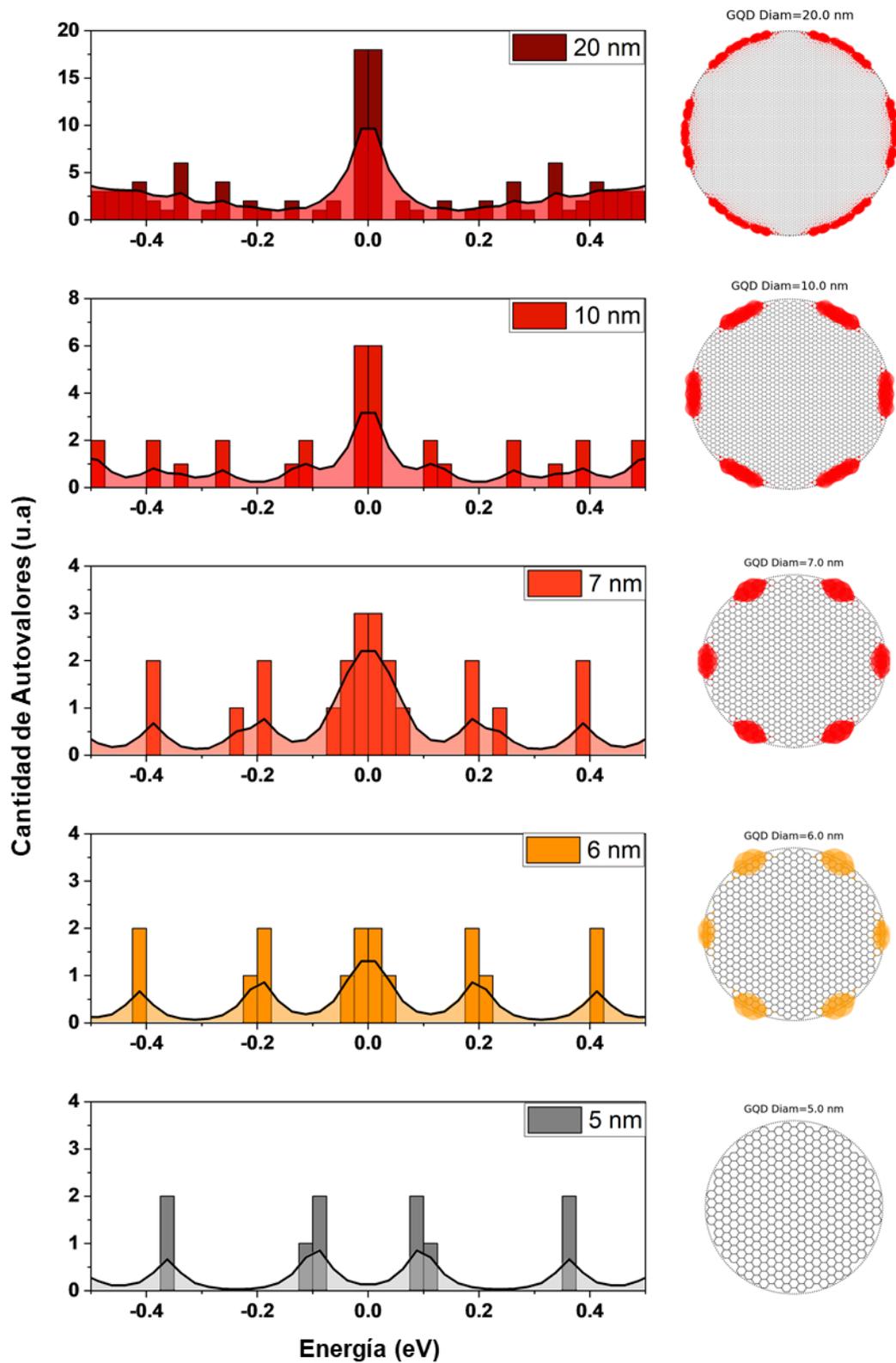


Figura 6. 5. Distribución de autovalores y densidad de estados para un sistema de GQD circular con diámetros de 5, 6, 7, 10 y 20 nm.

6.3.7. Niveles de Landau y Efecto Hall Cuántico en Puntos Cuánticos de Grafeno

Se ha observado el efecto Hall cuántico para el grafeno¹⁸⁴ y se ha predicho para los puntos cuánticos de grafeno, pero esta última observación sigue siendo bastante esquiva debido a los altos campos magnéticos necesarios para lograr un efecto notable.

¹⁸⁵ La razón principal de esto reside en la órbita de ciclotrón y el tamaño de los GQDs.

Para tamaños < 100 nm, se requieren campos magnéticos (B) superiores a 20 Tesla para que los GQDs prístinos muestren dicho comportamiento. Si se agrega un acoplamiento electrón-órbita al TBM, se observan diferentes efectos cuánticos Hall, pero tales sistemas corresponden a otros aislantes topológicos construidos por elementos más pesados con propiedades diferentes.¹⁸⁶

Los impedimentos tecnológicos están retrasando las mediciones experimentales de tales propiedades, pero los avances recientes en dispositivos magnéticos de alta densidad están allanando el camino para observaciones experimentales. Dispositivos fabricados recientemente lograron un asombroso campo magnético de 1200 Tesla,¹⁸⁷ en estas circunstancias, deberían observarse naturalmente efectos cuánticos Hall en los GQDs.

Dado que los efectos cuánticos Hall dependen fuertemente de los estados de borde del sistema, calculamos la densidad local de estados (LDOS) en los puntos cuánticos de grafeno de diferentes tamaños para probar un umbral de tamaño para el cual los estados de borde se consolidan bajo un fuerte campo magnético.

La Figura 5.6 muestra la LDOS en el centro de GQDs de tamaño creciente, que varían desde 4 hasta 20 nm; bajo la influencia de un campo magnético perpendicular (B). Se representan diferentes intensidades de B en negro (0 T), azul (10 T), morado (20 T), naranja (50 T), verde (100 T) y rojo (200 T).

Es interesante notar que los efectos cuánticos Hall y los niveles de Landau solo se observan en estructuras con diámetros superiores a 5 nm. Un caso especial de 500 Tesla podría inducir estados de borde en un punto cuántico de grafeno de tamaños tan pequeños como 4 nm. Para diámetros inferiores a 4-5 nm, no se forma ningún estado de borde, incluso para campos magnéticos de alta densidad de 1000 Tesla. Este hallazgo podría explicar el umbral para el comportamiento magnético intrínseco a temperatura ambiente para puntos cuánticos de grafeno con diámetros > 4 nm.¹⁸⁸

6.4.7. Modelo “Tight Binding” GQDs.

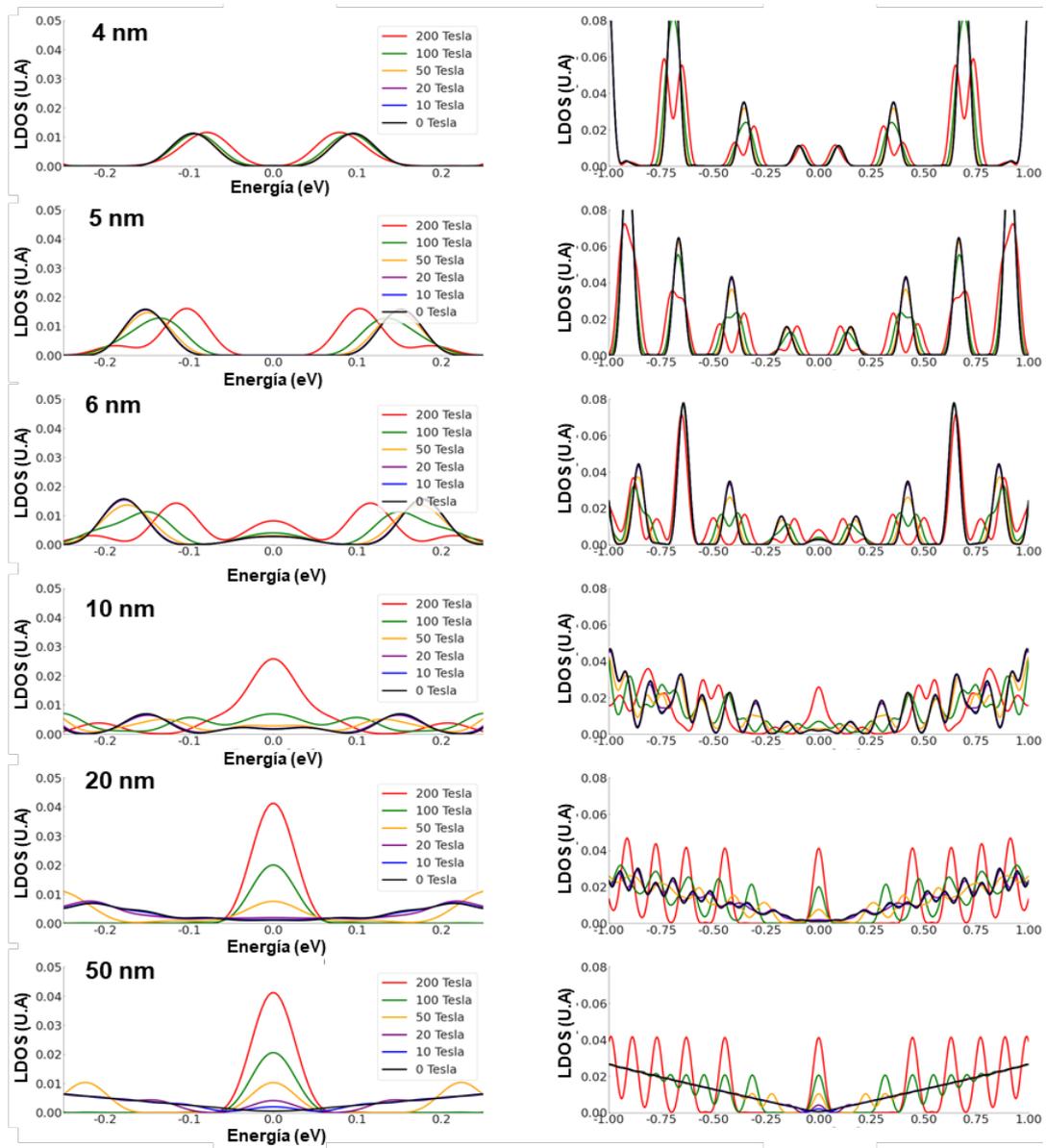


Figura 6. 6. Densidad de estados locales (LDOS) bajo un campo magnético perpendicular de magnitud creciente para un sistema de GQD circular con diámetros de 5, 10, 20 y 50 nm.

El código desarrollado se compone de un script en Python que utiliza el paquete Kwant para estudiar las propiedades electrónicas de GQDs. El código utiliza las bibliotecas de Python *Kwant*, *Numpy*, *SciPy*, *Matplotlib*, y *Pandas* entre otras. El código en Python utilizado se adjunta en **ANEXO II**.

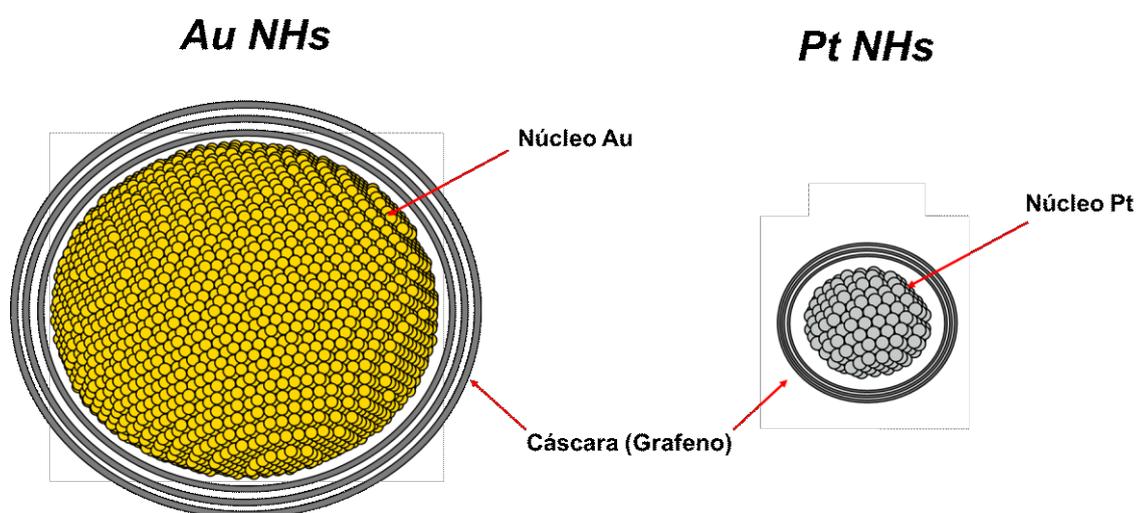
En este código primero se define una red de grafeno usando la función *kwant.lattice.general*. Luego se definen varias funciones auxiliares entre ellas *make_system* y *make_system_poly*; estas funciones crean un objeto *kwant.Builder* que define la geometría del sistema, que en este caso es un GQD circular. La función *plot_system* permite graficar el sistema GQD usando *kwant.plot*. La función *plot_dos* grafica la densidad de estados (DOS) del sistema. Por otro lado, la subrutina *eigen* calcula los autovalores y autovectores del hamiltoniano del sistema y analiza los estados de borde. La función *main* es el punto de entrada del código y es el programa general que irá llamando a las distintas subrutinas según sea necesario. Este programa, define el rango de diámetros de GQDs a estudiar, estima el número máximo de sitios en el sistema más grande creando un sistema temporal y calculando su número de estados, recorre el rango de valores de diámetros posibles, para cada diámetro, crea un nuevo sistema GQD usando *make_system_poly*. Luego calcula los autovalores y autovectores del sistema usando la función *eigen*. Posteriormente, analiza los estados de borde y los categoriza como armchair o zigzag. Luego grafica la distribución de tipos de borde (armchair vs. zigzag). A su vez, guarda varios resultados en archivos CSV, como autovalores, autovectores, hamiltoniano, cantidad de sitios de borde y coordenadas de sitios. El código se enfoca en estudiar las propiedades electrónicas de GQDs, específicamente la aparición de estados de borde y su clasificación como armchair o zigzag. Genera y analiza GQDs con diferentes radios y guarda los resultados para un análisis o postprocesamiento posterior.

6.4. Conclusiones

En resumen, en base a nuestros hallazgos, se revela que se requiere una ingeniería controlada del tamaño del punto cuántico de grafeno (GQD) para obtener estados localizados en los bordes. Identificamos un umbral crítico de tamaño que permite la aparición de estados en los bordes en GQDs típicos y, de hecho, demostramos que solo GQDs con tamaños mayores a 5.5 nm exhiben estados localizados en los bordes. En los últimos años, se han desarrollado ampliamente métodos de síntesis de GQDs, abriendo el camino hacia un control preciso del tamaño del nanografeno. La capacidad de predecir la ocurrencia de estados en los bordes según el tamaño es, por lo tanto, una capacidad clave que permitiría ajustar los procesos de síntesis de GQDs para desarrollar sensores optoelectrónicos y magnéticos.

CAPÍTULO VII

EMPLEANDO GQDs PARA NUEVAS RUTAS DE SINTESIS DE NANOHÍBRIDOS METAL-GRAFENO



Síntesis y Caracterización de Nanohíbridos Metal-Grafeno

7.1. Resumen

En este capítulo, exploramos la síntesis de nanohíbridos núcleo-coraza utilizando GQDs como precursores químicos, adoptando el rol de reducción y protección de las incipientes nanopartículas metálicas. Además, caracterizamos las nanoestructuras sintetizadas a partir de la reducción de sales metálicas, lo que resulta en la formación espontánea de estructuras únicas núcleo-cáscara de M@GQDs (con M =Au, Pt). El proceso de síntesis implica la reducción química de la sal metálica H_{Au}Cl₄ o K₂PtCl₄ en presencia de GQDs, lo que lleva a la formación de nanopartículas núcleo-cáscara monodispersas de Au@GQDs o Pt@GQDs.

Los nanohíbridos Au@GQDs resultantes tienen un tamaño promedio de 8.6 nm, con una cáscara de grafeno de aproximadamente 1 nm (3-4 capas) recubriendo los núcleos de oro. Para confirmar la presencia de diferentes fases de oro y grafeno dentro de las nanoestructuras, utilizamos microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y técnicas de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS). Los espectros adquiridos desde el centro y el borde de las nanopartículas nos permitieron diferenciar y analizar efectivamente sus propiedades estructurales y composicionales. También realizamos caracterizaciones ópticas utilizando espectroscopía UV-visible y fluorescencia, lo que reveló la presencia de la resonancia plasmónica superficial característica de las nanopartículas de Au alrededor de 520 nm, así como las transiciones π - π^* distintivas de GQDs. Estos nanohíbridos Au@GQDs poseen un alto rendimiento catalítico y pueden usarse para implementar sensores electroquímicos de glucosa de alta sensibilidad logrando una respuesta lineal (de 2 a 15 mM) y un nivel de detección (LOD) de 2 mM (**Ver Capítulo VIII. Aplicaciones**).

Los nanohíbridos Pt@GQDs obtenidos a través de la misma estrategia de síntesis, poseen un núcleo de Pt con diámetros de 2.3 nm y una cascara de grafeno de 0.34 nm esta

población fue caracterizada utilizando HRTEM, este tipo de nanoestructuras resultan útiles en espintrónica y para la detección ultrasensible de hidrogeno (**Ver Trabajo a Futuro**).

7.2. Introducción

Los GQDs son candidatos interesantes como bloques activos para sintetizar coloides de metal-carbono de tamaño nanométrico debido a su capacidad para reducir iones metálicos además de ser altamente estables en solución.^{189,190} También pueden ser sintetizados de manera económica y eficiente a través de métodos convencionales descendentes y ascendentes (“*Top Down*” y “*Bottom-Up*”).¹⁹¹⁻¹⁹⁹ La investigación en el campo de la síntesis de nanohíbridos núcleo-cáscara se encuentra en la frontera de la ciencia de nanomateriales. La investigación en este campo tiene como objetivo aprovechar las propiedades únicas de los nanohíbridos metal-grafeno, que incorporan la destreza catalítica de las nanopartículas y las características electrónicas de los GQDs, para abordar desafíos fundamentales en electrocatálisis y detección electroquímica.

Estas nanopartículas tipo núcleo-cáscara se obtuvieron simplemente mezclando los GQDs (dispersos en agua) en un medio acuoso. El no uso de agentes reductores externos fuertes, como NaBH_4 , por un lado, hace que la síntesis lleve más tiempo, pero, por otro lado, el producto obtenido es de mejor calidad. El protocolo propuesto aquí es similar al utilizado por Turkevich para obtener nanopartículas de $\text{Au}@$ citrato (NPs), en el que el citrato de sodio no solo actúa como agente reductor, sino que también funciona como agente protector. La diferencia entre estos dos es que, mientras que el método de Turkevich necesita temperatura para poder formar las NPs, en este procedimiento la reacción es espontánea.

La formación de Au@GQDs puede observarse a las 3 horas mientras que en el caso de los Pt@GQDs puede demorar hasta 48 horas. Obtener un nuevo nanomaterial a partir de dos nanomateriales abre un nuevo camino de aplicaciones y abre la búsqueda de un nuevo sistema capaz de combinar las propiedades de los nanomateriales base.

7.3. Métodos Experimentales

7.3.1. Reactivos

Los siguientes productos químicos se utilizaron tal como se recibieron. Citrato trisódico, H₂O₂ (30% v/v), ácido tetracloroáurico (HAuCl₄, pureza del 99.99%) 85.8 mM, HCl (37% en peso), NaOH de Anedra, EtOH absoluto de Biopack, Argentina. El HAuCl₄ se utilizó a partir de una solución stock.

7.3.2. Síntesis electroquímica de GQDs

La síntesis de GQDs de pocas capas consistió en la exfoliación electroquímica a partir de grafeno CVD. El grafeno es crecido sobre una espuma de Ni para luego ser utilizado como electrodo de trabajo (Cu como contraelectrodo); siguiendo el protocolo publicado en el **Capítulo V (sección 5.3.2)** de esta tesis.²⁰⁰

7.3.3. Síntesis de nanohíbridos Au@GQDs

Los nanohíbridos de oro/grafeno fueron obtenidos mediante la reducción química de sales de oro. Brevemente, 20 ml de agua ultrapura son agitados rápidamente en un vaso, se añaden 60 µl de HAuCl₄ (85.8 mM). Luego se añaden 440 µl de una solución acuosa de GQDs (8.3 mg/ml). Los GQDs pueden reducir la sal de oro y actuar punto de nucleación para el crecimiento de la nanopartícula. Esta síntesis no utiliza ningún reductor adicional. Tras 24 horas de agitación moderada a temperatura ambiente, la solución debe adoptar un color rosa suave.

7.3.4. Síntesis de nanohíbridos Pt@GQDs

Para la síntesis se agitaron 40 ml de agua ultrapura, a la que se añadió 1 ml de K_2PtCl_4 (42.4 mM). Posteriormente, se agregaron 100 μ l de una solución acuosa de GQDs (10.7 mg/ml). Los GQDs actúan como reductor de la sal de platino y como semilla para el crecimiento de nanopartículas. La síntesis no requiere reductor adicional. Tras 48 horas de agitación moderada a temperatura ambiente, la solución adquiere un color negro intenso.

7.3.5. Caracterización

Los espectros UV-vis se adquirieron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 35. Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FT-IR) se obtuvieron utilizando un instrumento Perkin Elmer (Beaconsfield, Reino Unido) Spectrum Two con un módulo ATR universal. Los datos de XPS se recopilaron utilizando un espectrómetro Thermo Fisher Scientific modelo K-alpha+ con radiación Al $K\alpha$ a 1486.69 eV (150 W, 10 mA), neutralizador de carga y un detector de línea de retardo (DLD) que consta de tres placas de canales múltiples. Los espectros generales se registraron desde -5 hasta 1350 eV (número de barridos: 2) con un tamaño de paso de energía de 1 eV y un tiempo de retención de 100 ms. Los espectros de alta resolución para C 1s y O 1s se registraron en las regiones apropiadas, utilizando un tamaño de paso de energía de 0.1 eV. La imagen de nanoestructuras se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) utilizando un microscopio Titan 60-300 (Thermo-Fisher) con corrector de aberraciones en la lente condensadora operando a 80 kV a temperatura ambiente. La microscopía electrónica de barrido con detector de campo oscuro angular de alta dispersión (STEM-HAADF) y los espectros de pérdida de energía de electrones (EELS) se realizaron utilizando un Titan 60-300 corregido de punta de sonda Cs (ThermoFisher) a un voltaje de trabajo de 80 kV

equipado con un espectrómetro de filtro de energía Tridem (Gatan) a una dispersión de energía de 0.2 eV por píxel. Las imágenes espectrales se adquirieron con un tiempo de permanencia de 500 ms y un tamaño de paso de píxel de 0.7 nm. El ángulo de recolección semi-angular (β) fue de 51.3 mrad para una longitud de cámara de 10 mm y una apertura de entrada de espectrómetro de 1 mm. El ángulo de convergencia semi-angular (α) fue de 24.8 mrad. La resolución de energía se estimó a partir del ancho completo a la mitad del máximo (fwhm) del pico de pérdida de cero energía siendo de 0.8 eV para todos los espectros EELS tomados. Las muestras de HRTEM, EELS y EDS se depositaron por centrifugación en grillas de SiN₃, se secaron a 60 °C y se caracterizaron sin más purificación.

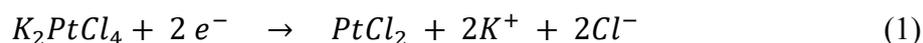
7.4. Resultados y Discusión

7.4.1. Mecanismo de formación de Nanohíbridos Au@GQDs y Pt@GQDs

Un aspecto clave de esta síntesis es la funcionalidad dual de los GQDs como agente reductor y protector hacia la formación de nanohíbridos. El mecanismo de síntesis propuesto guarda similitudes con la síntesis convencional de Turkevich (que se lleva a cabo a 100 °C), como se indica en las reacciones 1 y 2 mostradas a continuación.^{201–203} La reducción del cloruro de Au o Pt involucra a los grupos funcionales R-COOH presentes en el citrato en la síntesis de Turkevich.²⁰⁴ La segunda reacción implica la formación de un complejo de coordinación donde se produce una competencia entre el Au(I) que se reduce a Au metálico u oxida de nuevo a Au(III) conocida como desproporcionamiento.²⁰⁵



Para que ocurra la reacción (2), se necesitan 3 moléculas de AuCl para formar un complejo de coordinación con los grupos R-COOH y OH dentro de las nanoestructuras de carbono. Estos grupos que contienen oxígeno junto con los electrones π del grafeno deberían actuar como bases de Lewis donantes de electrones durante el proceso de nucleación.²⁰⁶ Para el caso del platino la reacción podría producirse de la misma manera con las siguientes modificaciones:



Esto es consistente con la reducción de iones observada bajo calentamiento en presencia de grafeno oxidado reducido (rico en grupos oxigenados).²⁰⁷ A concentraciones más bajas de GQDs (1/10), el cambio de color tardó mucho más tiempo en producirse, en ambas síntesis observamos una persistente pérdida de color que podría indicar la formación de complejos metálicos. Por el contrario, a concentraciones mucho más altas de GQDs (10/1), se observó el cambio de color más rápidamente, llegando a producirse con el doble de velocidad que en la síntesis original. El rol de los grupos que contiene oxígeno resultó fundamental ya que en estudios recientes no detectamos formación de nanohíbridos con pH menores a 4, probablemente producto de la protonación de estos grupos oxigenados.

7.4.2. Caracterización de Nanohíbridos Au@GQDs (AuNHs)

Esta síntesis requiere solo HAuCl₄ como precursor de Au y GQDs para la formación del nanohíbrido a temperatura ambiente. Los GQDs empleados consisten en puntos de grafeno de pocas capas y con alta cristalinidad (**Ver Capítulo V**), estos son generados electroquímicamente a partir de grafeno CVD crecido sobre espuma de Ni.¹⁹⁵ Durante la primera hora de síntesis, la solución cambió de amarillo pálido a transparente

con tonalidades grises, esto fue atribuido a la reducción de Au (III) a Au(I) y el comienzo del proceso de nucleación. Aproximadamente a los 180 minutos después de la síntesis, apareció un ligero color rojo (518 nm), indicando la reducción inicial de los iones de Au (III) y la formación incipiente de NPs de Au plasmónicas. Entre los 270 y 300 minutos, la solución se volvió roja y la banda plasmónica experimentó un ligero corrimiento al rojo de 521 a 524 nm, completándose a las 30 horas. Dando por finalizada la síntesis. La Figura 7.1 A muestra una HRTEM ampliada de la muestra recién sintetizada que muestra Au@GQDs monodispersas y no aglomeradas con un tamaño medio de 8.6 nm según lo indicado por el histograma en el panel junto a la imagen. La mayoría de los nanohíbridos exhibieron nanopartículas bien redondeadas; sin embargo, se encontraron otras características como NPs geometría icosaédrica y con dirección cristalográfica $\langle 111 \rangle$. La Figura 7.1 B muestra un análisis HRTEM sobre la nanoestructura incipiente, revelando un núcleo de Au bien definido protegido por una cáscara de grafeno de ~ 1.0 nm de espesor. La difracción medida sobre el núcleo y el borde del Au@GQDs recién sintetizado revela la difracción del plano Au (111) a 2.38 \AA y C (002) a 3.4 \AA para el grafeno. El pico de difracción de este último se ve significativamente mejorado en el borde de la nanoestructura, consistente con la presencia de difracción de grafeno (111) además confirmada con la transformada de Fourier rápida (FFT) mostrada a la derecha de la Figura 7.1 B. Más imágenes HRTEM exhibieron GQDs que no han reaccionado (en exceso) (Figura 7.6 B).

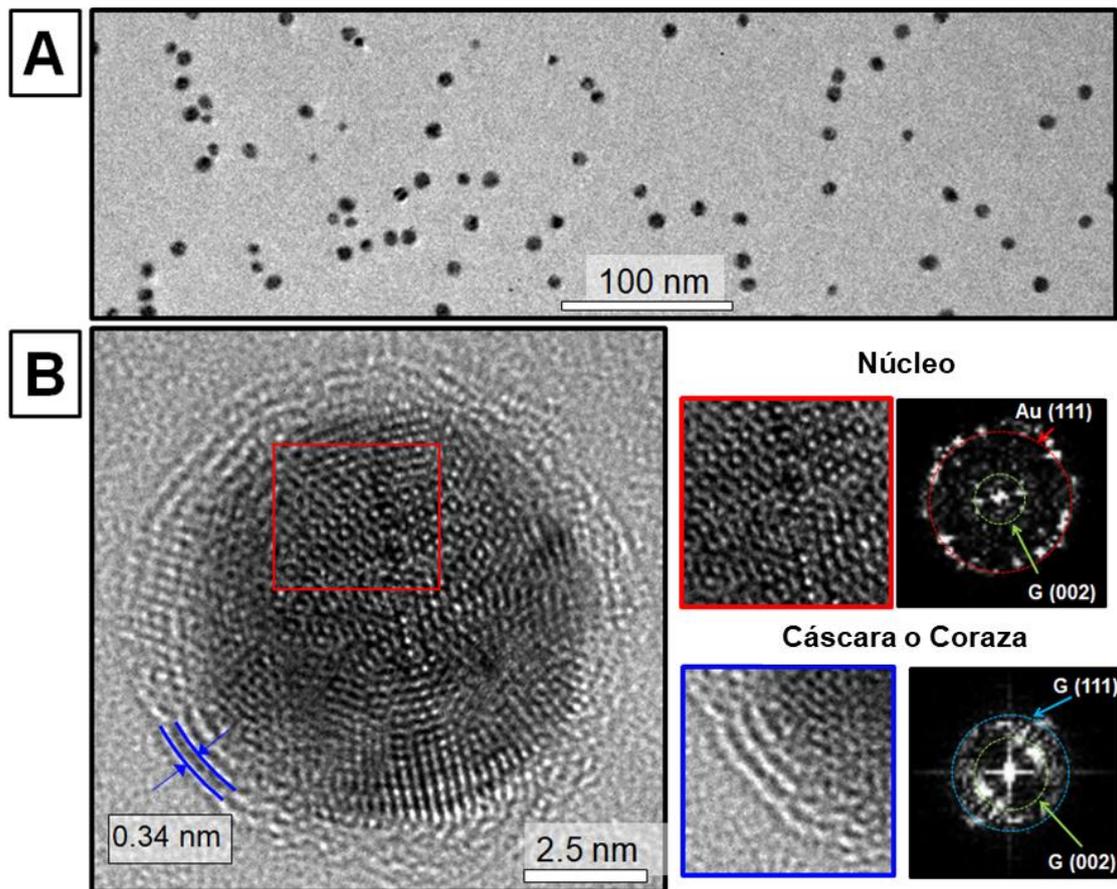


Figura 7. 1. (A) Imagen de HR-TEM ampliada de los nanohíbridos de GQDs-Au sintetizados junto con su correspondiente distribución de tamaño indicando un núcleo de Au con un diámetro promedio de 8.6 nm. (B) Imagen de HR-TEM de un único NH revelando la configuración de la estructura de núcleo de Au y cáscara de grafeno. Junto al panel B se muestra una ampliación del núcleo (recuadro rojo) y los bordes (recuadro azul) junto con sus correspondientes FFT.

La utilización de EELS junto con STEM-HAADF integrado con EDS confirmaron aún más la presencia de grafeno que rodea la nanopartícula de núcleo de Au. La Figura 7.2 A muestra una imagen STEM-HAADF tomada de 3 AuNHs soportados en una rejilla de Si_3N_4 ultra limpia donde las áreas de núcleo y cáscara seleccionadas se marcaron con rectángulos negros y azules, respectivamente. El dibujo junto a la imagen STEM-HAADF ilustra cómo el haz incidente recoge datos del núcleo y la cáscara de la nanoestructura. La Figura 7.2 B muestra espectros EELS medidos desde el núcleo (verde) y la cáscara (azul) del AuNHs seleccionado, así como un espectro de referencia de Si_3N_4 (marcado en rojo). El espectro muestra tres bandas características correspondientes a Si

$L_{2,3}$ (106-126 eV), borde C K (285-295 eV) y borde N K (380-400 eV). La última banda apareció en todos los casos ya que corresponde a N presente en el sustrato de soporte. El diagrama insertado en la Figura 3 B muestra un acercamiento al espectro EELS de borde C K medido entre 280 y 320 eV donde las bandas π^* y σ^* atribuidas a hibridaciones de carbono sp^2 para grafeno aparecieron a 285.1 y 291.8 eV, respectivamente.^{208,209} Estas bandas se vuelven más evidentes cuando se miden en el borde de la nanoestructura y se ocultan al mirar al centro debido a la gran cantidad de electrones que son dispersados por el núcleo de Au interno. Además, no observamos trazas de carbono amorfo o espurio en las rejillas de soporte de Si_3N_4 (espectro rojo), confirmando que la única fuente de carbono provino del grafeno. La Figura 7.2 C muestra una imagen STEM-HAADF escaneando en una línea de 50 nm junto con un perfil de sección transversal EDS escaneado sobre 3 NHs seleccionados. El histograma mostrado en la parte superior de las imágenes STEM-HAADF corresponde a los conteos de porcentaje de composición de carbono (líneas grises) y Au (líneas rojas) medidos con EDS. Las mediciones de EDS revelaron una relación de peso de 2.4:1.0 para oro: carbono presente dentro de la línea de sección transversal. La Figura 7.3 y la Tabla 7.2 muestran la composición de elementos y el porcentaje de la relación en peso molecular para cada elemento.

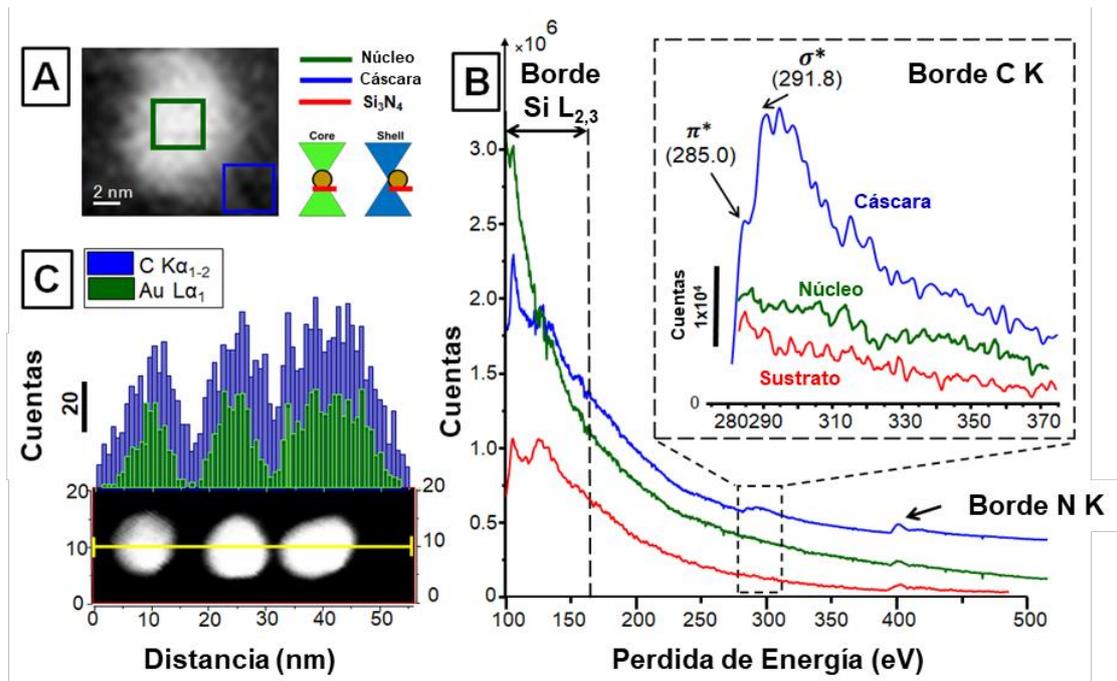


Figura 7. 2. (A) Imagen STEM-HAADF de un nanohíbrido de GQDs-Au seleccionado junto con un dibujo que representa el haz incidente en el núcleo y la cáscara del objeto. (B) Espectros de pérdida de núcleo EELS medidos en el núcleo de Au (recuadro verde), en el borde (recuadro azul) y sobre el sustrato (no mostrado). La inserción muestra una ampliación del borde C medido en la cáscara (azul), núcleo (verde) y sustrato (rojo) del GQDs-Au NP seleccionado. (C) Espectroscopía de rayos X de difracción de electrones (EDS) realizada en tres nanohíbridos de GQDs-Au vecinos. El histograma encima del escaneo de línea (línea amarilla) muestra el % de peso para Au (verde) y carbono (azul).

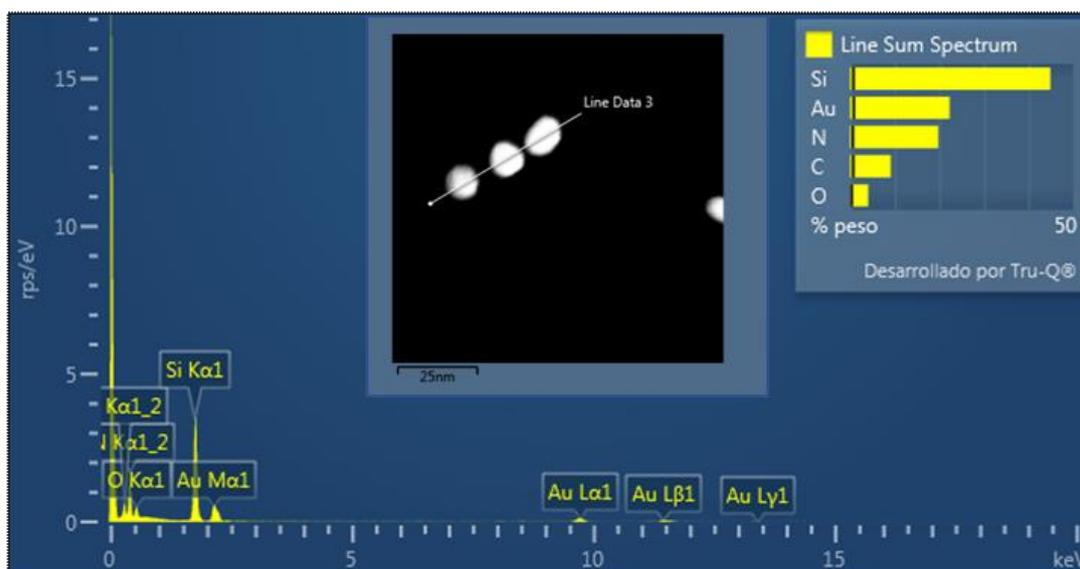


Figura 7. 3. Composición muestra GQDs-Au NHs.

Tabla 7. 1. Espectro de línea y composición de elementos

Elemento	%Peso	Dispersión %Peso
C	9.09	0.70
N	19.75	0.56
O	4.04	0.33
Si	44.85	0.71
Au	22.27	0.81
Total:	100.00	

Los resultados de HRTEM, STEM-HAADF, EDS y EELS confirman una configuración núcleo-cáscara compuesta por un núcleo interno de ~ 8.0 nm compuesto de Au rodeado por electrones π -deslocalizados confinados en una cáscara de grafeno de solo 1 nm de espesor. Las imágenes HRTEM sugieren por momentos un crecimiento mediado por semillas gemelas, ya que se observan una serie de nanopartículas icosaédricas facetadas. La hipótesis consiste en que durante el proceso de nucleación y crecimiento los puntos de nucleación compuestos por clúster metálicos coalescen entre sí formando entidades más grandes con diferentes direcciones cristalográficas dentro de la misma nanopartícula. La Figura 7.4 muestra una imagen de HRTEM de un Au@GQDs seleccionado con diferentes direcciones cristalográficas junto con la transformada de

Fourier rápida (FFT) aplicada al mismo Au NH, y un modelo de un sólido platónico icosaédrico, respectivamente. Este tipo de nanoestructuras que no son perfectamente esféricas exhiben características poliédricas que se vuelven redondeadas con el tiempo a temperatura ambiente.

También observamos partículas esféricas y algunas en forma de triángulo, lo que sugiere un mecanismo de crecimiento particular para cada caso. Para las NPs de Au facetadas icosaédricamente, el mecanismo de crecimiento podría ser inherente al crecimiento mediado por semillas similar al reportado por Yacaman et al.²¹⁰

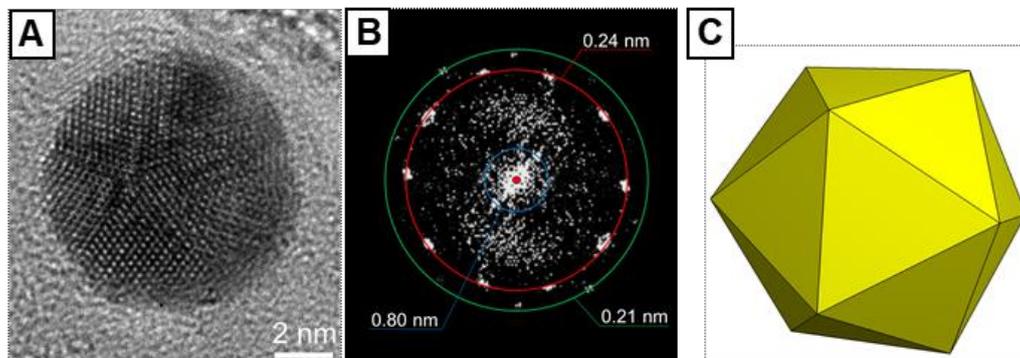


Figura 7. 4. (A) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de diferentes direcciones cristalográficas en nanohíbridos de Au/GQDs icosaédricos. Transformada rápida de Fourier (FFT) de la partícula observada en A. (C) Sólido icosaédrico.

Sin embargo, otras áreas de la muestra mostradas en la Figura 7.5 (A, B) exhibieron principalmente Au@GQDs de forma esférica, así como la presencia de carbono amorfo sin reaccionar. Esto se debe muy probablemente a que el reactivo de GQDs se preparó en exceso.

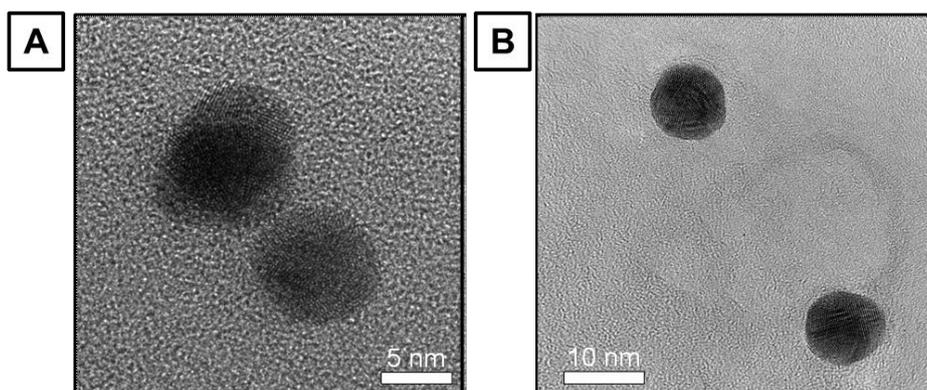


Figura 7. 5. (A) Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de dos nanohíbridos de Au-GQDs superpuestos. (B) Sombra de luz correspondiente a un precursor de GQDs no reaccionado.

También nos encontramos con partículas gemelas unidas a una porción de grafeno no reaccionado como se muestra en la Figura 7.6 A. La FFT correspondiente de esta nanopartícula gemela y los GQDs se muestra en la Figura 7.6 B-C donde se observa el plano Au (111) y se confirma la presencia de grafeno por el patrón de FFT de simetría hexagonal de 0.21 nm (Figura 7.6 D). La forma en la cual han crecido estas nanoestructuras (desde el borde del GQDs) puede implicar que la formación de la semilla inicial se haya producido por un grupo funcional sobre el borde, reforzando la idea de que estos grupos conteniendo oxígeno son los responsables de la reducción de la sal metálica y posterior crecimiento de la nanopartícula.

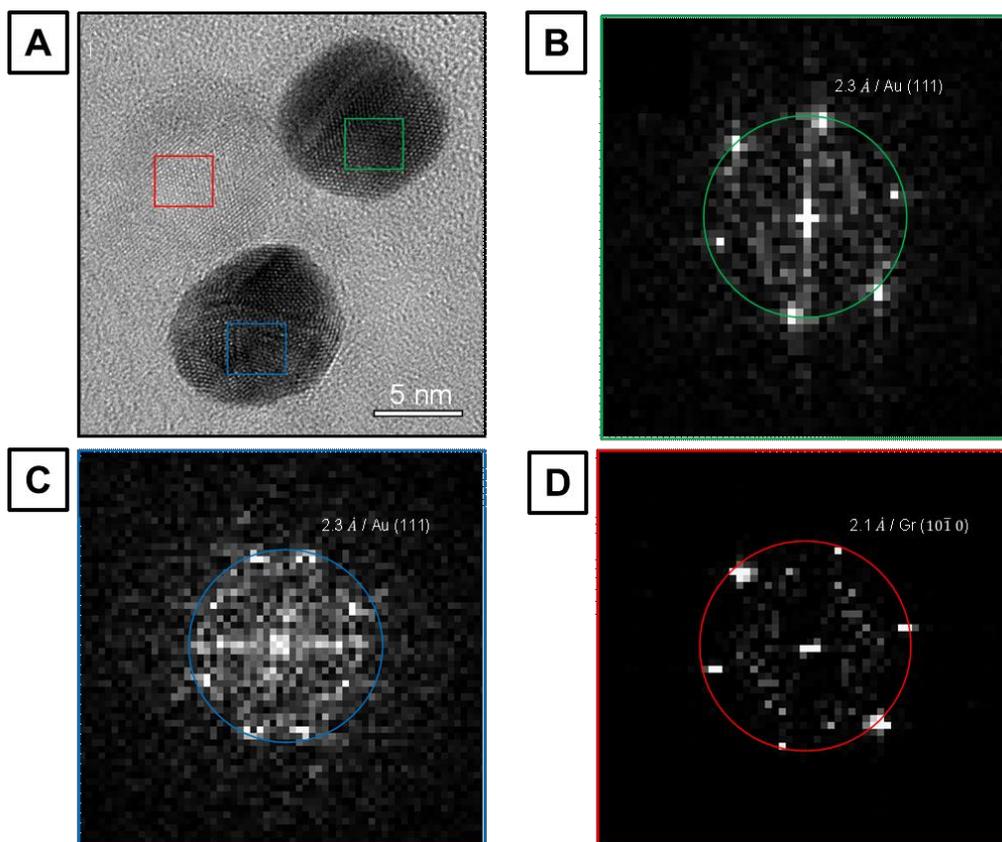


Figura 7. 6. Imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de nanohíbridos de oro (A) con sus correspondientes transformadas rápidas de Fourier (FFT) para nanopartículas gemelas (B, C) y grafeno (D).

La Figura 7.7 muestra los espectros XPS e IR-ATR obtenidos de GQDs-Au NPs recién sintetizados. La Figura 7.7 A muestra espectros XPS deconvolucionados para C 1s que revelan la coexistencia de picos sp^2 y sp^3 a energías de enlace (BE) de 284.1 y 285.1 eV, respectivamente. Además, muestra tres picos distintos a energías de enlace más altas, alrededor de 286.0, 287.0 y 288.4 eV atribuidos a la hibridación sp^3 asociada con grupos C-O, C-O-C y C=O, respectivamente. La Figura 7.7 B muestra el espectro XPS deconvolucionado de O 1s para Au@GQDs que exhibe grupos dominantes de C-O y C=O observados a 531.2 y 532.8 eV, respectivamente. La Figura 7.7 C muestra espectros XPS deconvolucionados de Au f para los Au@GQDs recién sintetizados donde los picos correspondientes a Au $f_{7/2}$ y Au $f_{5/2}$ se registraron a 84.5 y 88.1 eV respectivamente. La energía Au $f_{7/2}$, así como la división de órbita de spin de los picos Au (4f) a 3.6 eV junto

con la posición del pico y la intensidad relativa, son consistentes con datos previamente reportados sobre nanopartículas de Au.²¹¹⁻²¹³ La predominancia de Au metálico indica que el precursor HAuCl₄ fue completamente reducido por los GQDs. La Figura 7.7 D muestra las bandas IR-ATR, que incluyen un pico intenso en ~832 y ~1050/~1110 cm⁻¹, asignado a la flexión fuera del plano de C-H y al estiramiento de C-O de alcoholes primarios/estiramiento C-O-C que surgen de éteres cíclicos y alquilos, respectivamente. La región espectral alrededor de 1366 cm⁻¹ está asociada con grupos metilo correspondientes a modos de flexión asimétrica y simétrica de C-H. A los 1570 cm⁻¹, hay un pico fuerte correspondiente al estiramiento del anillo aromático C=C sp², mientras que el pico en torno a 1736 cm⁻¹ corresponde al estiramiento C=O carbonilo. Además, las bandas entre 2975 y 2850 cm⁻¹ se atribuyen a grupos metilo. El pico amplio alrededor de

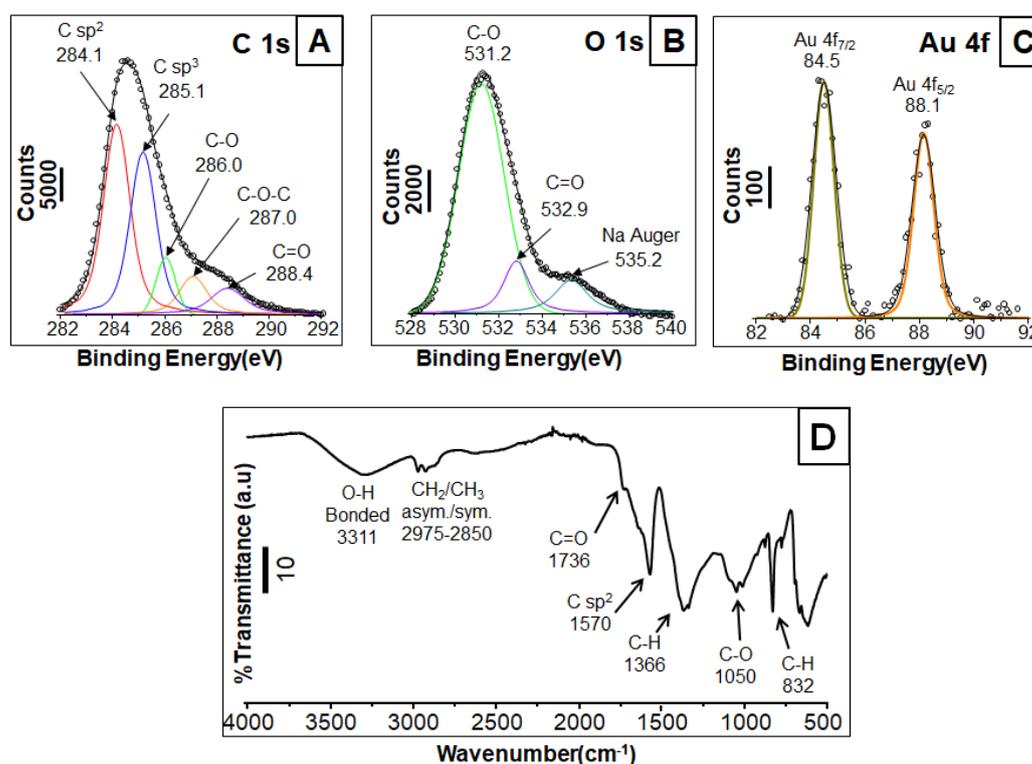


Figura 7. 7. Espectros de XPS desconvolucionados de C 1s (A), O 1s (B) y Au 4f (C) para los NHs de GQDs-Au depositados. Espectro ATR-FTIR para los NHs depositados (D).

3300 cm^{-1} se asigna a grupos hidroxilo O-H enlace. El análisis de picos IR se realizó según Coates et al.¹²² Como era de esperar, los resultados de FTIR se encuentran dentro de las medidas de XPS, ya que ambas técnicas confirmaron la presencia de bandas de C=C, C-O y C-H. Juntos, estos resultados proporcionan una caracterización cuidadosa de la población de grupos funcionales de los Au@GQDs.

7.4.3. Caracterización de Nanohíbridos Pt@GQDs

Inspirado en este nuevo protocolo de síntesis espontánea utilizando GQDs, se ha desarrollado un nuevo protocolo para nanohíbridos de platino/grafeno. Se sintetizaron NHs de Pt altamente cristalinos de 2.3 nm recubiertas con grafeno. La síntesis de NHs de Pt es totalmente nueva y está inspirada en el protocolo de NHs de Au con algunas modificaciones. Tanto el Pt como el grafeno fueron indexados a partir del análisis FFT de imágenes HRTEM obtenidas. La Figura 7.8 A muestra una imagen HRTEM de una zona de 125 x 125 nm del producto sintetizado, se observan partículas altamente cristalinas con algunas características asimétricas. La Figura 7.8 B muestra una vista de cerca de un Pt NH mostrando planos de red bien definidos. La Figura 7.8 C muestra la FFT de los planos ROI Pt {111} así como Gr {1010}. La distribución de tamaños se representa en la Figura 7.8 D mostrando una distribución estrecha de 2.3 ± 0.4 nm. La Figura 7.8 (E, F) muestra otro Pt NH y su correspondiente FFT confirmando la presencia del plano Pt {111}. Las partículas son realmente pequeñas pero su alto contraste permite resolverlas en alta definición. También se observa la difracción correspondiente a platino en el análisis FFT. Los GQDs también se observan rodeando las partículas o en ocasiones debajo de ellas como una lámina fina con poco contraste.

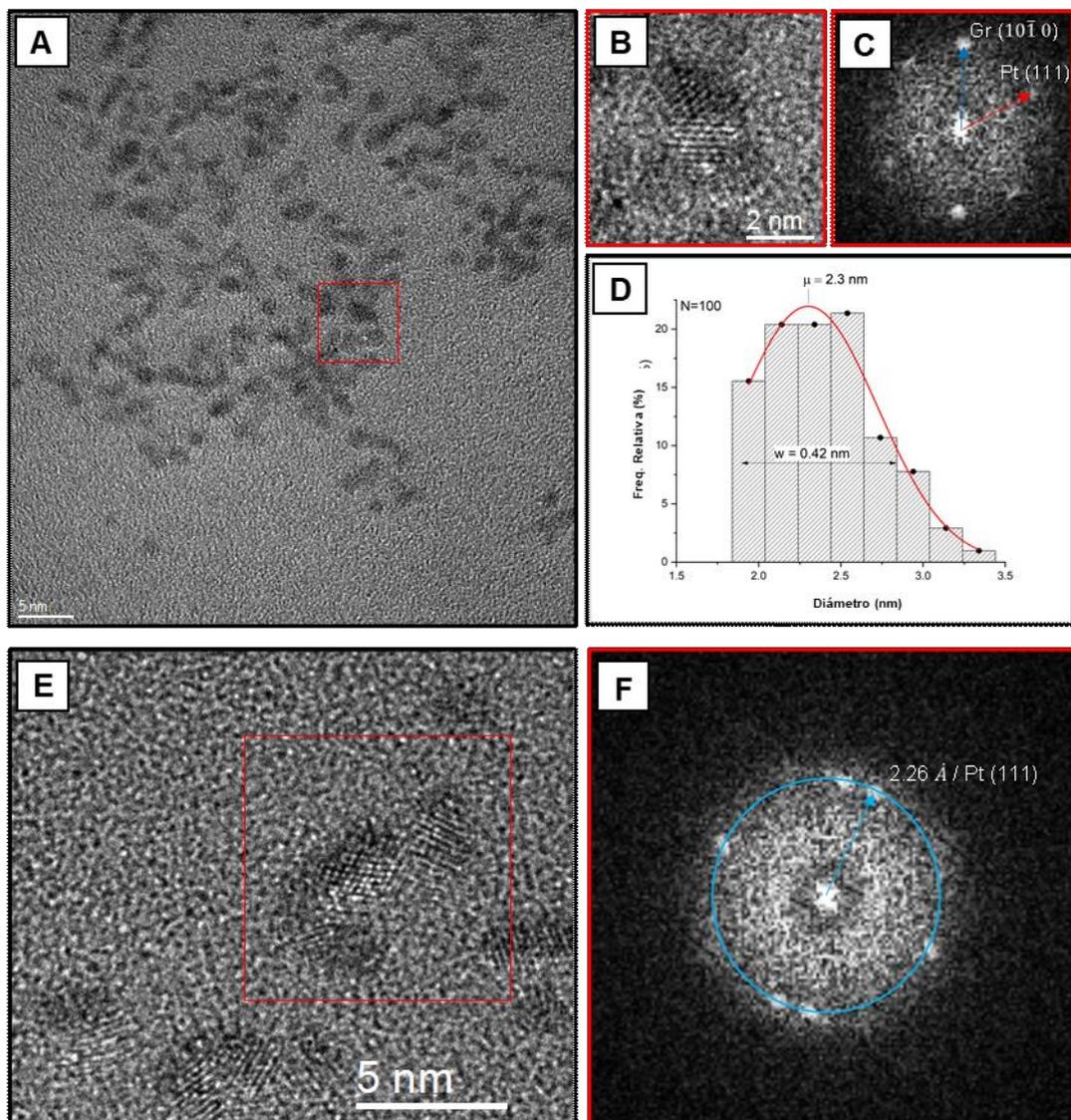


Figura 7. 8. (A) Imagen HRTEM de los Pt@GQDs. Ampliación digital sobre la ROI marcada en rojo (B) y su correspondiente FFT (C). (D) Distribución de tamaño para los Nanohíbridos de Platino. (E) Imagen HRTEM de un Nanohíbrido de Platino y la FFT correspondiente (F).

7.5. Conclusiones

En este capítulo, hemos desarrollado un enfoque novedoso para sintetizar nanopartículas metálicas protegidas por GQDs a través de la reducción de la sal metálica en medio acuoso. Esta estrategia de síntesis recuerda a la biomineralización que ocurre cuando los organismos emplean biomoléculas especializadas (por ejemplo, proteínas y péptidos) para producir materiales híbridos complejos de manera eficiente. El papel clave de los grupos funcionales de los GQDs en el proceso de formación se estudió desactivando estos grupos funcionales, lo que inhibió el proceso de nucleación y crecimiento. En los Au@GQDs utilizando HRTEM, identificamos la presencia de aproximadamente ~ 3 capas de grafeno resueltas a nivel atómico que envuelven al núcleo de oro. La presencia de grupos funcionales de carbono se confirmó posteriormente mediante técnicas de XPS e IR, mientras que los electrones π deslocalizados en el grafeno se confirmaron mediante EELS. Estos nanohíbridos basados en oro exhiben una actividad catalítica superior en una comparación cuidadosa con nanopartículas de oro convencionales, registrando corrientes 4 veces mayores para la detección de glucosa, estos resultados serán oportunamente publicados en el trabajo de tesis doctoral de la Ing. Josefina Ventre (**Ver Capítulo VIII**). A su vez implementamos este mismo protocolo de síntesis para producir nanopartículas de Pt recubiertas por grafeno, las mismas serán utilizadas en estudios futuros para desarrollo de sensores de hidrógeno y gases tóxicos relacionados. Este trabajo abre nuevas vías hacia la síntesis simple de nanoestructuras híbridas núcleo-cáscara que pueden ofrecer soluciones superadoras en varias aplicaciones especialmente en el desarrollo de sensores de glucosa no enzimáticos y sensores de gases.

CAPÍTULO VIII

APLICACIONES

En complemento a la síntesis, simulación y caracterización de nanomateriales se han estrechado lazos de colaboración con distintos grupos e instituciones para hallar aplicaciones específicas donde su implementación resulte beneficiosa y mejore el desempeño global de dispositivos. El espíritu del grupo *Sensores y Electrocatalisis* ha sido siempre ofrecer los nanomateriales sintetizados en aplicaciones que sean de interés para la colaboración internas y externas al grupo en el ámbito nacional e internacional.

Como resultado de fructíferas colaboraciones se han obtenido resultados que han sido publicados en revistas de referato internacional. A continuación, se describen brevemente las aplicaciones llevadas adelante con los nanomateriales desarrollados en esta Tesis.

8.1. Grafeno como Recubrimientos de Materiales Mesoporosos

Utilizando el grafeno sintetizado en el **Capítulo III (Sección 3.3.2)** diseñamos una plataforma de micro/nanofluidica compuesta por grafeno / material mesoporoso.

En la Figura 8.1 puede observarse la plataforma construida. Las microscopías SEM de la sección transversal (A) y vista superior (B) muestran la red de nanoporos. En la Figura 8.1 C se muestra un esquema de la matriz mesoporosa parcialmente cubierta junto con una microscopía óptica de la vista superior que distingue la cobertura de grafeno. En la Figura 8.1 D puede verse el espectro Raman tomado de la lámina de grafeno dispuesta en la capa superior. Esta plataforma permite transportar especies y realizar nanoquímica en sitios específicos bajo la membrana de grafeno. También mostramos un comportamiento distintivo que afecta a la permeabilidad del grafeno, vinculado a la fuerza motriz de los procesos de interacción agua-nanoporo involucrados.

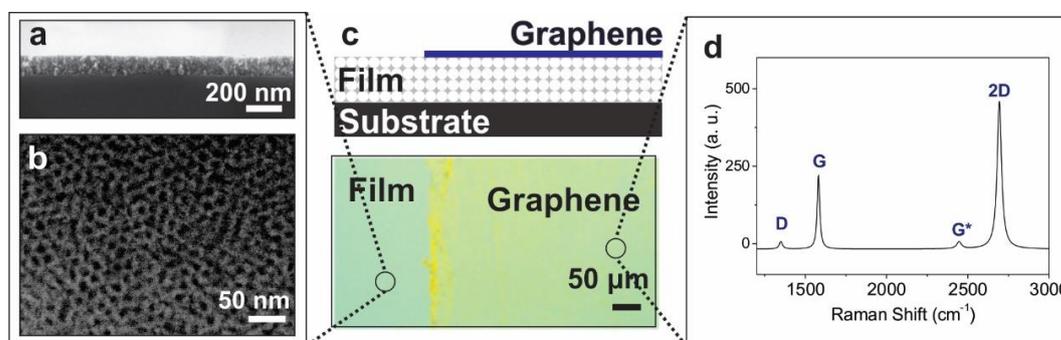


Figura 8. 1. Plataforma material grafeno/ material mesoporoso. Las microscopías electrónicas de barrido de sección transversal (a) y vista superior (b) muestran la red de nanoporos. (c) Esquema de la matriz mesoporosa parcialmente cubierta junto con una microscopía óptica de vista superior que distingue claramente la cobertura de grafeno. (d) Espectro Raman tomado de la lámina de grafeno.

Descubrimos que la presencia de grafeno como recubrimiento retrasa el secado de la gota y permite que el halo de imbibición se propague por una distancia mayor, también comprobamos que la membrana de grafeno permite desarrollar reacciones químicas dentro del material mesoporoso aislando el mismo del ambiente. El control preciso del

entorno del grafeno abre oportunidades para futuros avances tecnológicos, como sensores y actuadores en dispositivos de laboratorio en chip, y para investigaciones sobre interacciones del agua en nanomateriales. Los detalles relacionados al desempeño de este dispositivo se encuentran desarrollados en la tesis de la Dra. Rocío Giménez y en publicaciones relacionadas.⁵¹

8.2. CQDs para la Fotodegradación Rápida de Colorantes Orgánicos

Como ya demostramos en el **Capítulo IV** de esta tesis, la electrooxidación directa de etanol, realizada sobre espuma de Ni, produce estructuras nanométricas y altamente cristalinas similares al grafeno, denominadas puntos cuánticos de carbono (CQDs). A su vez, realizamos simulaciones de diversos dominios sp^2 y sp^3 para comprender las propiedades ópticas de los CQDs al tener en cuenta su contribución como centros absorbentes/luminiscentes en la respuesta óptica global. Estos grupos ricos en oxígeno dentro de los CQDs, confirmados por FTIR y XPS, son útiles para la rápida fotodegradación de colorantes orgánicos, con más del 90% de azul de metileno (MB) degradado en los primeros 5 minutos de exposición a la luz. Este trabajo proporciona ideas cruciales sobre la síntesis electroquímica y las propiedades ópticas generales de las nanoestructuras de carbono. A continuación, exploramos a estas estructuras como efectivos y confiables agentes para la degradación de contaminantes en el agua.

8.2.1. Fotodegradación del Azul de Metileno

Los experimentos de fotodegradación de MB con CQDs fue realizada por Lic. Federico Fioravanti en las instalaciones del INIFQC, como parte de su trabajo doctoral. Brevemente, una cubeta de cuarzo que contienen soluciones con diferentes concentraciones de MB (4.7×10^{-6} , 1.0×10^{-5} y 3.0×10^{-5} M) y CQDs (0.2, 0.5 y 0.8 mg/mL) se mezclaron y expusieron a irradiación UV-vis. Las muestras se irradiaron con una lámpara de descarga de Hg de 100 W (Olympus LH100G) con un rango de longitud de onda entre 250 nm y 750 nm. Las soluciones acuosas de MB y CQDs se agitaron durante 10 minutos en la oscuridad antes del proceso fotoquímico, para asegurar la interacción entre el colorante y los CQDs. El pH de MB se ajustó a 10.5 para una mayor estabilidad y eficiencia. El seguimiento de la degradación de MB se realizó mediante espectroscopía UV-vis utilizando sus dos bandas características 663 y 613 nm.

8.2.2. Fotodegradación de Colorantes Orgánicos.

La Figura 8.2 A muestra espectros de absorbancia UV-vis sucesivos para concentraciones óptimas de CQDs dispersos en una solución de MB 1.0×10^{-5} M antes y después de la exposición a una lámpara UV-visible (250-760 nm) durante 2, 5, 15, 20 y 30 minutos. La fotodegradación de MB se monitoreó observando cambios en la intensidad de dos bandas características ubicadas a 663 y 613 nm correspondientes a MB⁺ y (MB⁺)₂; respectivamente. Se espera que la cinética de fotodegradación para la mayoría de los compuestos orgánicos siga un comportamiento de pseudo-primer orden, dado por la influencia de la concentración inicial del tinte.⁷⁹ Basándonos en la aproximación de Langmuir-Hinshelwood ajustada para reacciones de adsorción en interfaces sólido-líquido, usamos la siguiente ecuación:

$$\ln [C_{MB}/C_{MB0}] = -k' t \quad \text{Ecuación 8.1}$$

donde; C_{MB} es la concentración final de MB después de un período de tiempo t bajo irradiación, C_{MB0} es la concentración inicial de MB, k' corresponde a la constante aparente de velocidad de la degradación fotocatalítica (min^{-1}), y t corresponde al tiempo (en minutos) de irradiación. La Figura 8.2 B muestra la cinética de fotodegradación de MB de 4.7×10^{-6} M a tres concentraciones diferentes de CQDs según se indica. El comportamiento general es similar en todos los casos, con un rendimiento de degradación > 85 % del tinte hasta 30 minutos de irradiación. A concentraciones más altas de CQDs, la velocidad inicial alcanza ~97 % de degradación en los primeros 10 minutos. Este resultado es bastante notable desde el punto de vista de que la mayoría del tinte MB se fotodegrada en solo 5 a 10 minutos de exposición a UV-vis. La Figura 8.2 C muestra la degradación de MB a tres concentraciones iniciales diferentes (3.0×10^{-5} , 1.0×10^{-5} y 4.7×10^{-6} M) mezcladas posteriormente con la misma cantidad de CQDs (0.8 mg. mL^{-1}). La Figura 8.2 D confirma la reacción de pseudo-primer orden, ya que muestra un gráfico

lineal del logaritmo natural de la relación C_{MB}/C_{MB0} vs. el tiempo inicial bajo irradiación durante hasta 2 minutos para soluciones de MB de 4.7×10^{-6} M y 1.0×10^{-5} M. Las pendientes para cada curva determinan los valores de k' y el tiempo de vida media, $t_{1/2}$, como se indica ($t_{1/2} = 0.693/k'$). No se observan diferencias apreciables para la actividad fotocatalítica dada por los CQDs para concentraciones de MB inferiores a 1.0×10^{-5} M. La Figura 8.2 E compara un gráfico de C_t/C_0 vs. tiempo de irradiación para 3 muestras: dos experimentos de control con la concentración óptima de CQDs (0.8 mg. mL^{-1}). Los controles se realizaron con y sin irradiación en una solución que contiene solo MB. Sin irradiación, no hubo cambios aparentes, mientras que, bajo irradiación, el tinte se degradó inicialmente muy lentamente (primeros 5 minutos) y finalmente alcanzó ~40 % después de 30 minutos de exposición. Cuando la concentración óptima de 0.8 mg. mL^{-1} de CQDs se mezcló con MB, hubo una disminución repentina en la intensidad de absorbancia hasta ~5 % de su valor inicial en los primeros 5 minutos bajo irradiación. Esto indica claramente que los CQDs solos son responsables de la fotodegradación rápida y eficiente del tinte.

La Tabla 8.1 compara nuestro trabajo con la literatura y destaca algunos parámetros importantes, incluido el tipo de puntos cuánticos de carbono, el tipo de tinte orgánico, la fuente de luz y la potencia, así como la velocidad y el tiempo de degradación. Un análisis justo sería comparar el rendimiento de nuestros CQDs con aquellos irradiados con lámparas de un rango de longitudes de onda similar. En este caso, los CQDs recién sintetizados superan a otros en cuanto a la cinética de degradación, siendo, en algunos casos, un orden de magnitud más rápido que otros catalizadores expuestos a condiciones similares.²¹⁴⁻²¹⁷ Es razonable esperar tiempos más largos de degradación al emplear lámparas de baja energía como LED⁷⁹ o luces visibles^{79,214,218,219} debido a la baja potencia y a longitudes de onda de irradiación más largas, respectivamente. Estudios adicionales explorarán la irradiación de nuestro catalizador con luces LED. La fotodegradación de

tintes orgánicos utilizando puntos cuánticos de carbono ha sido un área de investigación extensamente estudiada en años anteriores, demostrando una generación rápida y constante de excitones al ser iluminados con luz UV-Vis.^{79,220} La generación de excitones en presencia de grupos epóxido, carboxílico e hidroxilo conduce a la formación de especies radicales sobre los sitios catalíticos ubicados dentro de la nanoestructura.²¹⁷ Los grupos que contienen oxígeno dentro de los CQDs pueden desempeñar un papel crucial en la producción de radicales de oxígeno reactivos al ser iluminados, promoviendo así la transferencia de electrones de la banda LUMO a la banda HOMO para finalmente transferir electrones y disolver oxígeno en la solución.^{79,218}

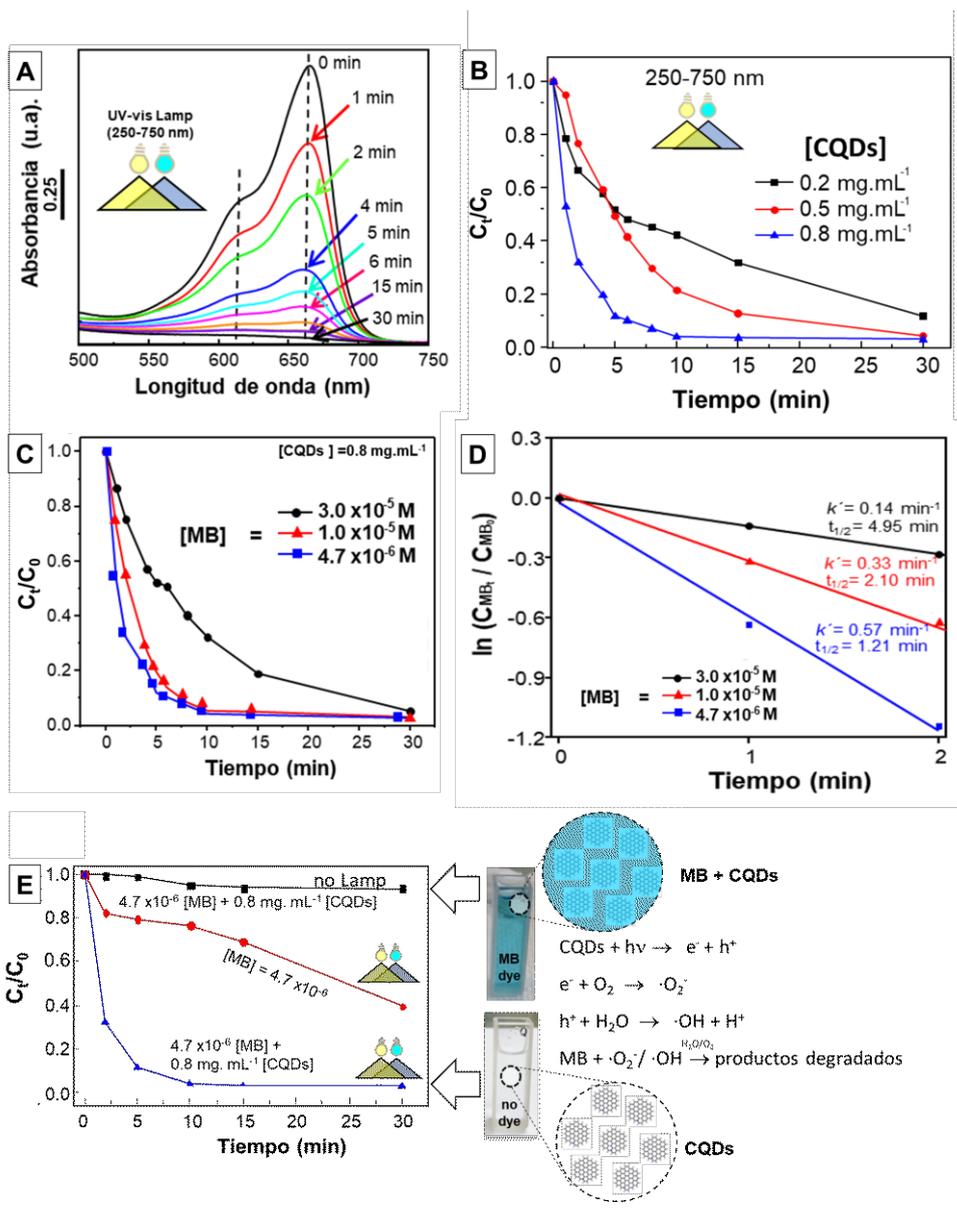


Figura 8. 2. (A) Espectros de absorbanca UV-vis para CQDs (4.7×10^{-6} M) dispersos en una soluci3n de MB de 1.0×10^{-5} M antes (0 min) y despu3s de 2, 5, 15, 20 y 30 minutos de exposici3n a una l3mpara UV-visible de 250-760 nm. (B) Fotodegradaci3n de una soluci3n de MB de 4.7×10^{-6} M utilizando tres concentraciones diferentes de CQDs (0.2 mg/ml, 0.5 mg/mL y 0.8 mg/mL). (C) CQDs (0.8 mg/mL) mezclados con tres concentraciones diferentes de MB (3.0×10^{-5} , 1.0×10^{-5} y 4.7×10^{-6} M) para evaluar la tasa de degradaci3n. (D) Gr3fico del logaritmo natural de la raz3n C_{MB}/C_{MB0} frente al tiempo inicial bajo irradiaci3n durante y hasta 2 minutos, indicando curvas lineales para soluciones de MB de 4.7×10^{-6} M y 1.0×10^{-5} M. (E) Gr3fico de C_t/C_0 frente al tiempo de irradiaci3n para dos experimentos de control realizados en la oscuridad y mediante irradiaci3n en la soluci3n de MB, as3 como en la mezcla de MB con CQDs a concentraciones 3ptimas seg3n se indica. El panel junto a B muestra im3genes 3pticas de las celdas de cuarzo antes y despu3s de la irradiaci3n durante 30 minutos. El dibujo representa los CQDs antes y despu3s de la degradaci3n del colorante.

Tabla 8. 1. La tabla compara nuestro trabajo con la literatura, indicando el fotocatalizador, el tinte, la fuente de luz y potencia, así como la tasa y tiempo de degradación. "NR" significa no reportado.

Fotocatalizador	Tinte	Fuente de Luz	Longitud de Onda	Potencia	Tasa de Degradación	Tiempo de Irradiación	Referencia
Multicapas de GQDs	MB	LED	520 nm y 470 nm	1 W/mm ²	93%	60 min	Ref ⁹
GQDs y GQDs modificados con polímero	MB	Lámpara de Xenón	Visible (corte $\lambda > 400$ nm)	300 W	45%	100 min	Ref ¹⁰
GQDs	MB	Luz Solar	Espectro Completo	NR	45%	100 min	Ref ¹¹
N-CQDs	MB	Lámpara de Xenón, luz solar	Visible (corte $\lambda > 400$ nm) / todo el espectro	500 W / (54×10 ³ ± 5000 lm)	97%	60 min	Ref ¹²
N-CQDs	MB	Luz Solar	Espectro Completo	-	95%	180 min	Ref ¹³
TiO ₂ /N-GQDs	MB	Lámpara UV	Irradiación UV	400 W	85%	70 min	Ref ¹⁴ .
GQDs	Rodamina G	Luz Solar	Espectro Completo	NR	80%	80 min	Ref ¹⁵
GQDs	MB, MO	CFL y LED	400 nm y 750 nm	1000 lm	79% / 52%	120 min / 120 min	Ref ¹⁶
GQDs/Nitruro de Carbono Polimérico	Rodamina B	Lámpara de Xenón	Visible (corte $\lambda > 420$ nm)	300 W	100%	80 min	Ref ¹⁷
S,N-GQDs	Violeta de Cristal y Amarillo Alizarina	Lámpara de Xenón	Irradiación Visible	400 W	91% / 64%	100 min	Ref ¹⁸
TiO ₂ /GQDs	Reactivo Negro 5 (RB5)	Luz Solar	Espectro Completo	NR	100%	30 min	Ref ¹⁹
CQDs Cristalinos	MB	Lámpara de Hg	200-800 nm	100 W	95%	5 min	Este Trabajo

8.3. GQDs y CQDs empleados como co-sensibilizadores para fotoánodos con eficiencia mejorada

Utilizando los GQDs desarrollados en el **Capítulo V** de esta tesis fabricamos fotoánodos con eficiencia mejorada, estos fueron probados en complemento con los desarrollados por la Dr. Ing Messina en su tesis doctoral desde donde se desprendió este trabajo en colaboración. Los GQDs y CQDs fueron obtenidos mediante métodos descendentes y ascendentes, respectivamente. Utilizamos dos métodos top-down para obtener GQDs a partir de espumas de Grafeno. Ambos consisten en la exfoliación de espumas de grafeno; el primero de ellos lo logra a partir de crecer nanopartículas de ZnO sobre la superficie y posteriormente desprender a partir de la agitación magnética con octilaminas, mientras que el segundo consiste en la exfoliación electroquímica de espumas de grafeno en medio alcalino y en presencia de Urea (desarrollados en esta tesis doctoral). Los CQDs fueron obtenidos a utilizando un método “*bottom-up*” que consiste en la carbonización de EDTA. Estas nanopartículas de carbono (GQDs y CQDs) se combinan luego con TiO₂, mezclándolo en solución, adsorbiéndolo con APTES y a través de la deposición por goteo sobre una película de TiO₂ ya formada. Una vez que se forman las películas, se colocan en una celda fotoelectroquímica Zahner y se irradian con luces LED a 450 y 360 nm. Se determina que los CQDs y GQDs funcionan como fotosensibilizadores eficientes, mostrando un aumento de aproximadamente 19 y 20 veces en la densidad de corriente fotocatalítica neta cuando se irradian con luces UV y LED visibles, respectivamente. En la Figura 8.3 puede observarse una comparación entre los sistemas construidos. Los detalles relacionados al desempeño de este dispositivo se encuentran desarrollados en la tesis de la Dra. Mercedes Messina y en la publicación correspondiente.¹⁹³

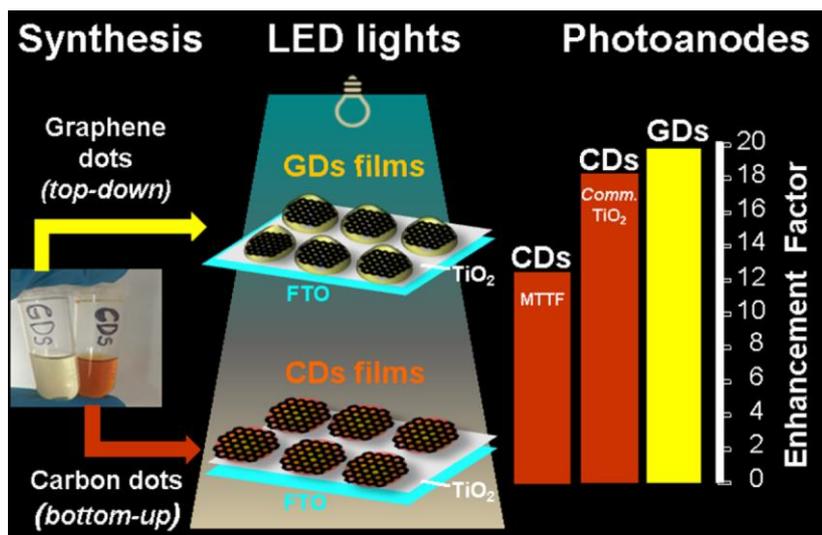


Figura 8. 3. Comparación fotoánodos X/TiO₂/FTO (X= CQDs, GQDs) y su correspondiente aumento en corriente fotocatalítica.

Además, realizamos una medición relativa del rendimiento cuántico (QY) y del tiempo de vida medio de los pares electrón-hueco para todas las muestras de CQDs y GQDs utilizadas en este trabajo. Para determinar el tiempo de vida medio de los pares electrón-hueco (excitones), empleamos la técnica de "conteo de fotones únicos correlacionado en el tiempo" (TCSPC). Esta técnica nos permitió medir con precisión los tiempos de llegada de los fotones emitidos por los excitones al decaer a su estado fundamental.

Basándonos en estos datos, construimos un histograma de tiempo de vuelo y ajustamos curvas exponenciales para modelar el decaimiento temporal de la emisión de luz. El parámetro obtenido del ajuste de curvas nos permitió extraer el tiempo de vida medio de los excitones generados, proporcionando información detallada sobre la dinámica de excitación y emisión de luz en estas nanoestructuras. Estos análisis complementaron nuestra evaluación del rendimiento cuántico (QY), brindando una comprensión más completa de las propiedades ópticas y de fluorescencia de los CQDs y GQDs utilizados en este estudio.

Para los cálculos de QY, construimos las curvas de calibración integrando los espectros de fluorescencia de emisión para diferentes concentraciones de las muestras y la referencia. Aquí, la referencia estándar utilizada corresponde a Rodamina 6G. Para evitar inexactitudes y alinealidades, preparamos diferentes concentraciones de muestras y referencia. Luego trazamos la integral de la intensidad de fluorescencia en función de las distintas absorbancias obtenidas. Es importante destacar que la intensidad de absorbancia de las muestras y la referencia no puede exceder 0.1 (u.a.) para evitar efectos estos efectos no lineales y de reabsorción.

El QY de la muestra desconocida se puede calcular utilizando la Ecuación 8.2:

$$QY_{Muestra} = QY_r \left(\frac{m_m}{m_r} \right) \left(\frac{n_m}{n_r} \right) \quad \text{Ecuación 8.2}$$

Donde; s y r se utilizan para diferenciar entre la muestra y la referencia respectivamente. El parámetro m es la pendiente de la gráfica de la intensidad integrada de emisión versus absorbancia, y n corresponde al índice de refracción del solvente utilizado. En este caso, la muestra y la referencia fueron diluidas en el mismo solvente, es decir que $\left(\frac{n_m}{n_r} \right) = 1$. Se utilizó Rodamina 6G de grado de fluorescencia como referencia estándar, la cual exhibió un rendimiento cuántico reportado de 0.95.

En la Figura 8.4 A, se presentan las curvas de calibración para todas las muestras utilizadas en este estudio, incluyendo Rodamina 6G como referencia estándar. Estas curvas de calibración fueron construidas integrando los espectros de fluorescencia de emisión para diferentes concentraciones de muestras y de la referencia. El objetivo principal fue determinar el rendimiento cuántico (QY) de las muestras, utilizando Rhodamine 6G como una referencia conocida que exhibe un QY reportado de 0.95.

En la Figura 8.4 B, se presentan las mediciones de tiempo de vida de fluorescencia y se utilizó la técnica de "conteo de fotones únicos correlacionado en el tiempo" (TCSPC) con un ajuste tri-exponencial de los datos.

$$f(x) = B_1 e^{-t/\tau_1} + B_2 e^{-t/\tau_2} + B_3 e^{-t/\tau_3} \quad \text{Ecuación 8.3}$$

Este ajuste permite modelar adecuadamente el decaimiento temporal de la fluorescencia. Los dos primeros componentes del ajuste están relacionados con el decaimiento de la muestra (GQDs O CQDs) y el tercer componente corresponde al pico de la excitación. Cada uno de los parámetros τ obtenidos de este ajuste proporciona información sobre los tiempos característicos de decaimiento asociados con los procesos de emisión de luz en las muestras estudiadas. En la Tabla 8.2 se muestran los tipos de muestras, la pendiente (intensidad de fluorescencia vs. absorbancia) y el rendimiento cuántico (QY) obtenido a partir de la Ecuación 8.2. Esta tabla proporciona detalles cruciales sobre las características ópticas de las muestras analizadas, incluyendo cómo la absorbancia se relaciona con la intensidad de fluorescencia y el QY calculado. En la Tabla 8.3 se presentan los valores ajustados para el decaimiento y el tiempo de vida de fluorescencia de la muestra en estudio. Estos valores son resultado del análisis TCSPC y del ajuste tri-exponencial realizado en la Figura 8.4 B. Proporcionan información detallada sobre los tiempos de decaimiento asociados con los procesos de emisión de luz de las muestras estudiadas, lo cual es fundamental para comprender su comportamiento foto-físico.

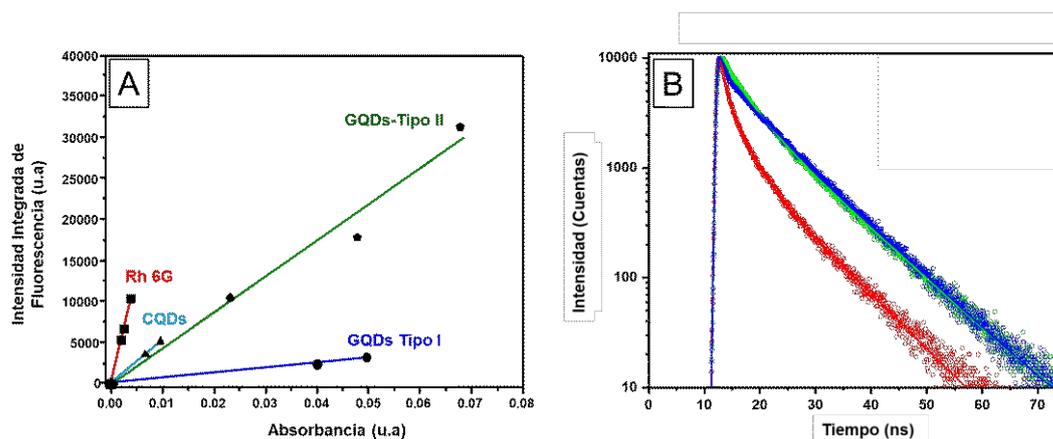


Figura 8. 4. (A) Curvas de calibración para todas las muestras utilizadas en este trabajo, incluyendo Rhodamine 6G (utilizado como referencia estándar) (A). Medición de tiempo vida medio de fluorescencia.

Tabla 8. 2. Tipo de muestra, pendiente (m) y el rendimiento cuántico (QY) obtenido a partir de la Ecuación 8.2.

Muestra	Pendiente (m)	QY
CQDs	712424	0.350
GQDs Tipo I	66483	0.032
GQDs Tipo II	438999	0.212
Rodamina 6G	$1.96 \cdot 10^6$	0.950

Tabla 8. 3. Valores ajustados para el decaimiento y tiempo de vida de fluorescencia de la muestra en estudio.

	Primera Componente			Segunda Componente			Tercera Componente		
	B₁	τ₁	B₁ * τ₁	B₂	τ₂	B₂ * τ₂	B₃	τ₃	B₃ * τ₃
CQDs	0.025	10.50	0.257	0.030	4.23	0.127	0.030	0.56	0.017
GQDs Tipo I	0.009	9.49	0.081	0.027	2.88	0.077	0.085	0.53	0.045
GQDs Tipo II	0.028	10.19	0.287	0.110	4.93	0.543	0.079	0.45	0.035

8.4. GQDs funcionalizados con 8-hidroxiquinolina (8-HQ) para la detección sensible y selectiva de Hg^{2+}

Aquí se informó sobre el uso de puntos cuánticos de grafeno (GQDs), obtenidos a partir de una espuma de grafeno en 3D, funcionalizados con 8-hidroxiquinolina **Capítulo V (Sección 5.3.2.1)** para la detección sensible y selectiva de Hg^{2+} mediante fluorescencia frontal. La gran área superficial y los grupos activos de los GQDs permitieron la funcionalización con 8-HQ para aumentar su selectividad hacia el analito de interés. La sonda de fluorescencia sigue el modelo de Stern-Volmer de pseudo primer orden, dando lugar a una relación directa entre el grado de extinción y la concentración del analito. Se optimizaron diversos parámetros, incluido el pH y el uso de agentes de enmascaramiento, con el fin de mejorar la selectividad hacia Hg^{2+} hasta un límite de detección de 2.4 nmol L^{-1} , como se detalla en la Figura 8.5. Se demostró que los GQDs funcionalizados funcionan perfectamente bajo condiciones adversas como un pH ácido y en presencia de un gran número de interferencias catiónicas y aniónicas para la detección de Hg^{2+} en muestras reales. Detalles de la medición pueden hallarse en la publicación asociada.⁴³

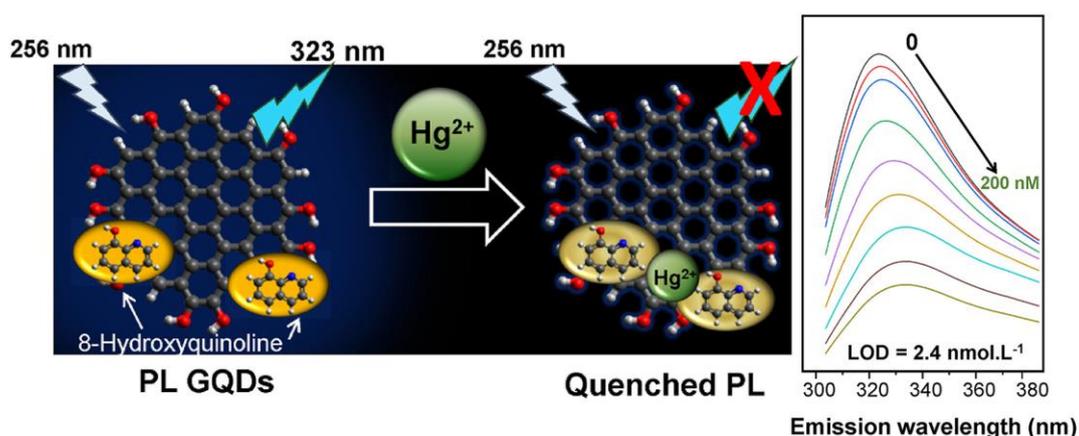


Figura 8. 5. El esquema ilustra la utilización del efecto de apagado en la fluorescencia de GQDs funcionalizados con 8-HQ para detectar y cuantificar Hg^{2+} .

8.5. GQDs funcionalizados con 1,5-Difenilcarbazona (DPC-GQDs) para la detección altamente sensible y selectiva de Fe^{3+} en bebidas alcohólicas

En este trabajo, informamos sobre la síntesis de GQDs funcionalizados con 1,5-difenilcarbazona **Capítulo V (Sección 5.3.2.2)** para la cuantificación selectiva de Fe en vino, a través de espectroscopía de fluorescencia frontal (*“front face Fluorescence spectroscopy”*). Los GQDs cristalinos se obtuvieron mediante una síntesis basada en la exfoliación electroquímica de una espuma de grafeno. El producto de la síntesis se funcionalizó más tarde para detectar únicamente Fe^{3+} entre varios otros iones presentes en la muestra. La detección se basa en la extinción de la emisión de fluorescencia del nanomaterial funcionalizados en presencia del analito, que sigue una relación lineal con la concentración del analito, consistente con el modelo de Stern-Volmer. Se optimizaron diversos parámetros involucrados en las mediciones, incluido el pH y la longitud de onda de excitación, lo que dio lugar a límites de detección (LOD) de 0.014 mg L^{-1} y 0.11 mg L^{-1} en aguas y vinos blancos, respectivamente, como puede verse en la Figura 8.6. Una digestión suave basada en UV y un análisis profundo de las interferencias fueron factores clave para lograr tales LOD.

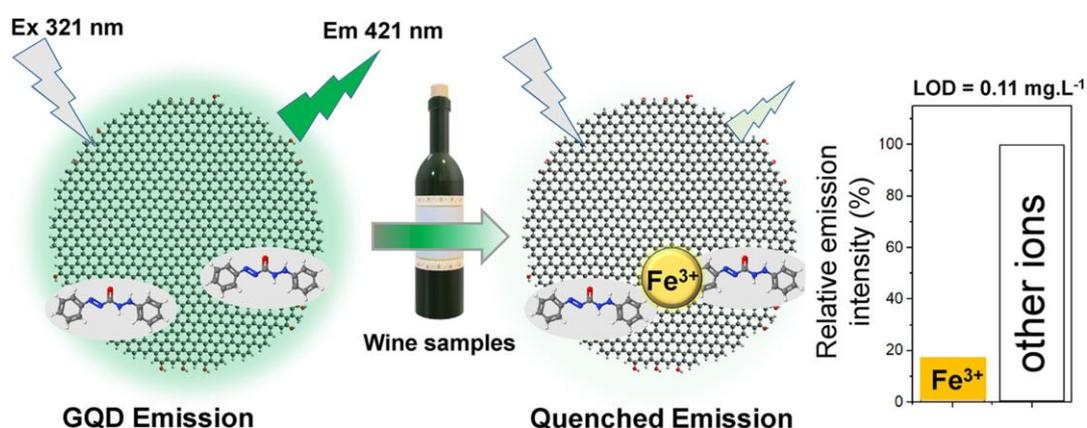


Figura 8. 6. El esquema ilustra la utilización del efecto de apagado en la fluorescencia de GQDs funcionalizados para detectar y cuantificar Fe^{3+} .

Además, las mediciones de fluorescencia mejoraron la aplicabilidad del método al evitar los efectos de apantallamiento que la matriz orgánica comúnmente produce. Una comparación entre el sensor construido y otros desarrollos en el área puede observarse en la Tabla 8.4. Mayores detalles sobre la medición y la construcción de la sonda de fluorescencia pueden hallarse en la publicación relacionada.⁷⁶

Tabla 8. 4. Comparación de los resultados presentados aquí con otros sensores de fluorescencia basados en GQD publicados recientemente para la determinación de Fe³⁺.

<i>Sensor de Fluorescencia</i>	<i>Método de Síntesis</i>	<i>Rango Lineal</i>	<i>LOD</i>	<i>Muestra Real</i>	<i>Referencia</i>
<i>GQDs de una sola capa</i>	Hidrotermal	0 – 85 μM	0.26 μM	Agua del grifo	[5]
<i>GQDs dopados con Er³⁺</i>	Hidrotermal	0.04 – 140 μM	11.2 nM	Suero humano	[38]
<i>GQDs codopados con N y Fe</i>	Hidrotermal	10 – 110 μM	3.21 μM	Suero humano y orina	[39]
<i>GQDs codopados con S y N</i>	Pirólisis a alta temperatura	0 – 20 and 200 – 667 μM	41.1 and 500 nM	Agua del río	[40]
<i>GQDs dopados con N</i>	Corte con vapor ácido	0.50 – 50 μM	Not reported	Agua del grifo	[42]
<i>Hidrogel incrustado con GQDs</i>	Pirólisis (GQDs)	10 – 200 μM	Not reported	Ninguno	[43]
<i>GQDs</i>	Pirólisis	3.5 – 670 μM	1.6 μM	Agua del grifo	[44]
<i>GQDs dopados con N</i>	Hidrotermal	1.6 – 6.0 mM	2.37 μM	Ninguno	[45]
<i>Papel de prueba basado en GQDs de N</i>	Hidrotermal (N-GQDs)	Not reported	0.1 μM	Agua potable	[46]
<i>GQDs dopados con glutación</i>	Pirólisis	1 – 150 μM	0.10 μM	Agua potable	[47]
<i>GQDs DPC (derivados de pirrolidona carbamida)</i>	Exfoliación electroquímica de grafeno tridimensional	0.24 – 115 μM (water) 2.0 – 120 μM (wine)	0.24 μM (water) 2.0 μM (wine)	Agua del grifo, agua de embalse, agua de río y	Este Trabajo

8.6. GQDs funcionalizados con 1-nitroso-2-naftol para la detección y cuantificación de iones Hg^{2+} y Fe^{3+} de forma selectiva utilizando aprendizaje automático

La selectividad, precisión, rapidez y el mínimo uso de instrumentación se han vuelto de suma importancia en la actualidad en áreas de monitoreo ambiental. En este trabajo, modificamos químicamente GQDs y entrenamos un algoritmo de aprendizaje automático (ML) para la cuantificación selectiva de iones Hg^{2+} y Fe^{3+} presentes en muestras reales de agua. La sonda se obtiene mediante una exfoliación electroquímica de espumas de grafeno CVD en presencia de urea, seguida por la funcionalización con 1-nitroso-2-naftol (NN). Los detalles de la caracterización HRTEM y de XPS pueden verse en la figura 8.7 (A-E).

La funcionalización con grupos NN mejora drásticamente la selectividad y sensibilidad hacia Hg^{2+} y Fe^{3+} , como se demostró con límites de detección tan bajos como 0.001 mg L^{-1} y 0.003 mg L^{-1} ; respectivamente. Los cálculos a través de TDDFT sugieren que las moléculas de NN dentro de los GQDs son responsables de la emisión de fluorescencia de la sonda. Los perfiles de espectros de emisión mostraron características distintas entre Hg^{2+} y Fe^{3+} , lo que permitió al modelo de ML cuantificar y discriminar con precisión entre ambos analitos presentes en aguas naturales y potables. El modelo de ML fue validado además mediante mediciones a través de espectroscopia de fluorescencia atómica y espectroscopia UV-vis. Este trabajo representa un paso importante hacia la implementación de GQDs modificados químicamente e inteligencia artificial capaz de detectar, cuantificar y discriminar entre Hg^{2+} y Fe^{3+} presentes en muestras de agua utilizando instrumentación simple, económica y accesible.

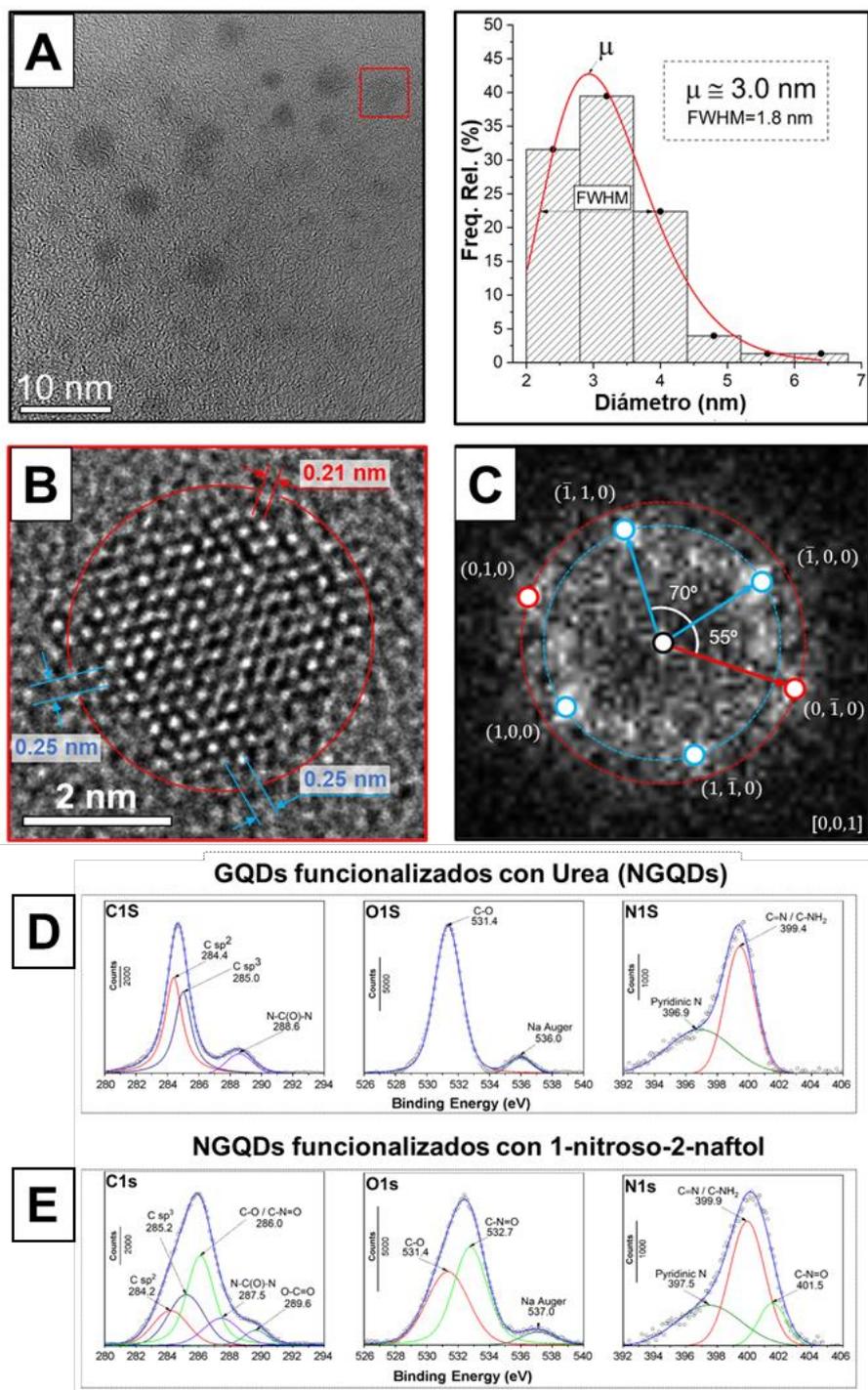


Figura 8. 7. (A) Imagen de HR-TEM de N-GQDs, junto con un histograma que muestra su distribución de tamaños. (B) Ampliación de un N-GQD seleccionado circunscrito por un cuadrado rojo en (A). (C) Transformada de Fourier rápida del N-GQD seleccionado que indica un GQDs d épocas capas con una leve inclinación con respecto al haz incidente. Espectros de XPS de C 1s, O 1s y N 1s para NGQDs (D) y NGQDs (E) modificados con 1-nitroso-2-naftol (NN-NGQDs).

8.7. Modelos TDDFT para interpretar la respuesta óptica de GQDs

En este trabajo participe como codirector en un trabajo final de ingeniería donde desarrollamos modelos de GQDs utilizando PAHs. El objetivo se centró en investigar las propiedades dependientes del tamaño, geometría y química de pequeñas moléculas conocidas como hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAHs), estas buscan emular a los GQDs entendiéndolos como gigantescas moléculas policíclicas aromáticas como puede verse en la Figura 8.8. Si bien no es posible simularlos de manera exacta a través de TDDFT por el elevado costo computacional podemos implementar modelos que interpreten al confinamiento total en GQDs como un compendio de sub dominios sp^2 , permitiendo de esta manera estudiar la respuesta óptica de estos sistemas. Utilizando *Visual Molecular Dynamics*, *Avogadro*, *nanoHUB.org* y *ORCA*, diseñamos PAHs de varios tamaños, geometrías y grupos funcionales para estudiar algunas de sus propiedades optoelectrónicas. Se simuló espectros de absorbancia UV-vis basados en cambios en tamaño, geometría y química en los bordes de los GQDs. Luego, se calculó la energía de la brecha HOMO-LUMO y compararon utilizando tres métodos diferentes incluidos en ORCA correspondientes a la aproximación de Hartree-Fock (H-F), DFT y TDDFT. Los detalles de este cálculo se encuentran en el trabajo de fin de carrera del Ing. Lucas Melia y en la respectiva publicación.⁹⁶

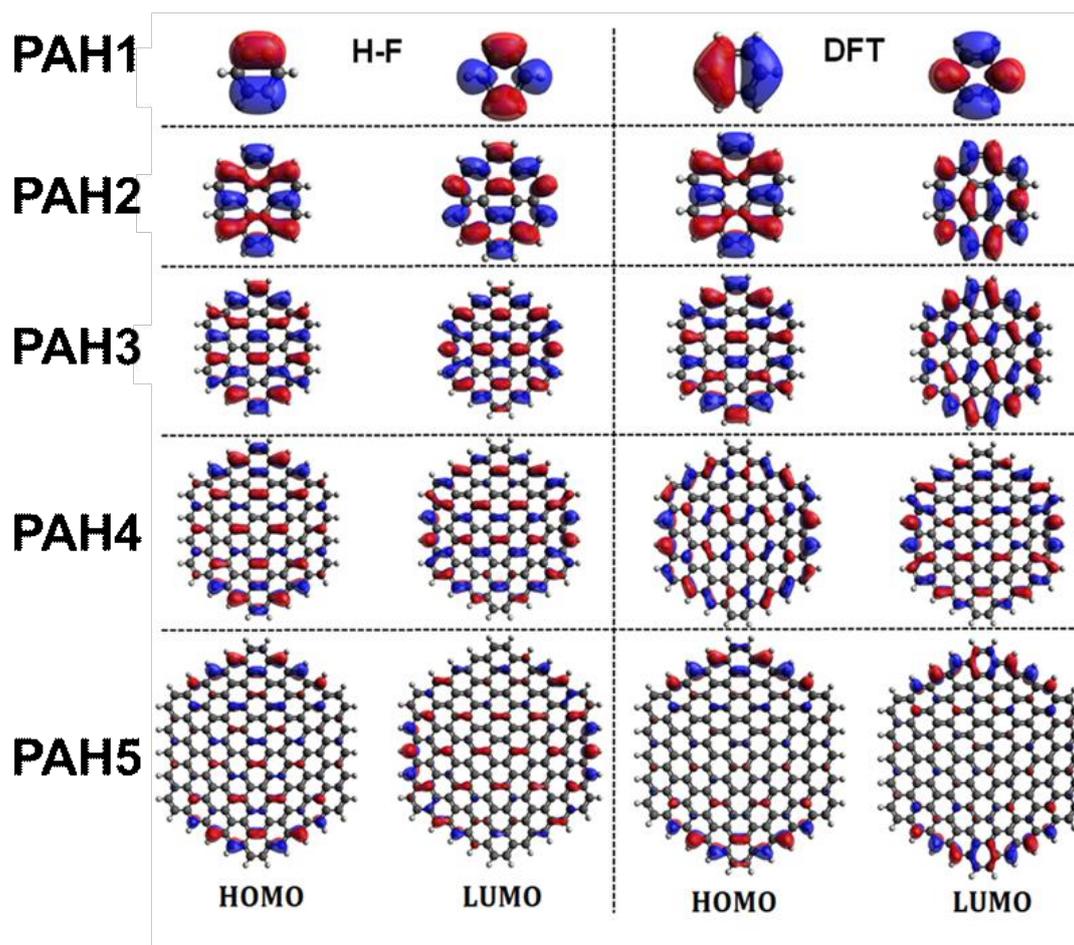


Figura 8. 8. Comparación de los métodos HF y DFT para calcular la distribución de los orbitales moleculares para varias moléculas de hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAHs). PAHN con $2N-1$ = Números de anillos aromáticos comprendidos en el diámetro, excepto PAH6, que no se ejecutó debido al alto costo computacional.

8.8. Nanohíbridos Au@GQDs para detección no enzimática de glucosa

En el **Capítulo VII**, se explora la síntesis de nanopartículas de oro (AuNPs) utilizando puntos cuánticos de grafeno (GQDs) como agentes reductores y estabilizadores, lo que resulta en la formación espontánea de estructuras únicas núcleo-cáscara de Au@GQDs. Los detalles de la síntesis, variaciones de concentraciones, cambios de pH, potencial Z, evolución Uv-Vis y fluorescencia corresponden al trabajo de la Ing. Josefina Ventre y los resultados estarán oportunamente planteados en su tesis doctoral.

Este trabajo fue enviado a publicación siendo la Ing. Josefina Ventre responsable de la síntesis de Au@GQDs y sus variantes, la evaluación de sus capacidades electrocatalíticas y el sensado de glucosa, mientras que el Ing. Santiago Barrionuevo se encargó de la caracterización por HRTEM, EELS, EDS y XPS (**Capítulo VII**); ambos primeros autores.

En este trabajo se demuestra que el proceso de síntesis implica la reducción química del HAuCl_4 en presencia de GQDs, lo que lleva a la formación de nanopartículas núcleo-cáscara monodispersas de Au@GQDs. Los nanohíbridos resultantes tienen un tamaño promedio de 8.6 nm, con una cáscara de grafeno de aproximadamente 1 nm (3-4 capas) recubriendo los núcleos de oro. La presencia de diferentes fases de oro y grafeno dentro de las nanoestructuras, fueron determinadas a través de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y técnicas de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS). Aquí además se demuestra que los nanohíbridos Au@GQDs además de tener un alto rendimiento catalítico y pueden usarse para implementar sensores electroquímicos de glucosa de alta sensibilidad logrando una respuesta lineal (de 2 a 15 mM) y un nivel de detección (LOD) de 2 mM.

CAPÍTULO IX

PARTE FINAL

9.1. Conclusiones Generales.

El desarrollo de nuevos materiales siempre ha sido un catalizador de nuevas tecnologías, con un impacto directo en el posterior desarrollo y avance de la sociedad.

Desde la era prehistórica hasta los tiempos modernos, la lucha humana por la supervivencia y la adaptación a su entorno ha sido impulsada por el descubrimiento de nuevas técnicas y procesos. La capacidad de utilizar las ciencias básicas como la física y la química, combinadas con la ciencia de materiales, para diseñar nuevos materiales átomo por átomo, capa por capa, emerge como una característica distintiva de nuestra era moderna.

En esta Tesis Doctoral se desarrollaron nuevas rutas de síntesis de nanomateriales derivados de grafeno CVD para producir nanomateriales con propiedades y estructuras únicas. A partir del grafeno 2D se obtuvo grafeno bicapa rotado, diseñando un novedoso proceso de transferencia bifásica húmeda. Este fue caracterizado utilizando HRTEM/EELS para determinar la rotación entre capas y medir las singularidades de Van Hove híbridas generadas ante la hibridación de los orbitales pertenecientes a cada capa. Se obtuvieron ángulos de rotación de 3° , 8° y 22° ; los efectos de estas rotaciones en las propiedades electrónicas fueron estudiados a través de modelos “*Tight Binding*”. Además, se demostró una síntesis de puntos cuánticos de carbono (CQDs) altamente cristalinos a

través de electrooxidación de etanol. Se construyó un modelo que interpreta al sistema como un compendio de dominios sp^2/sp^3 , cada uno de estos dominios fue simulado por TDDFT utilizando ORCA.¹⁰³ Estos CQDs son aplicados en la fotodegradación de colorantes orgánicos, reduciendo en un 95% la concentración de MB en solo 5 minutos de irradiación. En paralelo se desarrolló una síntesis electroquímica para producir puntos cuánticos de grafeno (GQDs) a partir de espumas de grafeno CVD en medio alcalino. Se caracterizaron estas nanoestructuras a través de HRTEM determinando que los GQDs conservan la estructura de apilamiento original del grafeno crecido en la espuma y así como su cristalinidad. Hallamos GQDs con apilamientos ABC...ABC que dan lugar a empaquetamiento de tipo FCC. Estos GQDs fueron utilizados como sondas de fluorescencia para la detección ultrasensible y selectiva de iones Hg^{+2} / Fe^{+3} y como co-sensibilizadores para construir fotoánodos con eficiencia mejorada. Por otra parte, se construyeron modelos “*Tight Binding*” utilizando los paquetes de Python (Kwant¹⁷⁵ + Pybinding¹⁷⁹), simulando más de 400 modelos de GQDs variando el tamaño y geometría de borde; se identificó un umbral de tamaño crítico (5.5 nm de diámetro) a partir de los cual aparecen estados de borde localizados, extremadamente útiles para espintrónica y sensado. Los GQDs obtenidos en esta tesis fueron empleados como agentes reductores y estabilizantes en la síntesis química espontánea de nanohíbridos metal-grafeno (metal = Au o Pt), esto derivó en configuraciones de tipo núcleo-cáscara con mejoras sustanciales para dispositivos en el área de electrocatálisis y detección de glucosa. Se caracterizaron estas novedosas nanoestructuras mediante HRTEM/EELS. Se determinó que los nanohíbridos Au@GQDs resultantes tienen un tamaño promedio de 8.6 nm, con una cáscara de grafeno de aproximadamente 1 nm (3-4 capas) recubriendo los núcleos de oro. Los nanohíbridos Pt@GQDs obtenidos a través de la misma estrategia de síntesis, poseen un núcleo de Pt con diámetros de 2.3 nm y una cascara de grafeno de 0.34 nm. Estas

nanosistemas poseen aplicaciones en sensores electroquímicos de alta sensibilidad y detección ultrasensible de hidrógeno.

Esta Tesis Doctoral presenta el desarrollo de nuevas rutas de síntesis para nanomateriales derivados de grafeno CVD, con propiedades y estructuras únicas. Se obtuvo exitosamente: grafeno bicapa rotado con distintos ángulos de rotación, CQDs altamente cristalinos para fotodegradación de colorantes, GQDs para detección de iones y co-sensibilización de fotoánodos, y nanohíbridos metal-grafeno con aplicaciones en electrocatálisis y detección de glucosa. Los resultados de esta investigación abren nuevas posibilidades para el desarrollo de dispositivos y aplicaciones en diversas áreas, como la electrónica, la energía, la catálisis, la biomedicina y la detección de contaminantes. Contribuyendo de esta manera al imparable avance del conocimiento humano en el campo de la ciencia de materiales y nanotecnología.

9.2. Trabajo a Futuro

Haciendo uso de los nanomateriales sintetizados y las técnicas desarrolladas en esta tesis, en complemento a otras nuevas, un dispositivo será construido como corolario y perfeccionamiento de lo expuesto en este trabajo de tesis doctoral. Como trabajo a futuro se planea la construcción de heteroestructuras de Van Der Waals funcionalizadas con nanopartículas núcleo-cáscara. Estas plataformas compuestas por una estructura $X@GQDs/Grafeno/MS_2/Fe_3O_4/Pt$ ($X=Pt, Pd, Co, Ni$; $M=Mo, W$) serán utilizadas para aplicaciones de sensado en Salud, Energía y Medioambiente. En este línea se propone la fabricación de Heteroestructuras de Van der Waals (vdWHs) compuestas por nanomateriales bidimensionales (Grafeno, MoS_2 , WS_2) funcionalizadas con nanopartículas núcleo-cáscara compuestas por un centro metálico (Pt, Pd, Co, Ni) y una cáscara de puntos cuánticos de grafeno (GQDs). El objetivo principal de esta propuesta reside en la síntesis y caracterización de nuevos materiales compuestos, así como la construcción de dispositivos que hagan uso de las propiedades emergentes de la sinergia entre ellos. Estos nanomateriales serán caracterizados individualmente y en conjunto por HRTEM, EELS, AFM, Raman, XPS y XRD a fin de determinar tamaño y orientación de cristalitos, cantidad de capas, presencia de defectos, entrono químico y cristalinidad general de la muestra. Posteriormente, se utilizarán para construir sensores físico-químicos, orientados a detección ultrasensible de gases tóxicos y explosivos (H_2 , H_2S , NH_3), intensidad y orientación de campos magnéticos, así como la posibilidad de abordar la detección de moléculas y compuestos con características magnéticas. Esta propuesta tiene como objetivo explorar y desbloquear el potencial latente de las vdWHs compuestas por grafeno y TMDs funcionalizandolas con nanopartículas para fabricar dispositivos espintrónicos y/o espín-caloritronics para desarrollar dispositivos de sensado útiles en las áreas de salud, energía y medioambiente.

9.3. Anexo I

Anexo I. Esquema experimental para la producción de CQDs y GQDs.

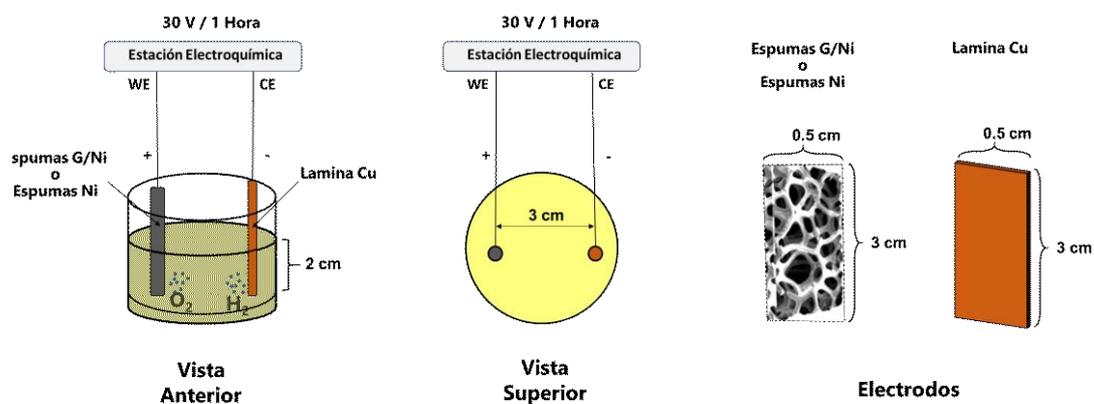


Figura Anexo I. Vista anterior y superior del esquema experimental para la síntesis electroquímica de CQDs y GQDs, se adjuntan una representación de los electrodos con sus respectivas medidas.

9.4. Anexo II

Anexo II. Modelo “Tight Binding” Grafeno Bicapa Rotado (TBLG).

```
""
Modelo Continuo de Bandas de TBLG
""

from numpy import *
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import seaborn as sns

#definimos las constantes para el modelo
theta = 5          #angulo de rotación [°]
omega = 110.7      #acoplamiento entre capas [meV]
d = 1.420          #distancia caracteristica e/ sitios [Armstrong]
hv = 1.5*d*2970    #Velocidad de Fermi para Grafeno[meV*angstrom]
N = 5             #Valor para truncado
valley = +1        #Indice del valle +1 para K, -1 para K'
KDens = 100        #Densidad de puntos

#Parámetros
theta = theta/180.0*np.pi
l = complex(0, 1)
ei120 = cos(2*pi/3) + valley*l*sin(2*pi/3)
ei240 = cos(2*pi/3) - valley*l*sin(2*pi/3)

b1m = 8*np.pi*sin(theta/2)/3/d*np.array([0.5, -np.sqrt(3)/2])
b2m = 8*np.pi*sin(theta/2)/3/d*np.array([0.5, np.sqrt(3)/2])
qb = 8*np.pi*sin(theta/2)/3/sqrt(3)/d*np.array([0, -1])
K1 = 8*np.pi*sin(theta/2)/3/sqrt(3)/d*np.array([-sqrt(3)/2,-0.5])
K2 = 8*np.pi*sin(theta/2)/3/sqrt(3)/d*np.array([-sqrt(3)/2,0.5])

Tqb = omega*np.array([[1, 1], [1, 1]], dtype=complex)
Tqtr = omega*np.array([[ei120, 1], [ei240, ei120]], dtype=complex)
Tqtl = omega*np.array([[ei240, 1], [ei120, ei240]], dtype=complex)
TqbD = np.array(np.matrix(Tqb).H)
TqtrD = np.array(np.matrix(Tqtr).H)
TqtlD = np.array(np.matrix(Tqtl).H)
```

```

#Definimos la red
L = []
invL = np.zeros((2*N+1, 2*N+1), int)
def Lattice(n):
    count = 0
    for i in np.arange(-n, n+1):
        for j in np.arange(-n, n+1):
            L.append([i, j])
            invL[i+n, j+n] = count
            count = count + 1
    for i in np.arange(-n, n+1):
        for j in np.arange(-n, n+1):
            L.append([i, j])

Lattice(N)
siteN = (2*N+1)*(2*N+1)
L = np.array(L)

#Definimos los elementos del Hamiltoniano
def Hamiltonian(kx, ky):
    H = array(zeros((4*siteN, 4*siteN)), dtype=complex)
    for i in np.arange(siteN):
        #Términos en la diagonal de la matriz
        ix = L[i, 0]
        iy = L[i, 1]
        ax = kx - valley*K1[0] + ix*b1m[0] + iy*b2m[0]
        ay = ky - valley*K1[1] + ix*b1m[1] + iy*b2m[1]

        qx = cos(theta/2) * ax + sin(theta/2) * ay
        qy = -sin(theta/2) * ax + cos(theta/2) * ay

        H[2*i, 2*i+1] = hv * (valley*qx - l*qy)
        H[2*i+1, 2*i] = hv * (valley*qx + l*qy)

    #Términos fuera de la diagonal de la matriz
    j = i + siteN
    H[2*j, 2*i] = TqbD[0, 0]
    H[2*j, 2*i+1] = TqbD[0, 1]
    H[2*j+1, 2*i] = TqbD[1, 0]
    H[2*j+1, 2*i+1] = TqbD[1, 1]
    if (iy != valley*N):
        j = invL[ix+N, iy+valley*1+N] + siteN
        H[2*j, 2*i] = TqtrD[0, 0]
        H[2*j, 2*i+1] = TqtrD[0, 1]
        H[2*j+1, 2*i] = TqtrD[1, 0]
        H[2*j+1, 2*i+1] = TqtrD[1, 1]
    if (ix != -valley*N):
        j = invL[ix-valley*1+N, iy+N] + siteN
        H[2*j, 2*i] = TqtlD[0, 0]
        H[2*j, 2*i+1] = TqtlD[0, 1]
        H[2*j+1, 2*i] = TqtlD[1, 0]
        H[2*j+1, 2*i+1] = TqtlD[1, 1]

```

```

for i in np.arange(siteN, 2*siteN):
    #Términos en la diagonal de la matriz
    j = i - siteN
    ix = L[j, 0]
    iy = L[j, 1]
    ax = kx - valley*K2[0] + ix*b1m[0] + iy*b2m[0]
    ay = ky - valley*K2[1] + ix*b1m[1] + iy*b2m[1]

    qx = cos(theta/2) * ax - sin(theta/2) * ay
    qy = sin(theta/2) * ax + cos(theta/2) * ay

    H[2*i, 2*i+1] = hv * (valley*qx - l*qy)
    H[2*i+1, 2*i] = hv * (valley*qx + l*qy)

#Términos fuera de la diagonal de la matriz
H[2*j, 2*i] = Tqb[0, 0]
H[2*j, 2*i+1] = Tqb[0, 1]
H[2*j+1, 2*i] = Tqb[1, 0]
H[2*j+1, 2*i+1] = Tqb[1, 1]
if (iy != (-valley*N)):
    j = invL[ix+N, iy-valley*1+N]
    H[2*j, 2*i] = Tqtr[0, 0]
    H[2*j, 2*i+1] = Tqtr[0, 1]
    H[2*j+1, 2*i] = Tqtr[1, 0]
    H[2*j+1, 2*i+1] = Tqtr[1, 1]
if (ix != valley*N):
    j = invL[ix+valley*1+N, iy+N]
    H[2*j, 2*i] = Tqtl[0, 0]
    H[2*j, 2*i+1] = Tqtl[0, 1]
    H[2*j+1, 2*i] = Tqtl[1, 0]
    H[2*j+1, 2*i+1] = Tqtl[1, 1]

```

```

#Calculo autovalores
eigenvalue,featurevector=np.linalg.eig(H)
#Los ordenamos
eig_vals_sorted = np.sort(eigenvalue)
#eig_vecs_sorted = featurevector[:,eigenvalue.argsort()]
e=eig_vals_sorted
return e

# Defino las trayectorias en el espacio reciproco
kD = -qb[1]
KtoKp = np.arange(-1/2, 1/2, 1/KDens)
KptoG = np.arange(1/2, 0, -1/2/KDens)
GtoM = np.arange(0, sqrt(3)/2, 1/KDens)
MtoK = np.arange(-sqrt(3)/4, -sqrt(3)/2, -1/KDens)

AllK = len(KtoKp) + len(KptoG) + len(GtoM) + len(MtoK)
E = np.zeros((AllK,4*siteN), float)

for i in range(0,len(KtoKp)):
    k = KtoKp[i]
    E[i] = np.real(Hamiltonian(sqrt(3)/2*kD,k*kD))
for i in range(len(KtoKp), len(KptoG)+len(KtoKp)):
    k = KptoG[i-len(KtoKp)]
    E[i] = np.real(Hamiltonian(sqrt(3)*k*kD, k*kD))
for i in range(len(KtoKp)+len(KptoG), len(KtoKp)+len(KptoG)+len(GtoM)):
    k = GtoM[i-len(KtoKp)-len(KptoG)]
    E[i] = np.real(Hamiltonian(-1/2.0*k*kD, -sqrt(3)/2*k*kD))
for i in range(len(KtoKp)+len(KptoG)+len(GtoM), AllK):
    k = MtoK[i-len(KtoKp)-len(KptoG)-len(GtoM)]
    E[i] = np.real(Hamiltonian(k*kD, (-1/sqrt(3)*k-1.0)*kD))

for j in range(0,4*siteN):
    plt.plot(np.arange(AllK), E[:,j], linestyle="-", linewidth=2)

plt.title("Moir\\{e} bands of Theta Twisted Bilayer Graphene", fontsize=20)
plt.xlim(0, AllK)
plt.ylim(-4000,4000)
plt.xticks([0,len(KtoKp),len(KptoG)+len(KtoKp),len(KtoKp)+len(KptoG)+len(Gto
M), AllK], ('K', "K$^$", '$\Gamma$', 'M', 'K'), fontsize=20)
plt.yticks(fontsize=13)
plt.ylabel('E(meV)', fontsize=20)
plt.tight_layout()
plt.show()

```

```
##### CALCULO DOS#####

AllK = len(np.arange(0, 1, 0.01)) * len(np.arange(0, 1, 0.01))
E = np.zeros((AllK,4*siteN), float)
kD = -qb[1]
count = 0
for m in np.arange(0, 1, 0.01):
    for n in np.arange(0, 1, 0.01):
        kx = (m-n) * sqrt(3)/2
        ky = (m+n) * 3.0/2 - 1
        E[count] = np.real(Hamiltonian(kx*kD, ky*kD))
        count = count + 1

#####Guardar autovalores para futuro uso
import pandas as pd
EinBZ = E.flatten()
dataframe = pd.DataFrame(EinBZ)
dataframe.to_csv('EinBZ.csv', index=False, sep=',')
#####

##### PLOTEO DOS#####
data = np.loadtxt('EinBZ.csv', delimiter=',')
sns.displot([i for i in data if (i<4000 and i>-4000)], kde=False, bins=200)
plt.xlabel('\$epsilon\$')
plt.ylabel('DOS')
plt.show()
sns.displot([i for i in data if (i<250 and i>-250)], kde=False, bins=20)
plt.xlabel('\$epsilon\$')
plt.ylabel('DOS')
plt.show()
```

9.5. Anexo III

Anexo III. Código en Python para modelo “Tight Binding” de GQDs.

```
# Edge State Emergence in GQDs by Ing. Santiago Barrionuevo
# =====
# Based on the KWANT package and examples
# ENJOY!
# S.D.B
#####
# Python Libraries for import
import kwant
from math import pi, sqrt, atan2, cos
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib.ticker as ticker
import scipy.linalg as la
import scipy.constants as c
import numpy as np
import scipy
import csv
import pandas as pd
from shapely.geometry import Point
from shapely.geometry.polygon import Polygon
import scipy.sparse.linalg as sla
import random
import seaborn as sns
#####
# Now let's define the graphene lattice
sin_30, cos_30 = (0.5, sqrt(3) / 2)
a_0=1.4142
a_1=sqrt(3)*a_0
a_2=sqrt(3)*a_0
lat = kwant.lattice.general([(a_1*sqrt(3)/2, a_1*1/2),
(a_2*sqrt(3)/2,a_2* -1/2)],[(a_0, 0), (2*a_0, 0)])
a, b = lat.sublattices
#####
# AUX ROUTINES
# OK Kwant, let's build a Graphene like system, wanna build a graphene quantum
# want to build a graphene quantum dot

def make_system(r,t=-2.7, tp=0):

    def circle(pos):
        x, y = pos

        return (x)**2 + (y)**2 <= ((r)**2)

    sys = kwant.Builder()
    sys[lat.shape(circle, (0, 0))] = 0
    sys[lat.neighbors()] = t
```

```

sys.eradicate_dangling()

return sys

def make_system_poly(r,t=-2.7, tp=0):

def circle(pos):
    N=6
    poly=[]
    angle = np.linspace( 0.5 * np.pi , 2 * np.pi + 0.5 *np.pi , N+1 )
    p1 = r * np.cos( angle )
    p2 = r * np.sin( angle )
    x, y = pos
    point = Point(x, y)
    poly=zip(p1, p2)
    polygon = Polygon(poly)
    Result=polygon.contains(point)
    return Result

sys = kwant.Builder()
sys[lat.shape(circle, (0, 0))] = tp
sys[lat.neighbors()] = t

##### CODE TOR RANDOM DELETE SITES
DEL=0
if DEL==1:
#####
    long = [1,2,3]
    deleted_sites = []
    for i in long:
        a_1 = random.randint(-3, 3)
        b_1 = random.randint(-3, 3)
        c_2 = random.randint(-3, 3)
        d_2 = random.randint(-3, 3)
        if [a_1, b_1] not in deleted_sites:
            del sys[a(a_1, b_1)]
            print(a_1, b_1)

        if [c_2, d_2] not in deleted_sites:
            del sys[b(c_2, d_2)]
            print(c_2, d_2)
        deleted_sites.append([a_1, b_1])
        deleted_sites.append([c_2, d_2])

#####
sys.eradicate_dangling()
return sys

```

```

#Plot the system in various forms
def plot_system(sys,r):

#### FIG 1
fig, ax = plt.subplots(figsize=(20,20),facecolor='none')
kwant.plot(sys, site_size=0.25, site_color=(0, 0, 0, 1),hop_lw=0.1,ax=ax)
plt.xlabel('X-Dim [nm]',fontsize=30)
plt.ylabel('Y-Dim [nm]',fontsize=30)
#plt.title( 'GQD Diam='+str(round(2*r/10, 1))+ ' nm',fontsize=30)
plt.xticks(fontsize=30 )
plt.yticks(fontsize=30 )
ticks_x = ticker.FuncFormatter(lambda x, pos: '{0:g}'.format(x/10))
ax.xaxis.set_major_formatter(ticks_x)
ticks_y = ticker.FuncFormatter(lambda y, pos: '{0:g}'.format(y/10))
ax.yaxis.set_major_formatter(ticks_y)
circle1 = plt.Circle((0, 0), r,linewidth=2.5, color='black',fill=0,linestyle=':')
fig = plt.gcf()
ax = fig.gca()
#ax.add_artist(circle1)
plt.axis('off')
file_name="GQD_SYSTEM_"+str(round(r, 2))+ "_SYSTEM_+".png"
plt.savefig(file_name)
plt.show()

#### FIG 2 WITH SITE A AND B WITH DIFFERENT COLORS
def family_colors(site):
    return (0, 0, 0, 0.5) if site.family == a else (1, 0, 0, 0.5)

fig, ax = plt.subplots(figsize=(20,20),facecolor='none')
#kwant.plot(sys, site_size=0.1, site_color=(0, 0, 1, 0.3),hop_lw=0.1,ax=ax)
kwant.plot(sys, site_size=0.2, site_color=family_colors,hop_lw=0.1,ax=ax)

plt.xlabel('X-Dim [nm]',fontsize=30)
plt.ylabel('Y-Dim [nm]',fontsize=30)
#plt.title( 'GQD Diam='+str(round(2*r/10, 1))+ ' nm',fontsize=30)
plt.xticks(fontsize=30 )
plt.yticks(fontsize=30 )
ticks_x = ticker.FuncFormatter(lambda x, pos: '{0:g}'.format(x/10))
ax.xaxis.set_major_formatter(ticks_x)
ticks_y = ticker.FuncFormatter(lambda y, pos: '{0:g}'.format(y/10))
ax.yaxis.set_major_formatter(ticks_y)
circle1 = plt.Circle((0, 0), r,linewidth=2.5, color='red',fill=0,linestyle=':')
fig = plt.gcf()
ax = fig.gca()
#ax.add_artist(circle1)
plt.axis('off')
file_name="GQD_SYSTEM_"+str(round(r, 2))+ "_SYSTEM_+".png"
plt.savefig(file_name)
plt.show()

```

```

## ab stacked
#### FIG 2 WITH SITE A AND B WITH DIFFERETN COLORS
def family_colors(site):
    return (0, 0, 1, 0.5) if site.family == a else (0, 1, 0, 0.5)

fig, ax = plt.subplots(figsize=(20,20),facecolor='none')
#kwant.plot(sys, site_size=0.1, site_color=(0, 0, 1, 0.3),hop_lw=0.1,ax=ax)
kwant.plot(sys, site_size=0.2, site_color=family_colors,hop_lw=0.1,ax=ax)

plt.xlabel('X-Dim [nm]',fontsize=30)
plt.ylabel('Y-Dim [nm]',fontsize=30)
#plt.title( 'GQD Diam='+str(round(2*r/10, 1))+ ' nm',fontsize=30)
plt.xticks(fontsize=30 )
plt.yticks(fontsize=30 )
ticks_x = ticker.FuncFormatter(lambda x, pos: '{0:g}'.format(x/10))
ax.xaxis.set_major_formatter(ticks_x)
ticks_y = ticker.FuncFormatter(lambda y, pos: '{0:g}'.format(y/10))
ax.yaxis.set_major_formatter(ticks_y)
circle1 = plt.Circle((0, 0), r,linewidth=2.5, color='red',fill=0,linestyle=':')
fig = plt.gcf()
ax = fig.gca()
#ax.add_artist(circle1)
plt.axis('off')
file_name="GQD_SYSTEM_"+str(round(r, 2))+ "_SYSTEM_+".png"
plt.savefig(file_name)
plt.show()

return()

def plot_dos(labels_to_data, r):
    print('DOS')
    plt.figure(num=None, figsize=(20, 20), dpi=100, facecolor='w', edgecolor='red')
    for label, (x, y) in labels_to_data:
        plt.plot(x, y.real, label=label, linewidth=4,color='r')

    plt.xlim([-3, 3])
    plt.xlabel('Number of States',fontsize=30)
    plt.ylabel('Energy [eV]',fontsize=30)
    plt.title('Eigenvalue Distribution ',fontsize=30)
    plt.xticks(fontsize=30 )
    plt.yticks(fontsize=30 )

    file_name="GQD_Histo_"+str(round(r, 2))+ ".png"
    plt.savefig(file_name)
    plt.show()

```

```

def eigen(sys,r):
    k_t=0.0257 # Boltzmann constant at t=273, thermal residual energy = 25.7 meV
    Num=list(range(1,40,1))
    k_t_vector=k_t*np.ones(40)
    cant_edge=0
    ##

    ##
    sys = sys.finalized()
    ham = sys.hamiltonian_submatrix()

    auto,evecs = la.eigh(ham)
    print('Total States:',len(auto))

    ##
    spectrum = kwant.kpm.SpectralDensity(sys, rng=0)
    energies, densities = spectrum()
    plot_dos([('densities', (energies, densities))],r)

    ##

    N=list(range(0,len(auto),1))
    ini=np.array(auto)

    print('This is the difference beetwen HOMO-LUMO STATE')
    diff_energy=(auto[int(len(auto)/2+1)]-auto[int(len(auto)/2-1]))
    print('HOMO-LUMO Diference:',diff_energy)

    #Saving the eigenvalues and eigenvectors of the this system
    df = pd.DataFrame(auto)
    file_name="EIGEN_A"+str(round(r, 2))+".csv"
    df.to_csv(file_name, index = False)

    df = pd.DataFrame(np.real(evecs))
    file_name="EIGEN_B"+str(round(r, 2))+".csv"
    df.to_csv(file_name, index = False)

    df = pd.DataFrame(ham)
    file_name="HAMILTONIAN"+str(round(r, 2))+".csv"
    df.to_csv(file_name, index = False)

    # Eigenvlaues Histogram
    print('Eigenvalues')
    plt.figure(num=None, figsize=(20, 20), dpi=100, facecolor='w', edgecolor='red')
    plt.hist(auto, bins = 20,orientation='vertical',range=(-1,1),align='mid')
    plt.xlabel('Number of States',fontsize=30)
    plt.ylabel('Energy [eV]',fontsize=30)
    plt.title('Eigenvalue Distribution ',fontsize=30)
    plt.xticks(fontsize=30 )
    plt.yticks(fontsize=30 )

```

```

file_name="GQD_Histo_"+str(round(r, 2))+".png"
plt.savefig(file_name)
plt.show()

# Eigenvalues Histogram
print('Eigenvalues')
plt.figure(num=None, figsize=(20, 20), dpi=100, facecolor='w', edgecolor='red')
plt.hist(auto, bins = 300,orientation='vertical',range=(-3,3),align='mid')
plt.xlabel('Number of States',fontsize=30)
plt.ylabel('Energy [eV]',fontsize=30)
plt.title('Eigenvalue Distribution ',fontsize=30)
plt.xticks(fontsize=30 )
plt.yticks(fontsize=30 )

file_name="GQD_Histo_"+str(round(r, 2))+".png"
plt.savefig(file_name)
plt.show()
#####---->Wavefunctions<----#####

print('and the EDGE STATE ,if there is one...')

fig,ax=plt.subplots(1,1,figsize=(10,10))
param_line=0.1
for n in N :
    if (-k_t)<=ini[n]<=(+k_t) :
        cant_edge=cant_edge+1
        print("WE\`VE GOT A WINNEEEEEER!!!")
        print("Wavefunctions of GQD number=',n)
        print("Its eigenvalue is equal to the energy of this state=',ini[n],'eV")

        wf = abs(evecs[:, n])**2

        def site_size(i):

            return 3 * wf[i] / wf.max()

        kwant.plot(sys,      site_size=site_size,      site_color=(1,      0,      0,
0.3),hop_lw=param_line,ax=ax)

        param_line=0

list_cant_edge=[cant_edge]
print('cantidad de estados de borde:',list_cant_edge)
list_cant_edge.append(r)

```

```
#####
df = pd.DataFrame(list_cant_edge)
file_name="CANT_EDGE"+str(round(r, 2))+".csv"
df.to_csv(file_name, index = False)

#####

if cant_edge != 0:

    spectrum = kwant.kpm.SpectralDensity(sys)

    print('TOTAL Number of States:', np.real(spectrum.integrate()))

    fermi = lambda E: 1 / (np.exp((E - 4.65) / 300) + 1)

    fermi = lambda E: 1 / (np.exp((E - 0) / 300) + 1)

    plt.xlabel('X-Dim [nm]',fontsize=30)
    plt.ylabel('Y-Dim [nm]',fontsize=30)
    plt.title('GQD Diam='+str(round(2*r/10, 2))+ ' nm',fontsize=30)
    #plt.title('GQD Diam='+str(10)+ ' nm',fontsize=30)
    plt.xticks(fontsize=30 )
    plt.yticks(fontsize=30 )

    ticks_x = ticker.FuncFormatter(lambda x, pos: '{0:g}'.format(x/10))
    ax.xaxis.set_major_formatter(ticks_x)
    ticks_y = ticker.FuncFormatter(lambda y, pos: '{0:g}'.format(y/10))
    ax.yaxis.set_major_formatter(ticks_y)

    circle1 = plt.Circle((0, 0), r,linewidth=2.5, color='black',fill=0,linestyle=':')
    fig = plt.gcf()
    ax = fig.gca()
    ax.add_artist(circle1)

    plt.axis('off')

    plt.show()
return auto
```

```
# This is the MAIN FUNCTION and the way the routine it's going to be executed
def main():
```

```
    print('Welcome to the DOS Calculator 2020 by Ing. Barrionuevo')
    print('Remember: "Science it\'s about asking the right question')
    print(', are you ready?....now let\'s go!')
```

```
    R_MAX=30
    R_MIN=12.5
```

```
    R=np.arange(R_MIN, R_MAX, 0.1)
    number_systems=0
    states_old=0
```

```
#####
```

```
    print('first... let me estimate the work!')
```

```
    # This couple of lines estimates the number of sites,
    #could be changed for a counting site function
    sys = make_system_poly(R_MAX,tp=0)
    fsyst = sys.finalized()
    spectrum = kwant.kpm.SpectralDensity(fsyst)
    states=np.real(spectrum.integrate())
    # until here
```

```
    print('...')
    print('This is the max site number the biggest system in the scan:',states)
    print('...')
```

```
    for r in R :
        pos_edge=[]
        pos_edge_armchair=[]
        pos_edge_zigzag=[]
        pos_edge_S_zigzag=[]
```

```
        # This couple of lines estimates the number of sites,
        # could be changed for a counting site function
        sys = make_system_poly(r,tp=0)
        fsyst = sys.finalized()
        spectrum = kwant.kpm.SpectralDensity(fsyst)
        states_new=np.real(spectrum.integrate())
```

```
        #-----
```

```
        if states_new >= states_old+1 :
```

```

print('These are the Eigenvalues and Eigenfunctions for GQD=',r)
print('El valor del diámetro es (en nm):',2*r/10)

#Plotting the new system
plot_system(sys,r)

#Calculate eigenvalues for new system
auto=eigen(sys,r)

print('This is the difference beetwen HOMO-LUMO STATE')
diff_energy=(auto[int(len(auto)/2+1)]-auto[int(len(auto)/2-1)])
print('HOMO-LUMO Diference:',diff_energy)

#Saving the eigenvalue distribution for the new system
df = pd.DataFrame(auto)
file_name="GQD_EIGEN_"+str(round(r, 2))+".csv"
df.to_csv(file_name, index = False)
#####
edge_site_count=0
sites_system=[]
for site in fsyst.sites:
#recorro todos los sitios del modelo

    #Los guardo en una lista para exportarlos después

    sites_system.append(site.pos)

    if (sys.degree(site) < 3) :
        #recorro aquellos que están en el borde y los cuento
        edge_site_count=edge_site_count+1
        # genero una lista de los sitios que componen el borde
        pos_edge.append(site.pos)

# Pregunto cuántos sitios hay en el sistema.
print("Cantidad de sitios en el sistema",len(sites_system))

#pregunto quiénes de la lista pos_edge son vecinos,
# si lo son = armchair sino zigzag
armchair=0
for i in range(len(pos_edge)):
    for j in range(len(pos_edge)):
        #Tomo la distancia vectorial entre dos sitios del borde
        D_ij=pos_edge[j]-pos_edge[i]
        # Si la diferencia entre ellos es igual a un enlace
        # entonces somos vecinos
        if 0<sqrt((D_ij[0])**2+(D_ij[1])**2)<1.5:

```

```

        if 0<sqrt((D_ij[0])**2+(D_ij[1])**2)<1.5:
            #Encontré un armchair, incremento el contador y lo guardo en una
lista llamada pos_edge_armchair
            armchair=armchair+1
            pos_edge_armchair.append(pos_edge[i])
            pos_edge_armchair.append(pos_edge[j])

#####

print('Bordes ARMCHAIR')
count=0
fig,ax=plt.subplots(1,1,figsize=(10,10))
#####
def site_size(site):
    return 0.5 if site.pos in pos_edge else 0
# De un color rojo

def site_color(site):
    result=0
    color=[]
    result=pos_edge_armchair.count(site.pos)
    color='red'
    if result>=3:
        color='green'
        pos_edge_S_zigzag.append(site.pos)
    return color if site.pos in pos_edge_armchair else 'blue'

#####

kwant.plot(sys,site_size=site_size,site_color=site_color,hop_lw=0.1,ax=a
x)
#####

plt.xlabel('X-Dim [nm]',fontsize=30)
plt.ylabel('Y-Dim [nm]',fontsize=30)
plt.title('Edge Type Distribution AC-ZZ ',fontsize=30)
plt.xticks(fontsize=30 )
plt.yticks(fontsize=30 )
ticks_x = ticker.FuncFormatter(lambda x, pos: '{0:g}'.format(x/10))
ax.xaxis.set_major_formatter(ticks_x)
ticks_y = ticker.FuncFormatter(lambda y, pos: '{0:g}'.format(y/10))
ax.yaxis.set_major_formatter(ticks_y)

file_name="GQD_DIST_"+str(round(r, 2))+ "EDGE_AC_ZZ_"+" .png"
plt.savefig(file_name)
plt.show()

```

```

print('Resultados:')
print('cantidad armchair',armchair/2)
print('cantidad zig zag',edge_site_count-armchair)
print('cantidad de bordes',(edge_site_count-armchair)+armchair/2)
#####
Resultados=[]
Resultados.append(r)
Resultados.append(diff_energy)
Resultados.append(armchair)
Resultados.append(edge_site_count-armchair)

#Saving the eigenvalue distribution for the new system
df = pd.DataFrame(Resultados)
file_name="Resultados_"+str(round(r, 2))+".csv"
df.to_csv(file_name, index = False)

#Saving the positions for the sites of the new system
df = pd.DataFrame(sites_system)
file_name="COORDINATES_"+str(round(r, 2))+".csv"
df.to_csv(file_name, index = False)

# Now increase count on +1 and save this system in the old slot to
compare with the next->
states_old=states_new
number_systems=number_systems+1

print('The number of systems we need to calculate:',number_systems)
print('And that detective... it is the righth question, now you just need to figure
out what it means, good luck with that!')

#####
#####
# Call the main function if the script gets executed (as opposed to imported).
# See <http://docs.python.org/library/\_\_main\_\_.html>.
if __name__ == '__main__':
    main()

```

9.6. Anexo IV. Modelos Computacionales y Programas utilizados para simular las propiedades optoelectrónicas de GQDs y PAHs.

A continuación, se adjunta una descripción de los programas, códigos y paquetes computacionales utilizados para simular las propiedades optoelectrónicas de GQDs y PAHs a través de DFT y TDDFT en esta tesis

9.6.1. Programas

Los modelos fueron construidos utilizando una triada de programas, dos visualizadores y un paquete de química cuántica; estos son el Avogadro, VMD y ORCA respectivamente.

9.6.1.1. *Visual Molecular Dynamics (VMD).*

Es una plataforma excelente para el diseño de nanosistemas y dinámica molecular. Compila una amplia gama de herramientas para construir y analizar diferentes tipos de nanosistemas con variaciones en tamaño y complejidad. Dentro de este entorno, hay varias herramientas que permiten al usuario construir los nanosistemas deseados para posteriormente simularlos en otras plataformas. En particular, VMD incorpora una herramienta llamada "*Nanotube Builder*" que permite la construcción de láminas de grafeno y nanotubos de carbono con diferentes características. Una extensión útil del programa VMD es la desarrollada por Paloncýová et al.,¹ que utiliza el "*Nanotube Builder*" para generar GQDs con diferentes tamaños, geometrías y estructuras. Esta herramienta extendida también construye automáticamente CQDs, es gratuita y se puede incorporar descargando el archivo adjunto en el trabajo mencionado anteriormente.

9.6.1.2. *Avogadro*

Este entorno es muy versátil para diseñar este tipo de nanosistemas e incluso puede usarse como una herramienta complementaria a VMD. Dentro de este software se

pueden encontrar varias herramientas para exportar diseños en diferentes formatos para generar fácilmente entradas para otros softwares como ORCA. El programa de Avogadro puede actuar como una buena interfaz gráfica para evaluar los resultados de las simulaciones.

9.6.1.3. ORCA

Las etapas anteriores constituyen la introducción del estudiante al modelado, en el cual ya han podido experimentar sin necesidad de incorporar códigos o centrar su atención en los detalles de la simulación. ORCA es un programa SCF-MO ab INITIO y semiempírico para cálculos de química cuántica desarrollado por Frank Neese en el Instituto Max Planck. Es un programa extremadamente completo, versátil y diverso. Se puede incorporar una gran cantidad de tiempo al estudio del estudiante, sin embargo, depende completamente de la extensión de su formación. Existe una gran comunidad que emplea ORCA, como se observa en el Foro de ORCA, donde el estudiante puede enviar sus consultas y obtendrá toda la información y orientación sobre cómo instalar y operar el programa correctamente en su computadora personal o de laboratorio. Más allá de todas las posibilidades que nos ofrece ORCA, algo impresionantemente útil para los recién llegados al campo es que AVOGADRO incluye un generador de entrada ORCA, por lo que no es necesario recordar todas las palabras clave al ejecutar una rutina por primera vez, algo muy útil en el sentido pedagógico cuando uno de los primeros desafíos consiste en la inserción a la programación por parte de los estudiantes.

9.6.2. Guía Computacional

9.6.2.1. *Cómo diseñar moléculas usando Avogadro*

Descargue e instale Avogadro. Se puede obtener desde el siguiente sitio web: <https://avogadro.cc/>. Se utilizó la versión 1.2.0 en esta tesis. Utilizando la 'herramienta de dibujo', eligiendo el elemento y el orden de enlace, puede construir la molécula que desea

simular. Los átomos se colocan haciendo clic en la pantalla y los enlaces se crean uniendo dos átomos con el puntero. No es necesario respetar la geometría porque luego se puede optimizar. Hay una opción que se puede activar para ajustar automáticamente los hidrógenos. Puede activarlo desde 'Configuración de dibujo'. Una vez que la molécula esté terminada, puede obtener sus coordenadas en 'construir' > 'editor cartesiano'. Se recomienda trabajar en 'angstroms' y 'entrada GAMESS' ya que será útil para los otros programas.

9.6.2.2. Cómo diseñar moléculas usando Visual Molecular Dynamics (VMD) con el complemento Constructor de Nanoestructuras de Carbono

Descargue VMD desde el sitio web del Grupo de Biofísica Teórica y Computacional.²²¹ En esta tesis se utilizó la versión 1.9.3. La extensión se presenta en el trabajo desarrollado por Paloncýová et al.¹ dentro de la información suplementaria. Una vez que el programa esté instalado, ábralo. Cuando se abra 'VMD Main', vaya a 'extensiones' > 'modelado' > 'Nanotube Builder'. Para simular los GQDs, vaya a 'Opciones de construcción de puntos de carbono' en la nueva ventana y complete las especificaciones de la molécula que desea crear (tenga en cuenta que mantendrá la geometría hexagonal). Tenga en cuenta que también puede agregar grupos funcionales de hidroxilo, carbonilo y carboxilo. Una vez terminado, haga clic en 'Generate Dot'. Para guardar las coordenadas de la molécula, vaya a 'VMD Main', haga clic en 'archivo' > 'guardar coordenadas' y en la nueva ventana, donde dice 'tipo de archivo', elija 'xyz' y luego 'guardar'. Esta molécula debe ser optimizada y Avogadro se usa para esto.

9.6.2.3. Cómo transferir moléculas de VMD a Avogadro.

Abra las coordenadas obtenidas en VMD, seleccione todas las coordenadas (ELEMENTO, X, Y, Z) y cópielas. Abra Avogadro, vaya a 'construir' > 'editor cartesiano' y pegue las coordenadas en esa nueva ventana. Haga clic en 'Aplicar'. Cierre la ventana y

listo. Recuerde que las simulaciones realizadas en VMD fueron optimizadas en Avogadro.

9.6.2.4. *Cómo optimizar moléculas en Avogadro*

Una vez que la molécula ha sido simulada pero no tiene ninguna geometría o ha sido exportada con las coordenadas de VMD (ver S.6), debe ir a 'Herramienta de autooptimización' (el logo es una letra E negra con una flecha verde hacia arriba). Puede elegir el 'campo de fuerza' con el que desea que se optimice la molécula. Para obtener más información sobre los campos, puede leer el manual en el sitio web oficial de Avogadro. En este trabajo, se optimizaron con el campo de fuerza MMFF94s. Finalmente, presione 'iniciar' y espere a que dE sea cero. Las coordenadas de la molécula optimizada se obtienen como se explica en S.4.

9.6.2.5. *Cómo optimizar moléculas en ORCA.*

Esta línea debe incluirse específicamente en la lista de palabras clave como "OPT". Dependiendo de las aplicaciones, se pueden realizar diferentes tipos de optimizaciones de geometría, una descripción completa de los diferentes tipos de optimización para este paquete se encuentra en <https://sites.google.com/site/orcainputlibrary/geometry-optimizations>.

9.6.3. *Cómo ejecutar cálculos de química cuántica utilizando ORCA*

ORCA es un paquete de química cuántica desarrollado por el grupo de investigación de Frank Neese en el Instituto Max Planck.²²² Un buen punto de partida para nuevos usuarios es consultar manuales , foros y tutoriales para ORCA disponibles en su página web.^{223,224}

Por lo general, la mayoría de las preguntas comunes sobre instalación, palabras clave y estructura detrás del script pueden resolverse dentro de las primeras páginas.

Además, se proporciona información más técnica y detallada sobre el paquete. Una introducción completa a ORCA por Frank Wennmohs está disponible en línea por la Sociedad Max Planck.²²⁵

Para configurar un cálculo, se deben establecer diferentes parámetros a través de una declaración de palabras clave. Se proporciona una descripción completa de cada palabra clave y diferentes métodos de cálculo en el Manual de ORCA.

9.6.3.1. Métodos de calculo

Se pueden realizar diferentes métodos de cálculos configurando la línea de comando de palabras clave. Esta línea de palabras clave está al principio de cada script y comienza con el símbolo "!". Para un cálculo de Hartree-Fock se debe agregar una palabra clave "RHF", para un DFT o un TDDFT se proporciona la función específica como palabra clave.

9.6.3.2. Bases

Las bases dobles-zeta son normalmente suficientes para la optimización de moléculas orgánicas (def2-SVP) y el cálculo general de orbitales moleculares. Si es necesario, se podría lograr una mayor precisión utilizando un conjunto de bases triple-zeta (def2-TZVP). La optimización de geometría con un conjunto de bases cuádruple-zeta solo es necesaria para problemas específicos y en la mayoría de los escenarios comunes no es necesario. Una recomendación general es iniciar el cálculo usando un def2-SVP y después de la convergencia usar un def2-TZVP si se requiere una mayor precisión. Otros conjuntos de bases más técnicos se enumeran en la Documentación de ORCA.

9.6.3.3. Redes de puntos

EL tamaño de las redes de puntos (“*grids*”) predeterminadas suelen ser suficientes para cálculos normales. Si es necesario, se pueden agregar palabras clave para configuraciones específicas, la palabra clave GridN (N =4, 5, 6) permite configurar este parámetro. Se proporcionan detalles sobre diferentes *grids* en el Manual de ORCA.

9.6.2.4. Técnicas para reducir costos computacionales

ORCA incluye varias aproximaciones que pueden acelerar los cálculos en varios órdenes de magnitud sin una gran pérdida de precisión. Una de las aproximaciones más comunes es RI-J para integrales de Coulomb y COSX para intercambio HF numérico. Esta aproximación se activa mediante la palabra clave "RIJCOSX".

9.6.3.5. Conjunto de bases auxiliares

Cuando se utiliza la aproximación RI-J para integrales de Coulomb, se necesita un conjunto de bases auxiliar. Para el conjunto de bases def2-XVP, una palabra clave "def2/J" establece un conjunto de bases auxiliar general. Se proporciona una descripción completa del conjunto de bases auxiliares en el manual.

9.6.3.6. Modelos de solvatación

Si es necesario, ORCA incluye modelos de solvente implícitos que se pueden agregar al cálculo con una palabra clave "CPCM (solvente)". Donde el solvente podría ser Agua, Acetona, DMF, entre otros. Se proporciona una descripción completa de diferentes modelos de solvatación en el manual y en los tutoriales de ORCA.

9.6.3.7. Tiempo de cálculo

Los cálculos de ORCA pueden realizarse en una computadora de escritorio normal. En esta tesis se exploraron configuraciones de uno, dos o cuatro núcleos, lo que resultó en una reducción lineal en el tiempo de cálculo. Se utilizaron 4-16 GB de RAM

en tales cálculos dependiendo del tamaño del sistema. Para sistemas pequeños como el benceno, un cálculo DFT lleva aproximadamente de 4 a 7 minutos. Para sistemas más grandes como PAH5, un DFT normal lleva 7 horas. Haciendo TDDFT, el costo del cálculo escala exponencialmente, con una computadora normal, siendo necesario un servidor de cómputo o una computadora más potente para sistemas más grandes.

9.6.3.8. Versión de ORCA.

En esta tesis se utiliza la versión 4.2.1. a menos que se indique lo contrario.

TRABAJOS PUBLICADOS

- (1) **Barrionuevo, S. D.**; Fioravanti, F.; Nuñez, J. M.; Muñeton Arboleda, D.; Lacconi, G. I.; Bellino, M. G.; Aguirre, M. H.; Ibañez, F. J. Stacking-Configuration-Preserved Graphene Quantum Dots Electrochemically Obtained from CVD Graphene. *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128* (3), 1393–1403. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c06871>.
- (2) Llaver, M.; **Barrionuevo, S. D.**; Troiani, H.; Wuilloud, R. G.; Ibañez, F. J. Highly Selective and Sensitive Fluorescent Determination of Fe³⁺ within Alcoholic Beverages with 1,5-Diphenylcarbazone-Functionalized Graphene Quantum Dots. *Talanta Open* **2023**, *7*, 100202. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2023.100202>.
- (3) **Barrionuevo, S. D.**; Fioravanti, F.; Nuñez, J. M.; Llaver, M.; Aguirre, M. H.; Bellino, M. G.; Lacconi, G. I.; Ibañez, F. J. Efficient Generation of Highly Crystalline Carbon Quantum Dots via Electrooxidation of Ethanol for Rapid Photodegradation of Organic Dyes. *J. Mater. Chem. C* **2023**, *11* (34), 11719–11729. <https://doi.org/10.1039/D3TC01774E>.
- (4) Melia, L. F.; **Barrionuevo, S. D.**; Ibañez, F. J. Think Outside the Lab: Modeling Graphene Quantum Dots in Pandemic Times. *J. Chem. Educ.* **2022**, *99* (2), 745–751. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c00879>.
- (5) Llaver, M.; **Barrionuevo, S. D.**; Prieto, E.; Wuilloud, R. G.; Ibañez, F. J. Functionalized Graphene Quantum Dots Obtained from Graphene Foams Used for Highly Selective Detection of Hg²⁺ in Real Samples. *Anal. Chim. Acta* **2022**, *1232*, 340422. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340422>.
- (6) Messina, M. M.; **Barrionuevo, S. D.**; Coustet, M. E.; Kreuzer, M. P.; Saccone, F. D.; dos Santos Claro, P. C.; Ibañez, F. J. Graphene and Carbon Dots for Photoanodes with Enhanced Performance. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (7), 7309–7318. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01295>.
- (7) Gimenez, R.; **Barrionuevo, S. D.**; Berli, C. L. A.; Ibañez, F. J.; Bellino, M. G. Water-Graphene Environment Modulated by Coupled Nanopore Interplay. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *232*, 382–386. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.005>.
- (8) Llaver, M.; **Barrionuevo, S. D.**; Nuñez, J. M. M.; Chapana, A.; Wuilloud, R. G.; Aguirre, M. H.; Ibañez, F. J. Fluorescent Graphene Quantum Dots-Enhanced Machine Learning for Accurate Detection and Quantification of Hg²⁺ and Fe³⁺ in Real Water Samples. *Environ. Sci.: Nano* **2024**. <https://doi.org/10.1039/D3EN00702B>.
- (9) Ventre, J*.; **Barrionuevo, S. D.***; Nuñez, J. M.; Renna, A.; Aguirre, M. H.; Bellino, M. G.; Ibañez, F. J. GQDs toward the Spontaneous Synthesis of core-shell Au-graphene Nanohybrid for Non-enzymatic Glucose Detection. *ACS Applied Nanomaterials* **2024** (En Revisión) * **Ambos primeros autores.**

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Baig, N.; Kammakakam, I.; Falath, W. Nanomaterials: A Review of Synthesis Methods, Properties, Recent Progress, and Challenges. *Mater. Adv.* **2021**, *2* (6), 1821–1871. <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>.
- (2) Shahcheraghi, N.; Golchin, H.; Sadri, Z.; Tabari, Y.; Borhanifar, F.; Makani, S. Nano-Biotechnology, an Applicable Approach for Sustainable Future. *3 Biotech* **2022**, *12* (3), 65. <https://doi.org/10.1007/s13205-021-03108-9>.
- (3) Chavali, M. S.; Nikolova, M. P. Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications in Nanotechnology. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1* (6), 607. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0592-3>.
- (4) Li, J.; Sanz, S.; Merino-Diez, N.; Vilas-Varela, M.; Garcia-Lekue, A.; Corso, M.; de Oteyza, D. G.; Frederiksen, T.; Peña, D.; Pascual, J. I. Topological Phase Transition in Chiral Graphene Nanoribbons: From Edge Bands to End States. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 5538. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25688-z>.
- (5) Fefferman, C. L.; Fliss, S.; Weinstein, M. I. Edge States in Rationally Terminated Honeycomb Structures. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2022**, *119* (47), e2212310119. <https://doi.org/10.1073/pnas.2212310119>.
- (6) Iacopi, F.; Ferrari, A. C. Tailoring Graphene for Electronics beyond Silicon. *Nature* **2024**, *625* (7993), 34–35. <https://doi.org/10.1038/d41586-023-03991-7>.
- (7) Hsu, Y.-T. Superconductivity in a Graphene System Survives a Strong Magnetic Field. *Nature* **2021**, *595* (7868), 495–496. <https://doi.org/10.1038/d41586-021-01890-3>.
- (8) Urade, A. R.; Lahiri, I.; Suresh, K. S. Graphene Properties, Synthesis and Applications: A Review. *JOM* **2023**, *75* (3), 614–630. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05505-8>.
- (9) Sugawara, K.; Yamamura, N.; Matsuda, K.; Norimatsu, W.; Kusunoki, M.; Sato, T.; Takahashi, T. Selective Fabrication of Free-Standing ABA and ABC Trilayer Graphene with/without Dirac-Cone Energy Bands. *NPG Asia Mater* **2018**, *10* (2), e466–e466. <https://doi.org/10.1038/am.2017.238>.
- (10) Lu, W.-T.; Sun, Q.-F. Cone-Dependent Retro- and Specular Andreev Reflections in AA-Stacked Bilayer Graphene. *Phys. Rev. B* **2023**, *108* (19), 195425. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.195425>.
- (11) Liang, X.; Goodwin, Z. A. H.; Vitale, V.; Corsetti, F.; Mostofi, A. A.; Lischner, J. Effect of Bilayer Stacking on the Atomic and Electronic Structure of Twisted Double Bilayer Graphene. *Phys. Rev. B* **2020**, *102* (15), 155146. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.155146>.
- (12) *Local atomic stacking and symmetry in twisted graphene trilayers* | *Nature Materials*. <https://www.nature.com/articles/s41563-023-01783-y> (accessed 2024-03-14).
- (13) Zhang, J.-L.; Shan, G.-C. Stacking Control in Graphene-Based Materials: A Promising Method for Fascinating Physical Properties. *Front. Phys.* **2018**, *14* (2), 23301. <https://doi.org/10.1007/s11467-018-0871-2>.
- (14) Latychevskaia, T.; Son, S.-K.; Yang, Y.; Chancellor, D.; Brown, M.; Ozdemir, S.; Madan, I.; Berruto, G.; Carbone, F.; Mishchenko, A.; Novoselov, K. S. Stacking Transition in Rhombohedral Graphite. *Front. Phys.* **2018**, *14* (1), 13608. <https://doi.org/10.1007/s11467-018-0867-y>.

- (15) Moon, P.; Koshino, M.; Son, Y.-W. Quasicrystalline Electronic States in $\{30\}^{\circ}$ Rotated Twisted Bilayer Graphene. *Phys. Rev. B* **2019**, *99* (16), 165430. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.165430>.
- (16) Trambly de Laissardière, G.; Mayou, D.; Magaud, L. Numerical Studies of Confined States in Rotated Bilayers of Graphene. *Phys. Rev. B* **2012**, *86* (12), 125413. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.125413>.
- (17) Balkanloo, P. G.; Sharifi, K. M.; Marjani, A. P. Graphene Quantum Dots: Synthesis, Characterization, and Application in Wastewater Treatment: A Review. *Mater. Adv.* **2023**, *4* (19), 4272–4293. <https://doi.org/10.1039/D3MA00372H>.
- (18) Nesakumar, N.; Srinivasan, S.; Alwarappan, S. Graphene Quantum Dots: Synthesis, Properties, and Applications to the Development of Optical and Electrochemical Sensors for Chemical Sensing. *Microchim Acta* **2022**, *189* (7), 258. <https://doi.org/10.1007/s00604-022-05353-y>.
- (19) Kumar, P.; Dua, S.; Kaur, R.; Kumar, M.; Bhatt, G. A Review on Advancements in Carbon Quantum Dots and Their Application in Photovoltaics. *RSC Adv.* **2022**, *12* (8), 4714–4759. <https://doi.org/10.1039/D1RA08452F>.
- (20) John, B. K.; Abraham, T.; Mathew, B. A Review on Characterization Techniques for Carbon Quantum Dots and Their Applications in Agrochemical Residue Detection. *J Fluoresc* **2022**, *32* (2), 449–471. <https://doi.org/10.1007/s10895-021-02852-8>.
- (21) Abbas, Q.; Shinde, P. A.; Abdelkareem, M. A.; Alami, A. H.; Mirzaeian, M.; Yadav, A.; Olabi, A. G. Graphene Synthesis Techniques and Environmental Applications. *Materials* **2022**, *15* (21), 7804. <https://doi.org/10.3390/ma15217804>.
- (22) Abhilash; Swetha, V.; Meshram, P. An Overview on Chemical Processes for Synthesis of Graphene from Waste Carbon Resources. *Carbon Lett.* **2022**, *32* (3), 653–669. <https://doi.org/10.1007/s42823-021-00313-7>.
- (23) Santhiran, A.; Iyngaran, P.; Abiman, P.; Kuganathan, N. Graphene Synthesis and Its Recent Advances in Applications—A Review. *C* **2021**, *7* (4), 76. <https://doi.org/10.3390/c7040076>.
- (24) *Synthesis, Applications, and Prospects of Graphene Quantum Dots: A Comprehensive Review - Ghaffarkhah - 2022 - Small - Wiley Online Library.* <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/sml.202102683> (accessed 2024-03-14).
- (25) Wu, J.; Chen, T.; Ge, S.; Fan, W.; Wang, H.; Zhang, Z.; Lichtfouse, E.; Van Tran, T.; Liew, R. K.; Rezakazemi, M.; Huang, R. Synthesis and Applications of Carbon Quantum Dots Derived from Biomass Waste: A Review. *Environ Chem Lett* **2023**, *21* (6), 3393–3424. <https://doi.org/10.1007/s10311-023-01636-9>.
- (26) *Catalysts | Free Full-Text | Carbon Quantum Dots: Synthesis, Structure, Properties, and Catalytic Applications for Organic Synthesis.* <https://www.mdpi.com/2073-4344/13/2/422> (accessed 2024-03-14).
- (27) Kumar S, A.; Kumar M, D.; Saikia, M.; Devi N, R.; A, S. A Review on Plant Derived Carbon Quantum Dots for Bio-Imaging. *Materials Advances* **2023**, *4* (18), 3951–3966. <https://doi.org/10.1039/D3MA00254C>.
- (28) Gawande, M. B.; Goswami, A.; Asefa, T.; Guo, H.; Biradar, A. V.; Peng, D.-L.; Zboril, R.; Varma, R. S. Core–Shell Nanoparticles: Synthesis and Applications in Catalysis and Electrocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (21), 7540–7590. <https://doi.org/10.1039/C5CS00343A>.
- (29) Singh, R.; Bhateria, R. Core–Shell Nanostructures: A Simplest Two-Component System with Enhanced Properties and Multiple Applications. *Environ Geochem Health* **2021**, *43* (7), 2459–2482. <https://doi.org/10.1007/s10653-020-00766-1>.

- (30) Mourdikoudis, S.; Pallares, R.; Thanh, N. T. Characterization Techniques for Nanoparticles: Comparison and Complementarity upon Studying Nanoparticle Properties. *Nanoscale* **2018**, *10* (27), 12871–12934. <https://doi.org/10.1039/C8NR02278J>.
- (31) Gupta, R.; Yadav, D. K.; Deka, S.; Ganesan, V. The Characterization Analysis of Graphene. In *Graphene: Fabrication, Properties and Applications*; Subramaniam, R. T., Kasi, R., Bashir, S., Kumar, S. S. A., Eds.; Springer Nature: Singapore, 2023; pp 105–126. https://doi.org/10.1007/978-981-99-1206-3_6.
- (32) Khadim, Y. H.; Nayef, U. M.; Mutlak, F. A.-H. Synthesis and Characterization of Core–Shell Ag:Au Nanoparticles via Seed Growth for Gas Sensor Applications. *Plasmonics* **2023**. <https://doi.org/10.1007/s11468-023-02047-w>.
- (33) Quyen, T. T. B.; Trang, P. N. T.; Huynh, N. N.; My, N. N. T.; Pham, D. T.; Le Anh Tuan, B.; Huynh, L. T. N. Novel Synthesis of AuPt Bimetallic Nanocubes Combined with Graphene Quantum Dots for Non-Enzymatic Sensor of Glucose Determination by Electrochemical Method. *Chem. Pap.* **2023**. <https://doi.org/10.1007/s11696-023-03233-0>.
- (34) Plan Argentina Innovadora 2020. <https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/pai2020.pdf>.
- (35) HORIZON 2020 Programme. https://cinea.ec.europa.eu/programmes/horizon-europe/h2020-programme_en.
- (36) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306* (5696), 666–669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.
- (37) *Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene* | *Nature*. <https://www.nature.com/articles/nature04233> (accessed 2023-10-17).
- (38) Gerstner, E. Nobel Prize 2010: Andre Geim & Konstantin Novoselov. *Nature Phys* **2010**, *6* (11), 836–836. <https://doi.org/10.1038/nphys1836>.
- (39) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. The Rise of Graphene. *Nature Mater* **2007**, *6* (3), 183–191. <https://doi.org/10.1038/nmat1849>.
- (40) Li, X.; Rui, M.; Song, J.; Shen, Z.; Zeng, H. Carbon and Graphene Quantum Dots for Optoelectronic and Energy Devices: A Review. *Advanced Functional Materials* **2015**, *25* (31), 4929–4947. <https://doi.org/10.1002/adfm.201501250>.
- (41) Kadian, S.; Sethi, S. K.; Manik, G. Recent Advancements in Synthesis and Property Control of Graphene Quantum Dots for Biomedical and Optoelectronic Applications. *Materials Chemistry Frontiers* **2021**, *5* (2), 627–658. <https://doi.org/10.1039/D0QM00550A>.
- (42) Lu, H.; Li, W.; Dong, H.; Wei, M. Graphene Quantum Dots for Optical Bioimaging. *Small* **2019**, *15* (36), 1902136. <https://doi.org/10.1002/smll.201902136>.
- (43) Llaver, M.; Barrionuevo, S. D.; Prieto, E.; Wuilloud, R. G.; Ibañez, F. J. Functionalized Graphene Quantum Dots Obtained from Graphene Foams Used for Highly Selective Detection of Hg²⁺ in Real Samples. *Analytica Chimica Acta* **2022**, *1232*, 340422. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340422>.
- (44) Llaver, M.; Barrionuevo, S. D.; Troiani, H.; Wuilloud, R. G.; Ibañez, F. J. Highly Selective and Sensitive Fluorescent Determination of Fe³⁺ within Alcoholic Beverages with 1,5-Diphenylcarbazone-Functionalized Graphene Quantum Dots. *Talanta Open* **2023**, *7*, 100202. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2023.100202>.
- (45) Kang, S.; Kim, K. M.; Jung, K.; Son, Y.; Mhin, S.; Ryu, J. H.; Shim, K. B.; Lee, B.; Han, H.; Song, T. Graphene Oxide Quantum Dots Derived from Coal for

- Bioimaging: Facile and Green Approach. *Scientific Reports* **2019**, *9* (1), 4101. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-37479-6>.
- (46) Barrionuevo, S. D.; Fioravanti, F.; Nuñez, J. M.; Llaver, M.; Aguirre, M. H.; Bellino, M. G.; Lacconi, G. I.; Ibañez, F. J. Efficient Generation of Highly Crystalline Carbon Quantum Dots via Electrooxidation of Ethanol for Rapid Photodegradation of Organic Dyes. *Journal of Materials Chemistry C* **2023**. <https://doi.org/10.1039/D3TC01774E>.
- (47) Zhang, S.; Sui, L.; Dong, H.; He, W.; Dong, L.; Yu, L. High-Performance Supercapacitor of Graphene Quantum Dots with Uniform Sizes. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (15), 12983–12991. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b00323>.
- (48) Messina, M. M.; Barrionuevo, S. D.; Coustet, M. E.; Kreuzer, M. P.; Saccone, F. D.; dos Santos Claro, P. C.; Ibañez, F. J. Graphene and Carbon Dots for Photoanodes with Enhanced Performance. *ACS Applied Nano Materials* **2021**, *4* (7), 7309–7318. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01295>.
- (49) Matsubara, Y.; Muroga, Y.; Kuwata, M.; Amao, Y. Colloidal Platinum Nanoparticles Dispersed by Polyvinylpyrrolidone and Poly(Diallyldimethylammonium Chloride) with High Catalytic Activity for Hydrogen Production Based on Formate Decomposition. *Sustainable Energy Fuels* **2022**, *6* (16), 3717–3721. <https://doi.org/10.1039/D2SE00865C>.
- (50) Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Shape-Dependent Catalytic Activity of Platinum Nanoparticles in Colloidal Solution. *Nano Lett.* **2004**, *4* (7), 1343–1348. <https://doi.org/10.1021/nl0495256>.
- (51) Gimenez, R.; Barrionuevo, S.; Berli, C. L. A.; Ibañez, F. J.; Bellino, M. G. Water-Graphene Environment Modulated by Coupled Nanopore Interplay. *Materials Chemistry and Physics* **2019**, *232*, 382–386. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.005>.
- (52) Cao, Y.; Fatemi, V.; Demir, A.; Fang, S.; Tomarken, S. L.; Luo, J. Y.; Sanchez-Yamagishi, J. D.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kaxiras, E.; Ashoori, R. C.; Jarillo-Herrero, P. Correlated Insulator Behaviour at Half-Filling in Magic Angle Graphene Superlattices. *Nature* **2018**, *556* (7699), 80–84. <https://doi.org/10.1038/nature26154>.
- (53) Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. The ORCA Quantum Chemistry Program Package. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152* (22), 224108. <https://doi.org/10.1063/5.0004608>.
- (54) *Kwant: a software package for quantum transport - IOPscience*. <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/16/6/063065> (accessed 2023-10-23).
- (55) *Tight-binding package for Python — pybinding*. <https://docs.pybinding.site/en/stable/> (accessed 2023-10-23).
- (56) Smith, D. J. High Resolution Transmission Electron Microscopy. In *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*; Yao, N., Wang, Z. L., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2005; pp 427–453. https://doi.org/10.1007/1-4020-8006-9_14.
- (57) Lai, Q.; Zhu, S.; Luo, X.; Zou, M.; Huang, S. Ultraviolet-Visible Spectroscopy of Graphene Oxides. *AIP Advances* **2012**, *2* (3), 032146. <https://doi.org/10.1063/1.4747817>.
- (58) Cao, Y.; Fatemi, V.; Demir, A.; Fang, S.; Tomarken, S. L.; Luo, J. Y.; Sanchez-Yamagishi, J. D.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kaxiras, E.; Ashoori, R. C.; Jarillo-Herrero, P. Correlated Insulator Behaviour at Half-Filling in Magic-Angle

- Graphene Superlattices. *Nature* **2018**, *556* (7699), 80–84. <https://doi.org/10.1038/nature26154>.
- (59) Chen, X.-D.; Xin, W.; Jiang, W.-S.; Liu, Z.-B.; Chen, Y.; Tian, J.-G. High-Precision Twist-Controlled Bilayer and Trilayer Graphene. *Adv. Mater.* **2016**, *28* (13), 2563–2570. <https://doi.org/10.1002/adma.201505129>.
- (60) Messina, M. M.; Picone, A. L.; dos Santos Claro, P. C.; Ruiz, R.; Saccone, F. D.; Romano, R. M.; Ibañez, F. J. Graphene Grown on Ni Foam: Molecular Sensing, Graphene-Enhanced Raman Scattering, and Galvanic Exchange for Surface-Enhanced Raman Scattering Applications. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (16), 9152–9161. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12021>.
- (61) Cao, Y.; Rodan-Legrain, D.; Rubies-Bigorda, O.; Park, J. M.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Jarillo-Herrero, P. Tunable Correlated States and Spin-Polarized Phases in Twisted Bilayer–Bilayer Graphene. *Nature* **2020**, *583* (7815), 215–220. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2260-6>.
- (62) Cao, Y.; Fatemi, V.; Fang, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kaxiras, E.; Jarillo-Herrero, P. Unconventional Superconductivity in Magic-Angle Graphene Superlattices. *Nature* **2018**, *556* (7699), 43–50. <https://doi.org/10.1038/nature26160>.
- (63) Cao, Y.; Fatemi, V.; Fang, S.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Kaxiras, E.; Jarillo-Herrero, P. Unconventional Superconductivity in Magic-Angle Graphene Superlattices. *Nature* **2018**, *556* (7699), 43–50. <https://doi.org/10.1038/nature26160>.
- (64) Chen, B.-B.; Liao, Y. D.; Chen, Z.; Vafek, O.; Kang, J.; Li, W.; Meng, Z. Y. Realization of Topological Mott Insulator in a Twisted Bilayer Graphene Lattice Model. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 5480. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25438-1>.
- (65) Wolf, T. M. R.; Lado, J. L.; Blatter, G.; Zilberberg, O. Electrically Tunable Flat Bands and Magnetism in Twisted Bilayer Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2019**, *123* (9), 096802. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.096802>.
- (66) Samajdar, R.; Scheurer, M. S.; Turkel, S.; Rubio-Verdú, C.; Pasupathy, A. N.; Venderbos, J. W. F.; Fernandes, R. M. Electric-Field-Tunable Electronic Nematic Order in Twisted Double-Bilayer Graphene. *2D Mater.* **2021**, *8* (3), 034005. <https://doi.org/10.1088/2053-1583/abfed6>.
- (67) Lee, D. S.; Riedl, C.; Beringer, T.; Castro Neto, A. H.; von Klitzing, K.; Starke, U.; Smet, J. H. Quantum Hall Effect in Twisted Bilayer Graphene. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107* (21), 216602. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.216602>.
- (68) Zhang, G.; Güell, A. G.; Kirkman, P. M.; Lazenby, R. A.; Miller, T. S.; Unwin, P. R. Versatile Polymer-Free Graphene Transfer Method and Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (12), 8008–8016. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b00681>.
- (69) Wang, Z. F.; Liu, F.; Chou, M. Y. Fractal Landau-Level Spectra in Twisted Bilayer Graphene. *Nano Lett.* **2012**, *12* (7), 3833–3838. <https://doi.org/10.1021/nl301794t>.
- (70) Bistritzer, R.; MacDonald, A. H. Moiré Bands in Twisted Double-Layer Graphene. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, *108* (30), 12233–12237. <https://doi.org/10.1073/pnas.1108174108>.
- (71) *GitHub - zihaophys/twisted_bilayer_graphene: Electronic structure calculation of twisted bilayer graphene.* https://github.com/zihaophys/twisted_bilayer_graphene (accessed 2024-03-08).
- (72) *Array programming with NumPy | Nature.* <https://www.nature.com/articles/s41586-020-2649-2> (accessed 2024-03-08).

- (73) Hunter, J. D. Matplotlib: A 2D Graphics Environment. *Computing in Science & Engineering* **2007**, *9* (3), 90–95. <https://doi.org/10.1109/MCSE.2007.55>.
- (74) Fan, Z.; Zhou, S.; Garcia, C.; Fan, L.; Zhou, J. pH-Responsive Fluorescent Graphene Quantum Dots for Fluorescence-Guided Cancer Surgery and Diagnosis. *Nanoscale* **2017**, *9* (15), 4928–4933. <https://doi.org/10.1039/C7NR00888K>.
- (75) Llaver, M.; Barrionuevo, S. D.; Prieto, E.; Wuilloud, R. G.; Ibañez, F. J. Functionalized Graphene Quantum Dots Obtained from Graphene Foams Used for Highly Selective Detection of Hg²⁺ in Real Samples. *Analytica Chimica Acta* **2022**, *1232*, 340422. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340422>.
- (76) Llaver, M.; Barrionuevo, S. D.; Troiani, H.; Wuilloud, R. G.; Ibañez, F. J. Highly Selective and Sensitive Fluorescent Determination of Fe³⁺ within Alcoholic Beverages with 1,5-Diphenylcarbazone-Functionalized Graphene Quantum Dots. *Talanta Open* **2023**, *7*, 100202. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2023.100202>.
- (77) Messina, M. M.; Barrionuevo, S. D.; Coustet, M. E.; Kreuzer, M. P.; Saccone, F. D.; dos Santos Claro, P. C.; Ibañez, F. J. Graphene and Carbon Dots for Photoanodes with Enhanced Performance. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c01295>.
- (78) Yan, Y.; Chen, J.; Li, N.; Tian, J.; Li, K.; Jiang, J.; Liu, J.; Tian, Q.; Chen, P. Systematic Bandgap Engineering of Graphene Quantum Dots and Applications for Photocatalytic Water Splitting and CO₂ Reduction. *ACS Nano* **2018**, *12* (4), 3523–3532. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00498>.
- (79) Umrao, S.; Sharma, P.; Bansal, A.; Sinha, R.; Singh, R. K.; Srivastava, A. Multi-Layered Graphene Quantum Dots Derived Photodegradation Mechanism of Methylene Blue. *RSC Advances* **2015**, *5* (64), 51790–51798. <https://doi.org/10.1039/c5ra07310c>.
- (80) Chen, W.; Lv, G.; Hu, W.; Li, D.; Chen, S.; Dai, Z. Synthesis and Applications of Graphene Quantum Dots: A Review. **2018**, *7* (2), 157–185. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0199>.
- (81) Cui, L.; Ren, X.; Sun, M.; Liu, H.; Xia, L. Carbon Dots: Synthesis, Properties and Applications. *Nanomaterials* **2021**, *11* (12), 3419. <https://doi.org/10.3390/nano11123419>.
- (82) Rocco, D.; Moldoveanu, V. G.; Feroci, M.; Bortolami, M.; Vetica, F. Electrochemical Synthesis of Carbon Quantum Dots. *ChemElectroChem* **2023**, *n/a* (n/a), e202201104. <https://doi.org/10.1002/celec.202201104>.
- (83) Deng, J.; Lu, Q.; Mi, N.; Li, H.; Liu, M.; Xu, M.; Tan, L.; Xie, Q.; Zhang, Y.; Yao, S. Electrochemical Synthesis of Carbon Nanodots Directly from Alcohols. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20* (17), 4993–4999. <https://doi.org/10.1002/chem.201304869>.
- (84) Hou, Y.; Lu, Q.; Deng, J.; Li, H.; Zhang, Y. One-Pot Electrochemical Synthesis of Functionalized Fluorescent Carbon Dots and Their Selective Sensing for Mercury Ion. *Analytica Chimica Acta* **2015**, *866*, 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.01.039>.
- (85) Niu, F.; Xu, Y.; Liu, M.; Sun, J.; Guo, P.; Liu, J. Bottom-up Electrochemical Preparation of Solid-State Carbon Nanodots Directly from Nitriles/Ionic Liquids Using Carbon-Free Electrodes and the Applications in Specific Ferric Ion Detection and Cell Imaging. *Nanoscale* **2016**, *8* (10), 5470–5477. <https://doi.org/10.1039/C6NR00023A>.
- (86) Lee, Y.-S.; Hu, C.-C.; Chiu, T.-C. Electrochemical Synthesis of Fluorescent Carbon Dots for the Selective Detection of Chlortetracycline. *Journal of*

- Environmental Chemical Engineering* **2022**, *10* (3), 107413. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107413>.
- (87) Hu, L.; Li, H.; Liu, C.; Song, Y.; Zhang, M.; Huang, H.; Liu, Y.; Kang, Z. Chiral Evolution of Carbon Dots and the Tuning of Laccase Activity. *Nanoscale* **2018**, *10* (5), 2333–2340. <https://doi.org/10.1039/C7NR08335A>.
- (88) Pan, D.; Zhang, J.; Li, Z.; Wu, M. Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots. *Advanced Materials* **2010**, *22* (6), 734–738. <https://doi.org/10.1002/adma.200902825>.
- (89) Liu, Z.; Li, F.; Luo, Y.; Li, M.; Hu, G.; Pu, X.; Tang, T.; Wen, J.; Li, X.; Li, W. Size Effect of Graphene Quantum Dots on Photoluminescence. *Molecules* **2021**, *26* (13), 3922. <https://doi.org/10.3390/molecules26133922>.
- (90) Rakovich, A.; Rakovich, T. Semiconductor versus Graphene Quantum Dots as Fluorescent Probes for Cancer Diagnosis and Therapy Applications. *J. Mater. Chem. B* **2018**, *6* (18), 2690–2712. <https://doi.org/10.1039/C8TB00153G>.
- (91) Wang, S.; Dong, Y.; He, C.; Gao, Y.; Jia, N.; Chen, Z.; Song, W. The Role of Sp²/Sp³ Hybrid Carbon Regulation in the Nonlinear Optical Properties of Graphene Oxide Materials. *RSC Adv.* **2017**, *7* (84), 53643–53652. <https://doi.org/10.1039/C7RA10505C>.
- (92) Lai, S.; Jin, Y.; Shi, L.; Zhou, R.; Zhou, Y.; An, D. Mechanisms behind Excitation- and Concentration-Dependent Multicolor Photoluminescence in Graphene Quantum Dots. *Nanoscale* **2020**, *12* (2), 591–601. <https://doi.org/10.1039/C9NR08461D>.
- (93) Kim, S.; Hwang, S. W.; Kim, M.-K.; Shin, D. Y.; Shin, D. H.; Kim, C. O.; Yang, S. B.; Park, J. H.; Hwang, E.; Choi, S.-H.; Ko, G.; Sim, S.; Sone, C.; Choi, H. J.; Bae, S.; Hong, B. H. Anomalous Behaviors of Visible Luminescence from Graphene Quantum Dots: Interplay between Size and Shape. *ACS Nano* **2012**, *6* (9), 8203–8208. <https://doi.org/10.1021/nn302878r>.
- (94) Tepliakov, N. V.; Kundeleev, E. V.; Khavlyuk, P. D.; Xiong, Y.; Leonov, M. Yu.; Zhu, W.; Baranov, A. V.; Fedorov, A. V.; Rogach, A. L.; Rukhlenko, I. D. Sp²–Sp³-Hybridized Atomic Domains Determine Optical Features of Carbon Dots. *ACS Nano* **2019**, *13* (9), 10737–10744. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05444>.
- (95) Mercier, X.; Carrivain, O.; Irimiea, C.; Faccineto, A.; Therssen, E. Dimers of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: The Missing Pieces in the Soot Formation Process. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (16), 8282–8294. <https://doi.org/10.1039/C9CP00394K>.
- (96) Melia, L. F.; Barrionuevo, S. D.; Ibañez, F. J. Think Outside the Lab: Modeling Graphene Quantum Dots in Pandemic Times. *J. Chem. Educ.* **2022**, *99* (2), 745–751. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c00879>.
- (97) Yoon, H.; Chang, Y. H.; Song, S. H.; Lee, E.-S.; Jin, S. H.; Park, C.; Lee, J.; Kim, B. H.; Kang, H. J.; Kim, Y.-H.; Jeon, S. Intrinsic Photoluminescence Emission from Subdomained Graphene Quantum Dots. *Adv Mater* **2016**, *28* (26), 5255–5261. <https://doi.org/10.1002/adma.201600616>.
- (98) Fu, M.; Ehrat, F.; Wang, Y.; Milowska, K. Z.; Reckmeier, C.; Rogach, A. L.; Stolarczyk, J. K.; Urban, A. S.; Feldmann, J. Carbon Dots: A Unique Fluorescent Cocktail of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Nano Lett.* **2015**, *15* (9), 6030–6035. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02215>.
- (99) Wang, L.; Wang, Y.; Xu, T.; Liao, H.; Yao, C.; Liu, Y.; Li, Z.; Chen, Z.; Pan, D.; Sun, L.; Wu, M. Gram-Scale Synthesis of Single-Crystalline Graphene Quantum Dots with Superior Optical Properties. *Nat Commun* **2014**, *5* (1), 5357. <https://doi.org/10.1038/ncomms6357>.

- (100) CHEN, S.; Ullah, N.; Wang, T.; Zhang, R.-Q. Tuning Optical Properties of Graphene Quantum Dots by Selective Oxidation: A Theoretical Perspective. *Journal of Materials Chemistry C* **2018**, *6*. <https://doi.org/10.1039/C8TC02083C>.
- (101) Sk, M. A.; Ananthanarayanan, A.; Huang, L.; Lim, K. H.; Chen, P. Revealing the Tunable Photoluminescence Properties of Graphene Quantum Dots. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2* (34), 6954–6960. <https://doi.org/10.1039/C4TC01191K>.
- (102) Shi, B.; Nachtigallová, D.; Aquino, A. J. A.; Machado, F. B. C.; Lischka, H. High-Level Theoretical Benchmark Investigations of the UV-Vis Absorption Spectra of Paradigmatic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Models for Graphene Quantum Dots. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150* (12), 124302. <https://doi.org/10.1063/1.5086760>.
- (103) Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. The ORCA Quantum Chemistry Program Package. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152* (22), 224108. <https://doi.org/10.1063/5.0004608>.
- (104) Petrenko, T.; Neese, F. Analysis and Prediction of Absorption Band Shapes, Fluorescence Band Shapes, Resonance Raman Intensities, and Excitation Profiles Using the Time-Dependent Theory of Electronic Spectroscopy. *J Chem Phys* **2007**, *127* (16), 164319. <https://doi.org/10.1063/1.2770706>.
- (105) Fleischmann, M.; Korinek, K.; Pletcher, D. The Oxidation of Organic Compounds at a Nickel Anode in Alkaline Solution. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1971**, *31* (1), 39–49. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(71\)80040-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(71)80040-2).
- (106) Fleischmann, M.; Korinek, K.; Pletcher, D. The Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Amines and Alcohols at Oxide-Covered Nickel, Silver, Copper, and Cobalt Electrodes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1972**, No. 10, 1396–1403. <https://doi.org/10.1039/P29720001396>.
- (107) Barbosa, A. F. B.; Oliveira, V. L.; van Drunen, J.; Tremiliosi-Filho, G. Ethanol Electro-Oxidation Reaction Using a Polycrystalline Nickel Electrode in Alkaline Media: Temperature Influence and Reaction Mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *746*, 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.03.024>.
- (108) Ahirwar, S.; Mallick, S.; Bahadur, D. Electrochemical Method To Prepare Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Quantum Dots. *ACS Omega* **2017**, *2* (11), 8343–8353. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01539>.
- (109) Panagiotopoulou, P.; Antoniadou, M.; Kondarides, D. I.; Lianos, P. Aldol Condensation Products during Photocatalytic Oxidation of Ethanol in a Photoelectrochemical Cell. *Applied Catalysis B: Environmental* **2010**, *100* (1), 124–132. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.07.021>.
- (110) Ghosh, S.; Bagchi, D.; Mondal, I.; Sontheimer, T.; Jagadeesh, R. V.; Menezes, Prashanth. W. Deciphering the Role of Nickel in Electrochemical Organic Oxidation Reactions. *Advanced Energy Materials* **2024**, *14* (22), 2400696. <https://doi.org/10.1002/aenm.202400696>.
- (111) Luo, S.; Falconer, J. L. Acetone and Acetaldehyde Oligomerization on TiO₂ Surfaces. *Journal of Catalysis* **1999**, *185* (2), 393–407. <https://doi.org/10.1006/jcat.1999.2511>.
- (112) Shen, Y.; Su, S.; Zhao, W.; Cheng, S.; Xu, T.; Yin, K.; Chen, L.; He, L.; Zhou, Y.; Bi, H.; Wan, S.; Zhang, Q.; Wang, L.; Ni, Z.; Banhart, F.; Botton, G. A.; Ding, F.; Ruoff, R. S.; Sun, L. Sub-4 Nm Nanodiamonds from Graphene-Oxide and Nitrated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at 423 K. *ACS Nano* **2021**, *15* (11), 17392–17400. <https://doi.org/10.1021/acsnano.1c00209>.

- (113) Liu, M.; Xu, Y.; Niu, F.; Gooding, J. J.; Liu, J. Carbon Quantum Dots Directly Generated from Electrochemical Oxidation of Graphite Electrodes in Alkaline Alcohols and the Applications for Specific Ferric Ion Detection and Cell Imaging. *Analyst* **2016**, *141* (9), 2657–2664. <https://doi.org/10.1039/C5AN02231B>.
- (114) Qiang, R.; Sun, W.; Hou, K.; Li, Z.; Zhang, J.; Ding, Y.; Wang, J.; Yang, S. Electrochemical Trimming of Graphene Oxide Affords Graphene Quantum Dots for Fe³⁺ Detection. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (5), 5220–5229. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00621>.
- (115) Rajender, G.; Giri, P. K. Formation Mechanism of Graphene Quantum Dots and Their Edge State Conversion Probed by Photoluminescence and Raman Spectroscopy. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (46), 10852–10865. <https://doi.org/10.1039/C6TC03469A>.
- (116) Patterson, J. W. The Ultraviolet Absorption Spectra of Coronene. *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64* (6), 1485–1486. <https://doi.org/10.1021/ja01258a505>.
- (117) Fetzer, J. The Chemistry and Analysis of Large PAHs. *Polycyclic Aromatic Compounds* **2007**, *27*, 143–162. <https://doi.org/10.1080/10406630701268255>.
- (118) Waris, R.; Rembert, M. A.; Sellers, D. M.; Acree, W. E.; Street, K. W.; Fetzer, J. C. Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Solute Probes. Part II. Effect of Solvent Polarity on the Fluorescence Emission Fine Structures of Coronene Derivatives. *Analyst* **1989**, *114* (2), 195–199. <https://doi.org/10.1039/AN9891400195>.
- (119) Kou, T.; Chen, M.; Wu, F.; Smart, T. J.; Wang, S.; Wu, Y.; Zhang, Y.; Li, S.; Lall, S.; Zhang, Z.; Liu, Y.-S.; Guo, J.; Wang, G.; Ping, Y.; Li, Y. Carbon Doping Switching on the Hydrogen Adsorption Activity of NiO for Hydrogen Evolution Reaction. *Nature Communications* **2020**, *11* (1), 590. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14462-2>.
- (120) *Thermo Scientific Advantage Data System for XPS*.
- (121) Powell, C. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Database XPS, Version 4.1, NIST Standard Reference Database 20, 1989. <https://doi.org/10.18434/T4T88K>.
- (122) Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2006. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a5606>.
- (123) Chung, S.; Revia, R. A.; Zhang, M. Graphene Quantum Dots and Their Applications in Bioimaging, Biosensing, and Therapy. *Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2021**, *33* (22), e1904362. <https://doi.org/10.1002/adma.201904362>.
- (124) Sun, Y.; Wang, S.; Li, C.; Luo, P.; Tao, L.; Wei, Y.; Shi, G. Large Scale Preparation of Graphene Quantum Dots from Graphite with Tunable Fluorescence Properties. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (24), 9907–9913. <https://doi.org/10.1039/C3CP50691F>.
- (125) Kapoor, S.; Jha, A.; Ahmad, H.; Islam, S. S. Avenue to Large-Scale Production of Graphene Quantum Dots from High-Purity Graphene Sheets Using Laboratory-Grade Graphite Electrodes. *ACS Omega* **2020**, *5* (30), 18831–18841. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01993>.
- (126) Fan, T.; Zeng, W.; Tang, W.; Yuan, C.; Tong, S.; Cai, K.; Liu, Y.; Huang, W.; Min, Y.; Epstein, A. J. Controllable Size-Selective Method to Prepare Graphene Quantum Dots from Graphene Oxide. *Nanoscale Research Letters* **2015**, *10* (1), 55. <https://doi.org/10.1186/s11671-015-0783-9>.
- (127) Shinde, D.; Pillai, V. Electrochemical Preparation of Luminescent Graphene Quantum Dots from Multiwalled Carbon Nanotubes. *Chemistry (Weinheim an der*

- Bergstrasse, Germany* **2012**, *18*, 12522–12528. <https://doi.org/10.1002/chem.201201043>.
- (128) Luo, P.; Guan, X.; Yu, Y.; Li, X. New Insight into Electrooxidation of Graphene into Graphene Quantum Dots. *Chemical Physics Letters* **2017**, *690*, 129–132. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.10.047>.
- (129) Ananthanarayanan, A.; Wang, X.; Routh, P.; Sana, B.; Lim, S.; Kim, D.-H.; Lim, K.-H.; Li, J.; Chen, P. Facile Synthesis of Graphene Quantum Dots from 3D Graphene and Their Application for Fe³⁺ Sensing. *Advanced Functional Materials* **2014**, *24* (20), 3021–3026. <https://doi.org/10.1002/adfm.201303441>.
- (130) Rajender, G.; Giri, P. K. Formation Mechanism of Graphene Quantum Dots and Their Edge State Conversion Probed by Photoluminescence and Raman Spectroscopy. *Journal of Materials Chemistry C* **2016**, *4* (46), 10852–10865. <https://doi.org/10.1039/C6TC03469A>.
- (131) Qiang, R.; Sun, W.; Hou, K.; Li, Z.; Zhang, J.; Ding, Y.; Wang, J.; Yang, S. Electrochemical Trimming of Graphene Oxide Affords Graphene Quantum Dots for Fe³⁺ Detection. *ACS Applied Nano Materials* **2021**, *4* (5), 5220–5229. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c00621>.
- (132) Liu, M.; Xu, Y.; Niu, F.; Gooding, J. J.; Liu, J. Carbon Quantum Dots Directly Generated from Electrochemical Oxidation of Graphite Electrodes in Alkaline Alcohols and the Applications for Specific Ferric Ion Detection and Cell Imaging. *Analyst* **2016**, *141* (9), 2657–2664. <https://doi.org/10.1039/C5AN02231B>.
- (133) Kumar, N.; Abubakar Sadique, Mohd.; Khan, R. Electrochemical Exfoliation of Graphene Quantum Dots from Waste Dry Cell Battery for Biosensor Applications. *Materials Letters* **2021**, *305*, 130829. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130829>.
- (134) Li, H.; He, X.; Kang, Z.; Huang, H.; Liu, Y.; Liu, J.; Lian, S.; Tsang, C. H. A.; Yang, X.; Lee, S.-T. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (26), 4430–4434. <https://doi.org/10.1002/anie.200906154>.
- (135) Warner, J. H.; Mukai, M.; Kirkland, A. I. Atomic Structure of ABC Rhombohedral Stacked Trilayer Graphene. *ACS Nano* **2012**, *6* (6), 5680–5686. <https://doi.org/10.1021/nn3017926>.
- (136) Zhou, H.; Xie, T.; Taniguchi, T.; Watanabe, K.; Young, A. F. Superconductivity in Rhombohedral Trilayer Graphene. *Nature* **2021**, *598* (7881), 434–438. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03926-0>.
- (137) Gao, Z.; Wang, S.; Berry, J.; Zhang, Q.; Gebhardt, J.; Parkin, W. M.; Avila, J.; Yi, H.; Chen, C.; Hurtado-Parra, S.; Drndić, M.; Rappe, A. M.; Srolovitz, D. J.; Kikkawa, J. M.; Luo, Z.; Asensio, M. C.; Wang, F.; Johnson, A. T. C. Large-Area Epitaxial Growth of Curvature-Stabilized ABC Trilayer Graphene. *Nature Communications* **2020**, *11* (1), 546. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14022-3>.
- (138) Bouhafs, C.; Pezzini, S.; Geisenhof, F. R.; Mishra, N.; Mišeikis, V.; Niu, Y.; Struzzi, C.; Weitz, R. T.; Zakharov, A. A.; Forti, S.; Coletti, C. Synthesis of Large-Area Rhombohedral Few-Layer Graphene by Chemical Vapor Deposition on Copper. *Carbon* **2021**, *177*, 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.082>.
- (139) Lee, J.; Kim, K.; Park, W. I.; Kim, B.-H.; Park, J. H.; Kim, T.-H.; Bong, S.; Kim, C.-H.; Chae, G.; Jun, M.; Hwang, Y.; Jung, Y. S.; Jeon, S. Uniform Graphene Quantum Dots Patterned from Self-Assembled Silica Nanodots. *Nano Lett.* **2012**, *12* (12), 6078–6083. <https://doi.org/10.1021/nl302520m>.

- (140) Kang, H.; Kim, D. Y.; Cho, J. Top-Down Fabrication of Luminescent Graphene Quantum Dots Using Self-Assembled Au Nanoparticles. *ACS Omega* **2023**, *8* (6), 5885–5892. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c07683>.
- (141) Li, Z.; Zhang, W.; Luo, Y.; Yang, J.; Hou, J. How Graphene Is Cut upon Oxidation? *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 6320–6321. <https://doi.org/10.1021/ja8094729>.
- (142) Messina, M. M.; Picone, A. L.; dos Santos Claro, P. C.; Ruiz, R.; Saccone, F. D.; Romano, R. M.; Ibañez, F. J. Graphene Grown on Ni Foam: Molecular Sensing, Graphene-Enhanced Raman Scattering, and Galvanic Exchange for Surface-Enhanced Raman Scattering Applications. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (16), 9152–9161. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12021>.
- (143) Dahaghin, Z.; Mousavi, H. Z.; Sajjadi, S. M. Synthesis and Application of Magnetic Graphene Oxide Modified with 8-Hydroxyquinoline for Extraction and Preconcentration of Trace Heavy Metal Ions. *ChemistrySelect* **2017**, *2* (3), 1282–1289. <https://doi.org/10.1002/slct.201601765>.
- (144) Shishov, A.; Terno, P.; Moskvina, L.; Bulatov, A. In-Syringe Dispersive Liquid-Liquid Microextraction Using Deep Eutectic Solvent as Disperser: Determination of Chromium (VI) in Beverages. *Talanta* **2020**, *206*, 120209. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120209>.
- (145) Ahmad, M.; Zhang, B.; Wang, J.; Xu, J.; Manzoor, K.; Ahmad, S.; Ikram, S. New Method for Hydrogel Synthesis from Diphenylcarbazide Chitosan for Selective Copper Removal. *International Journal of Biological Macromolecules* **2019**, *136*, 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.06.084>.
- (146) Sk, M. A.; Ananthanarayanan, A.; Huang, L.; Lim, K. H.; Chen, P. Revealing the Tunable Photoluminescence Properties of Graphene Quantum Dots. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2* (34), 6954–6960. <https://doi.org/10.1039/C4TC01191K>.
- (147) Lingam, K.; Podila, R.; Qian, H.; Serkiz, S.; Rao, A. Evidence for Edge-State Photoluminescence in Graphene Quantum Dots. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*. <https://doi.org/10.1002/adfm.201203441>.
- (148) Jang, M.-H.; Song, S. H.; Ha, H.; Seo, T.; Jeon, S.; Cho, Y.-H. Origin of Extraordinary Luminescence Shift in Graphene Quantum Dots with Varying Excitation Energy: An Experimental Evidence of Localized Sp² Carbon Subdomain. *Carbon* **2017**, *118*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.03.060>.
- (149) Dong, Y.; Pang, H.; Yang, H. B.; Guo, C.; Shao, J.; Chi, Y.; Li, C. M.; Yu, T. Carbon-Based Dots Co-Doped with Nitrogen and Sulfur for High Quantum Yield and Excitation-Independent Emission. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (30), 7800–7804. <https://doi.org/10.1002/anie.201301114>.
- (150) Qu, D.; Zheng, M.; Zhang, L.; Zhao, H.; Xie, Z.; Jing, X.; Haddad, R. E.; Fan, H.; Sun, Z. Formation Mechanism and Optimization of Highly Luminescent N-Doped Graphene Quantum Dots. *Scientific Reports* **2014**, *4* (1), 5294. <https://doi.org/10.1038/srep05294>.
- (151) Calderon, H. A.; Ramírez, F. A.; Guel, I. E.; Hadjiev, V. G.; Hernandez, F. C. R. Electron Microscopy of Morphed Graphene Nanostructures Synthesized by Mechanical Milling. *Microscopy and Microanalysis* **2016**, *22* (S3), 1250–1251. <https://doi.org/10.1017/S1431927616007091>.
- (152) Calderon, H. A.; Estrada-Guel, I.; Alvarez-Ramírez, F.; Hadjiev, V. G.; Robles Hernandez, F. C. Morphed Graphene Nanostructures: Experimental Evidence for Existence. *Carbon* **2016**, *102*, 288–296. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.056>.

- (153) Calderon, H.; Okonkwo, A.; Estrada, I.; Hadjiev, V.; Alvarez-Ramírez, F.; Robles-Hernández, F. HRTEM Low Dose: The Unfold of the Morphed Graphene, from Amorphous Carbon to Morphed Graphenes. *Advanced Structural and Chemical Imaging* **2016**, *2*. <https://doi.org/10.1186/s40679-016-0024-z>.
- (154) Tanigaki, K.; Ogi, H.; Sumiya, H.; Kusakabe, K.; Nakamura, N.; Hirao, M.; Ledbetter, H. Observation of Higher Stiffness in Nanopolycrystal Diamond than Monocrystal Diamond. *Nature Communications* **2013**, *4* (1), 2343. <https://doi.org/10.1038/ncomms3343>.
- (155) Jinschek, J. R.; Yucelen, E.; Calderon, H. A.; Freitag, B. Quantitative Atomic 3-D Imaging of Single/Double Sheet Graphene Structure. *Carbon* **2011**, *49* (2), 556–562. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.09.058>.
- (156) Hembacher, S.; Giessibl, F. J.; Mannhart, J.; Quate, C. F. Revealing the Hidden Atom in Graphite by Low-Temperature Atomic Force Microscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2003**, *100* (22), 12539–12542. <https://doi.org/10.1073/pnas.2134173100>.
- (157) The Physics of Solids: Essentials and Beyond \textbar SpringerLink. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-642-02069-8>.
- (158) Guerrero-Avilés, R.; Pelc, M.; R. Geisenhof, F.; T. Weitz, R.; Ayuela, A. Rhombohedral Trilayer Graphene Is More Stable than Its Bernal Counterpart. *Nanoscale* **2022**, *14* (43), 16295–16302. <https://doi.org/10.1039/D2NR01985J>.
- (159) Gao, Z.; Wang, S.; Berry, J.; Zhang, Q.; Gebhardt, J.; Parkin, W. M.; Avila, J.; Yi, H.; Chen, C.; Hurtado-Parra, S.; Drndić, M.; Rappe, A. M.; Srolovitz, D. J.; Kikkawa, J. M.; Luo, Z.; Asensio, M. C.; Wang, F.; Johnson, A. T. C. Large-Area Epitaxial Growth of Curvature-Stabilized ABC Trilayer Graphene. *Nature Communications* **2020**, *11* (1), 546. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-14022-3>.
- (160) Yang, G.; Li, L.; Lee, W. B.; Ng, M. C. Structure of Graphene and Its Disorders: A Review. *Sci Technol Adv Mater* **2018**, *19* (1), 613–648. <https://doi.org/10.1080/14686996.2018.1494493>.
- (161) Claramunt, S.; Varea, A.; López-Díaz, D.; Velázquez, M. M.; Cornet, A.; Cirera, A. The Importance of Interbands on the Interpretation of the Raman Spectrum of Graphene Oxide. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (18), 10123–10129. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01590>.
- (162) Hwangbo, Y.; Lee, C.-K.; Mag-Isa, A. E.; Jang, J.-W.; Lee, H.-J.; Lee, S.-B.; Kim, S.-S.; Kim, J.-H. Interlayer Non-Coupled Optical Properties for Determining the Number of Layers in Arbitrarily Stacked Multilayer Graphenes. *Carbon* **2014**, *77*, 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.05.050>.
- (163) Cançado, L. G.; Jorio, A.; Ferreira, E. H. M.; Stavale, F.; Achete, C. A.; Capaz, R. B.; Moutinho, M. V. O.; Lombardo, A.; Kulmala, T. S.; Ferrari, A. C. Quantifying Defects in Graphene via Raman Spectroscopy at Different Excitation Energies. *Nano Lett* **2011**, *11* (8), 3190–3196. <https://doi.org/10.1021/nl201432g>.
- (164) Lee, A. Y.; Yang, K.; Anh, N. D.; Park, C.; Lee, S. M.; Lee, T. G.; Jeong, M. S. Raman Study of D* Band in Graphene Oxide and Its Correlation with Reduction. *Applied Surface Science* **2021**, *536*, 147990. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147990>.
- (165) Losurdo, M.; Giangregorio, M. M.; Capezzuto, P.; Bruno, G. Graphene CVD Growth on Copper and Nickel: Role of Hydrogen in Kinetics and Structure. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (46), 20836–20843. <https://doi.org/10.1039/C1CP22347J>.
- (166) Wang, S.; Dong, Y.; He, C.; Gao, Y.; Jia, N.; Chen, Z.; Song, W. The Role of Sp²/Sp³ Hybrid Carbon Regulation in the Nonlinear Optical Properties of

- Graphene Oxide Materials. *RSC Advances* **2017**, *7* (84), 53643–53652. <https://doi.org/10.1039/C7RA10505C>.
- (167) He, C.; Zhao, N.; Shi, C.; Du, X.; Li, J.; Cui, L. A Practical Method for the Production of Hollow Carbon Onion Particles. *Journal of Alloys and Compounds* **2006**, *425* (1), 329–333. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.031>.
- (168) Ambrosi, A.; Chua, C. K.; Bonanni, A.; Pumera, M. Electrochemistry of Graphene and Related Materials. *Chemical Reviews* **2014**, *114* (14), 7150–7188. <https://doi.org/10.1021/cr500023c>.
- (169) Deng, J.; Lu, Q.; Mi, N.; Li, H.; Liu, M.; Xu, M.; Tan, L.; Xie, Q.; Zhang, Y.; Yao, S. Electrochemical Synthesis of Carbon Nanodots Directly from Alcohols. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20* (17), 4993–4999. <https://doi.org/10.1002/chem.201304869>.
- (170) Ritter, K. A.; Lyding, J. W. The Influence of Edge Structure on the Electronic Properties of Graphene Quantum Dots and Nanoribbons. *Nature Mater* **2009**, *8* (3), 235–242. <https://doi.org/10.1038/nmat2378>.
- (171) Espinosa-Ortega, T.; Luk'yanchuk, I. A.; Rubo, Y. G. Magnetic Properties of Graphene Quantum Dots. *Phys. Rev. B* **2013**, *87* (20), 205434. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.205434>.
- (172) Sun, Y.; Zheng, Y.; Pan, H.; Chen, J.; Zhang, W.; Fu, L.; Zhang, K.; Tang, N.; Du, Y. Magnetism of Graphene Quantum Dots. *npj Quant Mater* **2017**, *2* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41535-017-0010-2>.
- (173) Tao, C.; Jiao, L.; Yazyev, O. V.; Chen, Y.-C.; Feng, J.; Zhang, X.; Capaz, R. B.; Tour, J. M.; Zettl, A.; Louie, S. G.; Dai, H.; Crommie, M. F. Spatially Resolving Edge States of Chiral Graphene Nanoribbons. *Nature Phys* **2011**, *7* (8), 616–620. <https://doi.org/10.1038/nphys1991>.
- (174) Wimmer, M.; Akhmerov, A. R.; Guinea, F. Robustness of Edge States in Graphene Quantum Dots. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (4), 045409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.045409>.
- (175) Groth, C. W.; Wimmer, M.; Akhmerov, A. R.; Waintal, X. Kwant: A Software Package for Quantum Transport. *New J. Phys.* **2014**, *16* (6), 063065. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/16/6/063065>.
- (176) Virtanen, P.; Gommers, R.; Oliphant, T. E.; Haberland, M.; Reddy, T.; Cournapeau, D.; Burovski, E.; Peterson, P.; Weckesser, W.; Bright, J.; van der Walt, S. J.; Brett, M.; Wilson, J.; Millman, K. J.; Mayorov, N.; Nelson, A. R. J.; Jones, E.; Kern, R.; Larson, E.; Carey, C. J.; Polat, İ.; Feng, Y.; Moore, E. W.; VanderPlas, J.; Laxalde, D.; Perktold, J.; Cimrman, R.; Henriksen, I.; Quintero, E. A.; Harris, C. R.; Archibald, A. M.; Ribeiro, A. H.; Pedregosa, F.; van Mulbregt, P. SciPy 1.0: Fundamental Algorithms for Scientific Computing in Python. *Nat Methods* **2020**, *17* (3), 261–272. <https://doi.org/10.1038/s41592-019-0686-2>.
- (177) Aliofkhaeaei, M.; Ali, N.; Milne, W. I.; Ozkan, C. S.; Mitura, S.; Gervasoni, J. L. *Graphene Science Handbook: Nanostructure and Atomic Arrangement*; CRC Press, 2016.
- (178) Weiße, A.; Wellein, G.; Alvermann, A.; Fehske, H. The Kernel Polynomial Method. *Rev. Mod. Phys.* **2006**, *78* (1), 275–306. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.275>.
- (179) Moldovan, D. *Pybinding v0.8.0: A Python Package for Tight-Binding Calculations*; 2016. <https://doi.org/10.5281/zenodo.56818>.
- (180) Peierls, R. Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen. *Z. Physik* **1933**, *80* (11), 763–791. <https://doi.org/10.1007/BF01342591>.

- (181) Zheng, X. T.; Ananthanarayanan, A.; Luo, K. Q.; Chen, P. Glowing Graphene Quantum Dots and Carbon Dots: Properties, Syntheses, and Biological Applications. *Small* **2015**, *11* (14), 1620–1636. <https://doi.org/10.1002/sml.201402648>.
- (182) Jonker, J. S. Step Free Energy - The Equilibrium Shape of a Hexagonal Lattice. **2017**.
- (183) Quantum Hall Effect: Advanced Practical Course on QHE Nanophotonics Group. https://www.nano.physik.uni-muenchen.de/Nanophotonics/_assets/Pdf/F1/K1_QHE_instructions_english.Pdf.
- (184) Zhang, Y.; Tan, Y.-W.; Stormer, H. L.; Kim, P. Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene. *Nature* **2005**, *438* (7065), 201–204. <https://doi.org/10.1038/nature04235>.
- (185) Roy, B.; Kennett, M. P.; Sarma, S. D. Chiral Symmetry Breaking and the Quantum Hall Effect in Monolayer Graphene. *Phys. Rev. B* **2014**, *90* (20), 201409. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.201409>.
- (186) Wang, D.; Che, S.; Cao, G.; Lyu, R.; Watanabe, K.; Taniguchi, T.; Lau, C. N.; Bockrath, M. Quantum Hall Effect Measurement of Spin–Orbit Coupling Strengths in Ultraclean Bilayer Graphene/WSe₂ Heterostructures. *Nano Lett.* **2019**, *19* (10), 7028–7034. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b02445>.
- (187) Nakamura, D.; Ikeda, A.; Sawabe, H.; Matsuda, Y. H.; Takeyama, S. Record Indoor Magnetic Field of 1200 T Generated by Electromagnetic Flux-Compression. *Review of Scientific Instruments* **2018**, *89* (9), 095106. <https://doi.org/10.1063/1.5044557>.
- (188) Hu, W.; Huang, Y.; Qin, X.; Lin, L.; Kan, E.; Li, X.; Yang, C.; Yang, J. Room-Temperature Magnetism and Tunable Energy Gaps in Edge-Passivated Zigzag Graphene Quantum Dots. *npj 2D Mater Appl* **2019**, *3* (1), 1–5. <https://doi.org/10.1038/s41699-019-0098-2>.
- (189) Liu, J.; Li, R.; Yang, B. Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. *ACS Cent. Sci.* **2020**, *6* (12), 2179–2195. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c01306>.
- (190) Li, F.; Zhu, J.; Sun, P.; Zhang, M.; Li, Z.; Xu, D.; Gong, X.; Zou, X.; Geim, A. K.; Su, Y.; Cheng, H.-M. Highly Efficient and Selective Extraction of Gold by Reduced Graphene Oxide. *Nature Communications* **2022**, *13* (1), 4472. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-32204-4>.
- (191) Sun, Y.; Wang, S.; Li, C.; Luo, P.; Tao, L.; Wei, Y.; Shi, G. Large Scale Preparation of Graphene Quantum Dots from Graphite with Tunable Fluorescence Properties. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (24), 9907–9913. <https://doi.org/10.1039/C3CP50691F>.
- (192) Liu, R.; Wu, D.; Feng, X.; Müllen, K. Bottom-Up Fabrication of Photoluminescent Graphene Quantum Dots with Uniform Morphology. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (39), 15221–15223. <https://doi.org/10.1021/ja204953k>.
- (193) Messina, M. M.; Barrionuevo, S. D.; Coustet, M. E.; Kreuzer, M. P.; Saccone, F. D.; Dos Santos Claro, P. C.; Ibañez, F. J. Graphene and Carbon Dots for Photoanodes with Enhanced Performance. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (7), 7309–7318. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c01295>.
- (194) Barrionuevo, S. D.; Fioravanti, F.; Nuñez, J. M.; Llaver, M.; Aguirre, M. H.; Bellino, M. G.; Lacconi, G. I.; Ibañez, F. J. Efficient Generation of Highly Crystalline Carbon Quantum Dots via Electrooxidation of Ethanol for Rapid

- Photodegradation of Organic Dyes. *Journal of Materials Chemistry C* **2023**. <https://doi.org/10.1039/D3TC01774E>.
- (195) Santiago D. Barrionuevo, et al. Stacking-Configuration-Preserved Graphene Quantum Dots Electrochemically Obtained from CVD Graphene. Recently Accepted for Publication in JPCC (ACS).
- (196) Ding, Z.; Hao, Z.; Meng, B.; Xie, Z.; Liu, J.; Dai, L. Few-Layered Graphene Quantum Dots as Efficient Hole-Extraction Layer for High-Performance Polymer Solar Cells. *Nano Energy* **2015**, *15*, 186–192. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.04.019>.
- (197) Wang, L.; Wang, Y.; Xu, T.; Liao, H.; Yao, C.; Liu, Y.; Li, Z.; Chen, Z.; Pan, D.; Sun, L.; Wu, M. Gram-Scale Synthesis of Single-Crystalline Graphene Quantum Dots with Superior Optical Properties. *Nature Communications* **2014**, *5* (1), 5357. <https://doi.org/10.1038/ncomms6357>.
- (198) Liu, M. L.; Yang, L.; Li, R. S.; Chen, B. B.; Liu, H.; Huang, C. Z. Large-Scale Simultaneous Synthesis of Highly Photoluminescent Green Amorphous Carbon Nanodots and Yellow Crystalline Graphene Quantum Dots at Room Temperature. *Green Chemistry* **2017**, *19* (15), 3611–3617. <https://doi.org/10.1039/C7GC01236E>.
- (199) Choppadandi, M.; Guduru, A. T.; Gondaliya, P.; Arya, N.; Kalia, K.; Kumar, H.; Kapusetti, G. Structural Features Regulated Photoluminescence Intensity and Cell Internalization of Carbon and Graphene Quantum Dots for Bioimaging. *Materials Science and Engineering: C* **2021**, *129*, 112366. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2021.112366>.
- (200) Messina, M. M.; Picone, A. L.; dos Santos Claro, P. C.; Ruiz, R.; Saccone, F. D.; Romano, R. M.; Ibañez, F. J. Graphene Grown on Ni Foam: Molecular Sensing, Graphene-Enhanced Raman Scattering, and Galvanic Exchange for Surface-Enhanced Raman Scattering Applications. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (16), 9152–9161. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b12021>.
- (201) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11*, 55. <https://doi.org/10.1039/d9511100055>.
- (202) Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, A. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (32), 15700–15707. <https://doi.org/10.1021/jp061667w>.
- (203) Grzelczak, M.; Pérez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. Shape Control in Gold Nanoparticle Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37* (9), 1783–1791. <https://doi.org/10.1039/B711490G>.
- (204) Luty-Błocho, M.; Paćławski, K.; Wojnicki, M.; Fitzner, K. The Kinetics of Redox Reaction of Gold(III) Chloride Complex Ions with l-Ascorbic Acid. *Inorganica Chimica Acta* **2013**, *395*, 189–196. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.10.031>.
- (205) Kumar, S.; Gandhi, K. S.; Kumar, R. Modeling of Formation of Gold Nanoparticles by Citrate Method. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (10), 3128–3136. <https://doi.org/10.1021/ie060672j>.
- (206) *Subnanometer Vacancy Defects Introduced on Graphene by Oxygen Gas* | *Journal of the American Chemical Society*. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja4117268> (accessed 2023-11-11).
- (207) Zhou, X.; Huang, X.; Qi, X.; Wu, S.; Xue, C.; Boey, F. Y. C.; Yan, Q.; Chen, P.; Zhang, H. In Situ Synthesis of Metal Nanoparticles on Single-Layer Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Surfaces. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (25), 10842–10846. <https://doi.org/10.1021/jp903821n>.

- (208) Feng, Z.; Lin, Y.; Tian, C.; Hu, H.; Su, D. Combined Study of the Ground and Excited States in the Transformation of Nanodiamonds into Carbon Onions by Electron Energy-Loss Spectroscopy. *Sci Rep* **2019**, *9* (1), 3784. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-40529-2>.
- (209) D'Angelo, D.; Bongiorno, C.; Amato, M.; Deretzis, I.; La Magna, A.; Compagnini, G.; Spanò, S. F.; Scalese, S. Electron Energy-Loss Spectra of Graphene Oxide for the Determination of Oxygen Functionalities. *Carbon* **2015**, *93*, 1034–1041. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.025>.
- (210) Reyes-Gasga, J.; Tehuacanero-Nuñez, S.; Montejano-Carrizales, J. M.; Gao, X.; Jose-Yacamán, M. Analysis of the Contrast in Icosahedral Gold Nanoparticles. *Top Catal* **2007**, *46* (1), 23–30. <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0311-y>.
- (211) Lanza, G.; Martínez Jimenez, M. J.; Alvarez, F.; Pérez-Taborda, J. A.; Avila, A. Valence State Tuning of Gold Nanoparticles in the Dewetting Process: An X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study. *ACS Omega* **2022**, *7* (38), 34521–34527. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c04259>.
- (212) Casaletto, M. P.; Longo, A.; Martorana, A.; Prestianni, A.; Venezia, A. M. XPS Study of Supported Gold Catalysts: The Role of Au⁰ and Au^{+δ} Species as Active Sites. *Surface and Interface Analysis* **2006**, *38* (4), 215–218. <https://doi.org/10.1002/sia.2180>.
- (213) Radnik, J.; Mohr, C.; Claus, P. On the Origin of Binding Energy Shifts of Core Levels of Supported Gold Nanoparticles and Dependence of Pretreatment and Material Synthesis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (1), 172–177. <https://doi.org/10.1039/B207290D>.
- (214) Cheng, L.; Dong, X. Carbonaceous 0D/2D Composite Photocatalyst for Degradation of Organic Dyes. *Diamond and Related Materials* **2020**, *109*, 108096. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108096>.
- (215) Safardoust-Hojaghan, H.; Salavati-Niasari, M. Degradation of Methylene Blue as a Pollutant with N-Doped Graphene Quantum Dot/Titanium Dioxide Nanocomposite. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *148*, 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.169>.
- (216) Ahmed, B.; Kumar, S.; Ojha, A. K.; Hirsch, F.; Riese, S.; Fischer, I. Facile Synthesis and Photophysics of Graphene Quantum Dots. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2018**, *364*, 671–678. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.07.006>.
- (217) Ibarbia, A.; Grande, H. J.; Ruiz, V. On the Factors behind the Photocatalytic Activity of Graphene Quantum Dots for Organic Dye Degradation. *Particle & Particle Systems Characterization* **2020**, *37* (5), 2000061. <https://doi.org/10.1002/ppsc.202000061>.
- (218) Akbar, K.; Moretti, E.; Vomiero, A. Carbon Dots for Photocatalytic Degradation of Aqueous Pollutants: Recent Advancements. *Advanced Optical Materials* **2021**, *9* (17), 2100532. <https://doi.org/10.1002/adom.202100532>.
- (219) Niazi, Z.; Goharshadi, E. K.; Mashreghi, M.; Jorabchi, M. N. Highly Efficient Solar Photocatalytic Degradation of a Textile Dye by TiO₂/Graphene Quantum Dots Nanocomposite. *Photochem Photobiol Sci* **2021**, *20* (1), 87–99. <https://doi.org/10.1007/s43630-020-00005-7>.
- (220) Zhou, Y.; Zahran, E. M.; Quiroga, B. A.; Perez, J.; Mintz, K. J.; Peng, Z.; Liyanage, P. Y.; Pandey, R. R.; Chusuei, C. C.; Leblanc, R. M. Size-Dependent Photocatalytic Activity of Carbon Dots with Surface-State Determined Photoluminescence. *Applied Catalysis B: Environmental* **2019**, *248*, 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.019>.

- (221) *Software* *Downloads.*
<https://www.ks.uiuc.edu/Development/Download/download.cgi?PackageName=VMD> (accessed 2024-03-19).
- (222) Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. The ORCA Quantum Chemistry Program Package. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152* (22), 224108. <https://doi.org/10.1063/5.0004608>.
- (223) *ORCA* *Forum* - *Portal.*
<https://orcaforum.kofo.mpg.de/app.php/portal?sid=f0da846da62dda1f3955e39b48afee14> (accessed 2024-03-19).
- (224) *ORCA tutorials - Compatible with ORCA 5.0! — ORCA tutorials 5.0 documentation.* https://www.orcasoftware.de/tutorials_orca/index.html (accessed 2024-03-19).
- (225) *Introduction to the ORCA program system - YouTube.*
<https://www.youtube.com/watch?v=U6NBxzH8G2A> (accessed 2024-03-19).