

# Centro Universitario de los Valles



**Puntos cuánticos de óxido de grafeno para aplicación en la conversión de energía de un sistema fotovoltaico.**

**Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físico Matemáticas con orientación en nanociencias**

**PRESENTA**

**M.C. Arturo Nascir Pérez Martínez  
Director**

**Dr. Miguel Ojeda Martínez**

**Universidad de Guadalajara Centro Universitario de los Valles CUVALLLES**

**Codirector**

**Dr. Enrique Barrera Calva**

**Universidad Autónoma Metropolitana UAM-I**

**Ameca, Jalisco, agosto-2021**

# ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>INDICE DE TABLAS</b> .....	IV
<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	V
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	IX
<b>Objetivos</b> .....	XI
<b>Objetivo general</b> .....	<b>XI</b>
<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>XI</b>
<b>Estado del Arte</b> .....	<b>XII</b>
<b>RESUMEN</b> .....	XIV
<b>CAPÍTULO I.- ANTECEDENTES</b> .....	1
<b>1.1.- El átomo de Carbono</b> .....	<b>2</b>
<b>1.2.- Configuración electrónica</b> .....	<b>4</b>
1.2.1.- Hibridación $sp^3$ .....	4
1.2.2.- Hibridación $sp^2$ .....	5
1.2.3.- Hibridación $sp^1$ .....	6
<b>1.3.- Estructuras formadas por átomos de Carbono</b> .....	<b>6</b>
1.3.1.- Estructuras 3D.....	7
1.3.1.1.- Grafito.....	7
1.3.1.2.-Diamante.....	9
1.3.2.-Estructuras 2D.....	10
1.3.2.1.- Grafeno.....	11
1.3.2.2.- Óxido de Grafeno.....	12
1.3.3.- Estructuras 1D.....	14
1.3.3.1.- Nanotubos de Carbono.....	14
1.3.4.- Estructuras 0D.....	16
1.3.4.1.- Fullerenos.....	16
1.3.4.2.- Puntos cuánticos.....	18
<b>1.4.- Métodos de producción de nanoestructuras</b> .....	<b>19</b>
1.4.1.-Bottom-up.....	20
1.4.1.1.- Método Coloidal.....	21
1.4.1.2.- Reducción fotoquímica y radioquímica.....	21
1.4.1.3.- Irradiación por microondas.....	23
1.4.2.-Top-down.....	24
1.4.2.1.- Fotolitografía.....	24
1.4.2.2 Método hidrotérmico.....	25
<b>1.5.- Aplicaciones de nanoestructuras de Carbono</b> .....	<b>26</b>
1.5.1.- Celdas solares.....	27
1.5.2.- Diodos emisores de luz.....	29

1.5.3.- <i>Pantallas flexibles</i> .....	30
CAPÍTULO II MUESTRAS Y MÉTODOS .....	32
2.1.- <i>Metodología experimental</i> .....	33
2.1.1.- <i>Método de Hummers modificado</i> .....	33
2.1.2.- <i>Método hidrotérmico</i> .....	34
2.1.3.- <i>Técnicas de caracterización</i> .....	36
2.1.3.1.- <i>Fotoluminiscencia</i> .....	36
2.1.3.3.- <i>UV-Vis</i> .....	38
2.1.3.3.- <i>Espectroscopia Raman</i> .....	41
2.2.- <i>Metodología de modelación</i> .....	44
2.2.1.- <i>Teoría de los funcionales de la densidad</i> .....	44
2.2.1.1 <i>La aproximación de Born-Oppenheimer.</i> .....	46
2.2.1.2 <i>Teoremas de Hohenberg y Kohn.</i> .....	47
2.2.1.3.- <i>Teorema de Kohn-Sham</i> .....	47
CAPITULO III SÍNTESIS Y MODELADO DE PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO .....	50
3.1.- <i>Síntesis de óxido de grafeno</i> .....	51
3.2.- <i>Síntesis de puntos cuánticos de grafeno</i> .....	52
3.3.- <i>Síntesis de nanopartículas de óxido de gadolinio con puntos cuánticos de grafeno</i> .....	54
3.4.- <i>Modelo de puntos cuánticos de grafeno</i> .....	55
CAPITULO IV ANÁLISIS DE RESULTADOS .....	58
4.1.- <i>Optimización de la síntesis de puntos cuánticos de grafeno</i> .....	59
4.2.- <i>Puntos cuánticos sintetizados con diferentes solventes.</i> .....	72
4.3.- <i>Síntesis de puntos cuánticos de óxido de grafeno con nanopartículas de óxido de gadolinio.</i> .....	76
4.4.- <i>Cálculos mediante la teoría de los funcionales de la densidad.</i> .....	82
4.4.1- <i>Propiedades vibracionales de puntos cuánticos de grafeno</i> .....	87
CAPÍTULO V CONCLUSIONES .....	90
CAPITULO VI ANEXOS .....	92
<i>Referencias</i> .....	95

## *INDICE DE TABLAS*

Tabla 1.- Datos característicos del átomo de carbono. ....	3
Tabla 2.- Datos característicos del Diamante de carbono. ....	9
Tabla 3.- Datos característicos del Diamante del Grafeno. ....	12
Tabla 4 Valores del parámetro de red, el volumen, los módulos de volumen y el derivado de módulo de volumen obtenidos por el ajuste de Murnaghan. a) grafito y b) grafeno. ....	84
Tabla 5. Valores de la brecha de banda de energía de GQD calculados mediante el uso de diferentes funcionales. Las unidades son eV. ....	86
Tabla 6. Frecuencia funcional (RBM).....	87
Tabla 7 Valores de los parámetros de ajuste de $\omega_{\text{RBM}}$ en GQDs. ....	89

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Geometría molecular tetraédrica del átomo de carbono.[1] .....	3
Figura 2.- Configuración electrónica del carbono, (C) átomo de carbono en estado base, (C*) átomo de carbono en estado excitado. ....	4
Figura 3.- Configuración electrónica y esquema de la hibridación $sp^3$ del carbono.[7] .....	5
Figura 4.- Configuración electrónica y esquema de la hibridación $sp^2$ del carbono [2] .....	5
Figura 5.- Hibridación $sp^1$ del carbono. [2] .....	6
Figura 6. Representación de las formas tridimensionales o formas 3D .....	7
Figura 7. Representación de la estructura cristalina del grafito [art.1, 3,4] .....	8
Figura 8. Representación de la estructura del diamante las esferas representan los átomos de carbono [5,6,7] .....	10
Figura 9. Fuerzas de Van der Waals entre los planos de grafito y la representación de grafeno.[9,10] .....	11
Figura 10. Representación esquemática de una lámina de grafeno y enlaces que permiten la formación estructural.[ <a href="https://ipicyt.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1010/811/3/TMIPICYTR6S52015">https://ipicyt.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1010/811/3/TMIPICYTR6S52015</a> ]. ....	12
Figura 11. Representación estructural de una hoja de óxido de grafeno, donde se pueden apreciar los enlaces oxigenados y los grupos carboxilos e hidroxilos. [16,17,18].....	13
Figura 12. Estructuras formadas por capas concéntricas de forma cilíndrica, las cuales están separadas a una distancia similar a la distancia Inter planar del grafito. ....	14
Figura 13. Nanotubo de carbono de una capa. [19,20] .....	15
Figura 14. Estructuras en 0 dimensiones como un punto. Demostración esquemática de una hoja de grafeno formando un fullereno, una nano estructuración y un posible acomodo dentro de un área superficial 3D. [ <a href="https://www.monografias.com/trabajos93/nanotubos-de-carbono/n1.jpg">https://www.monografias.com/trabajos93/nanotubos-de-carbono/n1.jpg</a> ]. ....	16
Figura 15. Posible derivación de $C_{60}$ : (a) Sales de Fullerenos, (b) Aduetos exohedrales, (c) Jaula abierta, (d) Quasi-fullerenos, (e) Heterofullerenos, (f) Fullereno hendohedrico.[21,22] .....	17
Figura 16. efectos del confinamiento cuántico. A medida que se reduce el tamaño, las bandas se dividen en estados discretos similares a los de las moléculas y la separación energética entre bandas (band-gap) aumenta. ....	18
Figura 17. Modelo de nanomateriales. En el caso del quantum dots, todas sus dimensiones están dentro de la escala nanométrica, presentan una forma aproximadamente esférica con tamaños del orden de 1 a 12 nm, y están formados por grupos de entre cientos y miles de átomos. ....	19
Figura 18. Metodología del diseño Bottom-UP. ....	20
Figura 19. Simulación de los pasos en la síntesis general de nanopartículas .....	21
Figura 20. Celda galvánica, $Zn/Zn^{++} // Cu^{++} / Cu$ , $\Delta E^\circ = 1,1$ voltios [3]. ....	22

Figura 21. Descripción del electrón de horno de microondas. El dispositivo y el principio de funcionamiento del horno de microondas. [ <a href="http://elreceton.blogspot.com/2016/08/como-aprovechar-el-horno-microondas.html">http://elreceton.blogspot.com/2016/08/como-aprovechar-el-horno-microondas.html</a> ].	23
Figura 22. Metodología de diseño o proceso Top Down.	24
Figura 23. Proceso para llevar a cabo la fotolitografía en un material [ <a href="https://www.researchgate.net/publication/230583356">https://www.researchgate.net/publication/230583356</a> ]	25
Figura 24. Dispositivo de síntesis Hidrotérmica. Se observa el reactor dentro del cual se lleva a cabo la síntesis hidrotérmica, se conforma por una pieza metálica capaz de soportar temperaturas y presiones elevadas, además de un contenedor de plástico y es en donde se deposita la muestra.	26
Figura 25. Diferentes áreas de aplicación de las nanoestructuras de carbono [ <a href="https://nanocienciainforma.wordpress.com/category/nuevos-nanomateriales/">https://nanocienciainforma.wordpress.com/category/nuevos-nanomateriales/</a> ]	27
Figura 26. Proceso optoelectrónico de una celda solar orgánica.[38]	28
Figura 27. Ejemplo de la construcción de un panel solar con A) TiO <sub>2</sub> , B) Fullerene.	28
Figura 28. Ejemplo de un Diodo emisor de luz.[40]	29
Figura 29. Ejemplo de una pantalla flexible, su fabricación es a base de grafeno mostrando esa característica de flexibilidad del material carbonoso. [ <a href="https://www.sophimania.pe/tecnologia/redes-sociales/las-pantallas-flexibles-que-se-vienen-gracias-al-alucinante-grafeno/">https://www.sophimania.pe/tecnologia/redes-sociales/las-pantallas-flexibles-que-se-vienen-gracias-al-alucinante-grafeno/</a> ].	30
Figura 30. Transistor construido con nanotubos de carbono, donde se puede apreciar la nanoestructura colocada entre la fuente y el colector. [Carbon Nanotubes Transistors –The Future of Electronic Devices]	31
Figura 31. Esquema representativo de las diferentes fases del método de Hummers modificado.[48]	34
Figura 32. representación de los grupos funcionales de una hoja de OG, los cuales son muy favorables para poder realizar la síntesis hidrotermal y lograr esa ruptura y obtener los GQDs.[49,50]	35
Figura 33. Mecanismo de corte hidrotermal en GQDs: una cadena epoxi mixta que consta de grupos de pares epoxi y carbonilo (izquierda) se rompió bajo el tratamiento hidrotérmico y condujo a un corte completo (derecha). (48. Copyright 2010 Wiley-VCH.)	35
Figura 34. Representación de los estados singlete fundamental, singlete excitado y triplete excitado. (Skoog et al., 2002).	37
Figura 35. Diseño del espectrofotómetro de haz sencillo. [51,52,53]	38
Figura 36. Diagrama de niveles de energía en una molécula. La absorción de energía luminosa hace que la molécula pase desde un estado fundamental (E1) a otro excitado (E2). Posteriormente la molécula relaja su energía mediante distintos mecanismos (vibración, rotación, etc.)	39
Figura 37. Espectro electromagnético. [ <a href="https://okdiario.com/curiosidades/descubre-que-espectro-electromagnetico-3751794/">https://okdiario.com/curiosidades/descubre-que-espectro-electromagnetico-3751794/</a> ].	39
Figura 38. Componentes básicos de un espectrofotómetro de luz visible. [ <a href="https://slideplayer.es/slide/5625601/">https://slideplayer.es/slide/5625601/</a> ]	41
Figura 39. Procesos de dispersión Rayleigh y Raman.[55]	42

Figura 40. Diagrama de un espectrofotómetro de medición Raman. [58,59] .....	43
Figura 41. Representación esquemática de la Teoría Funcional de la Densidad. [DOI:10.1007/978-3-642-04650-6_8].....	49
Figura 42. Arreglo experimental para la obtención de óxido de grafeno por el método de Hummers modificado. ....	51
Figura 43 Pasos del proceso en la obtención de óxido de grafeno .....	52
Figura 44. Se puede apreciar en el fondo del vaso una cantidad de material oscuro la cual es material que no fue procesado durante la síntesis hidrotérmica y dicho material se coloca en otro recipiente como desperdicio. ....	53
Figura 45. Estructura de un cristal hexagonal simple de grafito, a la izquierda observamos un modelo de la literatura y a la derecha el modelo que se utilizó. ....	56
Figura 46. Estructura cristalina de una lámina perfecta de grafeno modelada a partir de grafito. ...	57
Figura 47.- Modelo de puntos cuánticos de grafeno con diámetros de a) 0.752 Å, b) 1.238 Å and c) 1.728 Å .....	57
Figura 48- Arreglo experimental del proceso de destilación.....	60
Figura 49.- Ejemplo de una de las muestras resultante después de ser filtrada y del proceso de destilación. ....	60
Figura 50.- Luminiscencia de puntos cuánticos de grafeno al ser irradiadas por una lámpara de luz UV. La imagen a) es la luminiscencia producida por las muestras de 2.5 mg, la imagen b) corresponde a 1 mg, y la imagen de la derecha es la luminiscencia producida por las muestras de 5 mg.....	61
Figura 51. Espectro de fluorescencia (PL) tomado a una excitación de 325 nm en solución de etanol.....	62
Figura 52. Espectro de absorción UV-vis de los GQDs dispersados en etanol a diferentes concentraciones. ....	63
Figura 53. Espectros de absorción UV-vis de los GQDs. Se diluyo para poder observar cambios en la forma y tamaño del pico, se tuvo un cambio notable debido a las posibles variaciones de tamaño de las estructuras sp <sup>2</sup> . ....	65
Figura 54. Espectro de absorción UV-vis de los GQDs dispersados en etanol, con la muestra de 5mg.....	66
Figura 55. Espectro de absorción de los GQDs diluidos y su cálculo de la energía band-gap.....	67
Figura 56. Espectro de absorcion de los GQDs diluidos y su calculo de la energia band-gap. ....	68
Figura 57. Espectro Raman del OG.....	69
Figura 58. Espectro Raman del Grafito.....	70
Figura 59. Espectro Raman de los GQDs, muestran la presencia de las bandas D y G. ....	71
Figura 60. Espectro Raman de los GQDs, muestran la presencia de las bandas correspondientes D, G y 2D y presencia de bandas extras correspondientes al modo radial de vibración (RBM). ....	72

Figuras 61. Emisión luminiscente de puntos cuánticos utilizando peróxido de hidrogeno y una combinación de peróxido de hidrogeno e hidróxido de amonio.....	73
Figura 62. mostramos el espectro de emisión de la muestra que contiene peróxido de hidrógeno como solvente .....	74
Figura 63. Espectros de fluorescencia (PL). se observan las distintas longitudes de onda a los cuales fueron excitados los GQDs en solución de (5ml), las variaciones en las longitudes de excitación se realizaron a $\lambda=210, 260$ y $280$ nm.....	75
Figura 64. (a) Estructura hexagonal sobre los átomos ordenados de la muestra obtenida con un equipo TEM. (b) GQDs dispersados en un área seleccionada. (c) distribución de tamaños de los GQDs.....	77
Figura 65. Morfología de los GQDs –Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes son distribuciones de tamaño, área seleccionada de difracción de electrones e imágenes TEM. ....	78
Figuras 66 (a, b). espectros FTIR de la matriz funcionalizada de los GQDs –Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Y GQDs sin funcionalización.....	78
Figura 67 (a,b). Espectros de emisión del material Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> funcionalizados con los GQDs.....	80
Figura 68. Espectros de tiempo de vida media. GQDs funcionalizados.....	81
Figura 69. Espectros de tiempo de vida media. GQDs funcionalizados.....	81
Figura 70. Representación del proceso ascendente de fotones. (a) Cambio de longitud de onda, actividad característica en pruebas de células fotovoltaicas, (b) proceso de energía ascendente del fotón. [87,88] .....	82
Figura 71. Curvas de energía versus volumen para a) grafito yb) grafeno. Los círculos representan los valores calculados con el uso de los funcionales PZ (negro), PW92 (rojo), PW91 (azul), RPBE (verde) y WC (naranja), las líneas son el ajuste resultante por la ecuación de estado de Murnaghan [89].....	83
Figura 72. Relación de dispersión de fonones calculada para grafito con el uso de LDA y GGA funcionales y datos experimentales [94,95].....	85
Figura 73. Relación de dispersión de fonones calculada para grafeno con el uso de LDA y GGA funcionales y datos experimentales [94,95].....	86
Figura 74. Representación esquemática del movimiento de los átomos en el RBM para cada GQD. Empleamos el software XcrySDen[97,98] para indicar las fuerzas que interactúan en cada átomo. ....	87
Figura 75. $\omega_{RBM}$ en función del diámetro de GQD. ....	88

# AGRADECIMIENTOS

AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT)

Por el apoyo económico otorgado a través de la beca No. 166032.

AL CENTRO UNIVERSITARIO DE LOS VALLES (CU VALLES)

Por el apoyo económico otorgado, así como el uso de sus instalaciones y equipo para la realización de mi investigación.

Dr. Miguel Ojeda Martínez, por su dedicación en la dirección de mi trabajo doctoral. CU Valles.

Dr. David Omar Oseguera Galindo, por su invaluable apoyo, revisión de la tesis y consejos durante el periodo del doctorado; Departamento de Física, CU Valles.

Dr. Víctor Rentería, por su invaluable apoyo, revisión de la tesis y consejos durante el periodo del doctorado; Departamento de Física, CU Valles.

Dr. Enrique Barrera Calva, por la revisión exhaustiva del presente trabajo.

Dr. Ricardo Cisneros por su invaluable apoyo, revisión de la tesis y consejos durante el periodo del doctorado.

Área Ingeniería en Recursos Energéticos, Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa UAM-I.

Dr. Celso Velásquez por su invaluable apoyo y consejos para la realización de este trabajo de investigación. CU Valles

Dr. María Luisa Ojeda Martínez por su apoyo, las pláticas y la asesoría en momentos oportunos de este proyecto de tesis.

Dr. Carlos David, Dr. Marciano Sánchez Tizapa, Dra. Miriam Placencia por su apoyo en las mediciones RAMAN, Espectroscopia UV-vis y espectroscopia de fluorescencia (FL). UAM-I Y CU Valles.

A mi familia por su apoyo incondicional y su gran entrega en todo momento hacia mí.

A mis amigos por su gran apoyo y sus consejos durante este periodo de doctorad



## ***Objetivos***

### ***Objetivo general***

- Sintetizar puntos cuánticos de grafeno para estudiar sus propiedades ópticas y analizar si este material puede ser empleado para aprovechar la radiación solar y si también es capaz de llevar a cabo el proceso de la conversión de energía solar a energía eléctrica.

### ***Objetivos específicos***

- Preparación del material Oxido de Grafeno (GO)
- Realizar la síntesis de puntos cuánticos de Grafeno (GQDs)
- Elaborar GQDs cuyas longitudes de onda sean cercanas a los 550 nm
- Incrementar la luminiscencia de los GQDs usando una matriz de  $Gd_2O_3$
- Estudiar la existencia del proceso de up-conversión en los  $GQDs/GD_2O_3$

## *Estado del Arte*

### Puntos cuánticos

Existen puntos cuánticos de materiales semiconductores impurificados con cationes de metales ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^+$ ) y de tierras raras como:  $\text{Eu}^{3+}$  o cationes de metales de transición. Entre estos últimos, nanocristales semiconductores como CdS, CdSe, CdTe, InP, o InGaP son más utilizados debido a su fácil preparación, al control que se tiene sobre su tamaño promedio de partícula para obtener fluorescencia en el visible y a su rendimiento cuántico [A].

Los puntos cuánticos se han utilizado como sensibilizadores para aplicaciones fotovoltaicas [B], dispositivos electrónicos, emisores de luz [C][D], son muy estables cuando se estabilizan con polímeros como el poliuretano [E] llegando a ser depositados como películas delgadas para posibles aplicaciones en dispositivos para pantallas flexibles [F], etc. Cabe mencionar que existen múltiples trabajos acerca de tintas con puntos cuánticos [G] [H] [I], sin embargo se ha trabajado y estudiado muy poco los puntos cuánticos de grafeno, sobre todo en la parte de la síntesis hidrotermal, por la razón de que se tienen un poco de complicaciones en la parte de la obtención de la ruta ideal para obtener los diámetros o la emisión deseada dentro del espectro de radiación, por otro lado el tiempo de vida media de un punto cuántico y en especial de grafeno se ha registrado que son muy cortos casi nulos, punto que en este trabajo se tuvo un buen resultado.

[A] T.-t. (. Tsuyoshi Yamauchi, T.-t. (. Mitsuru Kitamura, T.-t. (. Manabu Yamamoto, T.-t. (. Akiko Kitamura y T.-t. (. Yoko Sekine, «TAGGANT PARTICLE GROUP; AND ANTI-COUNTERFEIT INK, ANTI-COUNTERFEIT TONER, ANTI-COUNTERFEIT SHEET, AND ANTI-COUNTERFEIT MEDIUM COMPRISING SAME». United States Patente US 9,127,181 B2, 8 sept 2015.

[B] H.-B. L. W.-T. S. Q. C. F.-Q. T. L.-M. P. Xian-Feng Gao, «CdTe Quantum Dots-Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanotube Array Photoelectrodes,» J. Phys. Chem. C, vol. 9, no 113, p. 7531–7535, 2009.

[C] S. S. A. Sh.G.El-sherbiny, «Design and optimization of light emitting devices based on CdTe- QD as an emissive layer,» Journal of Luminescence, vol. 132, no 8, pp. 1957-1963, 2012.

[D] Julien Lavie. Synthesis and properties of graphene quantum dots and nanomeshes. Organic chemistry. Université Paris Saclay (ComUE), 2018. English. NNT: 2018SACLS370. tel-02356790v2

[E] C. M. L. H. B. Q. B. H. D. Xiaodong Cao, «Fabrication of Strongly Fluorescent Quantum Dot–Polymer Composite in Aqueous Solution,» Chem. Mater, vol. 19, no 15, p. 3773–3779, 2007.

[F] Z. L. S. J. Lei Du, «Inkjet-Printed CdTe Quantum Dots-Polyurethane Acrylate Thin Films,» Journal of Nanomaterials, vol. 2017, pp. 1-5, 2017.

[G] M. L. Y. L., J. J., Z. G., X. Z., L. J., Y. S. Bin Bao, «Patterning Fluorescent Quantum Dot Nanocomposites by Reactive Inkjet Printing,» Small journal, vol. 11, no 14, p. 1649–1654, 2015.

[H] M. S. O. J. B. L. S. N. N. O. H. K. K. J. Y. J. W. L. J.-H. K. S.-K. K. C. H. L. J. L. J. H. S. N. H. K. C. L. M. S. a. J. A. R. Bong Hoon Kim, «High-Resolution Patterns of Quantum Dots Formed by Electrohydrodynamic Jet Printing for Light-Emitting Diodes,» Nano Letters, vol. 15, p. 969–973, 2015.

[I] Y. Y. X. L. Y. Z. C. X. a. L. D. Ting Han, «Colloidal stable quantum dots modified by dual functional group polymers for inkjet printing,» Journal of Materials Chemistry C, vol. 5, pp. 4629-4635, 2017

# RESUMEN

El grafeno, una red hexagonal bidimensional de átomos de carbono, tiene interés científico debido a sus propiedades electrónicas y de transporte, que son completamente diferentes a las presentadas por otros materiales inorgánicos de baja dimensionalidad. Por lo tanto, es esencial comprender las propiedades físicas de las nanoestructuras de carbono, derivados de la hibridación  $sp^2$  de carbono, tales como grafeno, fullerenos y nanotubos. Este trabajo se centra en la síntesis y caracterización de óxido de grafeno, pero sobre todo en uno de sus derivados conocido como puntos cuánticos de grafeno, en los cuales debido al efecto del confinamiento cuántico existe una modificación en las propiedades que tiene el grafeno y esto puede hacer que presenten mejores características para ser empleados en alguna aplicación en particular.

Las muestras de óxido de grafeno se prepararon mediante la técnica de Hummers modificado utilizando solventes y ácidos fuertes y como materia prima el grafito, posterior a este proceso se realizó una síntesis hidrotérmica la cual fue empleada para la obtención de los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) con variaciones en la temperatura de síntesis desde un rango de 50 hasta los 200 °C.

Las muestras se caracterizaron por espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopia de luminiscencia o fluorescencia. Las caracterizaciones Raman y UV-Vis, mostraron las bandas características de los materiales carbonosos, lo cual representó un buen inicio ya que con esto podíamos suponer que si se tenía un material basado en carbono y de esta manera proseguir con la síntesis de los GQDs. Por otro lado, una vez que se caracterizaron los GQDs encontramos algunas diferencias a lo que se observa en el óxido de grafeno, estas diferencias pueden ser interpretadas por los efectos que produce la reducción del tamaño, por lo cual, fue necesario realizar algunos estudios mediante la teoría de los funcionales de la densidad DFT, una técnica computacional, logrando así resultados favorables muy beneficiosos para este trabajo, teniendo más alternativas que ayuden a interpretar mejor los resultados, como diámetro y energía band-gap de los puntos cuánticos.

Vale la pena señalar que el presente trabajo incluye no sólo la síntesis y caracterización del óxido de grafeno y los GQDs sino también la funcionalización con una matriz de gadolinio, que también se llevó a cabo gracias al método hidrotérmico. Con todo lo anterior, se desarrolló un método confiable para la obtención de GQDs y existe una posibilidad de estar combinados con una matriz de gadolinio, con esto y debido a las propiedades adquiridas sobre todo al hacer incidir luz, se podría tener una aplicación en un sistema fotovoltaico solar.

# CAPÍTULO I.- ANTECEDENTES

## ***1.1.- El átomo de Carbono.***

El carbono (C) es un elemento único en la química en vista de que puede formar un mayor número de compuestos en comparación con los otros elementos combinados. Existen formas alotrópicas cristalinas bien definidas: diamante y grafito, las cuales están compuestas en su mayoría por el material de carbono, otras formas con poca cristalinidad son carbón vegetal, coque y negro de humo, por mencionar algunos ejemplos de donde se puede obtener dicho material elemental. El carbono, y sus compuestos derivados, se encuentran distribuidos ampliamente en la naturaleza. En un aproximado se estima que el carbono constituye un 0.032% de la corteza terrestre [1]. El elemento libre tiene muchos usos, que van desde las aplicaciones ornamentales del diamante en joyería hasta el pigmento de negro de humo en llantas de automóviles y tintas de imprenta. Para el caso del grafito, otra forma peculiar del carbono, su aplicación puede ser en crisoles de alta temperatura, electrodos de celda seca y de arco de luz, como puntillas de lápiz y como lubricante. Por otro lado, el carbono vegetal, correspondiente a una forma amorfa del carbono, se utiliza como absorbente de gases y agente decolorante [1].

El átomo de carbono está ubicado dentro del grupo IV A de la tabla periódica, debido a que posee cuatro electrones en su capa de valencia. Su número atómico es el 6, lo que indica que tiene seis protones en el núcleo y seis electrones en los orbitales. Por otro lado, el carbono está situado dentro de los elementos que son conocidos como no metales, además también posee la capacidad de formar cadenas gracias a que puede enlazarse con otros átomos de carbono.

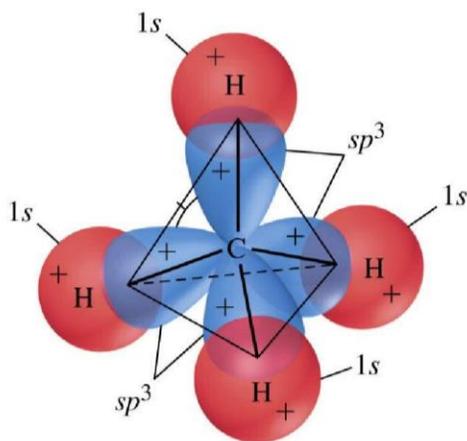
Algunos datos relevantes del átomo de Carbono y de sus formas principales formas alotrópicas grafito y diamante se muestran en la Tabla 1.

Una de las características importantes que presenta el carbono es la alotropía, lo cual se refiere a la existencia de diversas estructuras cristalinas conformada por el mismo elemento químico. Dentro del elemento de carbono sus átomos pueden adoptar tres tipos de hibridaciones de orbitales ( $sp$ ,  $sp^2$  y  $sp^3$ ), gracias a esta capacidad se puede tener una amplia variedad de formas alotrópicas. Para entender esto de una manera más simple, es necesario considerar la configuración electrónica de dicho elemento y la manera en la cual se enlaza a otros átomos de carbono. La configuración electrónica del estado base es el estado de menor energía en el que un átomo o grupos de átomos se pueden encontrar sin absorber o emitir energía.

Características del átomo de Carbono	
Número atómico	6
Masa atómica	12.0107 uma
Configuración electrónica	$1s^2 2s^2 2p^2$
Punto de fusión	3527 °C (grafito) 3550 °C (diamante)
Punto de ebullición	4830 °C
Dureza	1-2 Mohs (grafito) 10 Mohs (diamante)
Densidad	2.6 (g/ml)
Número de oxidación	+4
Electronegatividad	2.5

**Tabla 1.- Datos característicos del átomo de carbono.**

Mediante el estado base podemos explicar la formación de cuatro tipos de enlaces equivalentes, debido a que tiene dos electrones desapareados es necesario adoptar una configuración de mayor energía (estado excitado). El estado excitado es un estado donde los electrones de un átomo, al adquirir energía externa, pueden pasar a niveles de mayor energía, esta es utilizada por los electrones externos para reacomodarse de un subnivel a otro de mayor energía. Con lo anterior, se puede explicar la geometría tetraédrica del carbono (Figura 1), lo cual da lugar al concepto de hibridación de orbitales atómicos.



**Figura 1. Geometría molecular tetraédrica del átomo de carbono.[1]**

## 1.2.- Configuración electrónica.

La configuración electrónica del estado base, es aquella configuración de energía más baja del carbono, representada de la siguiente manera:  $1s^2 2s^2 2p^2$ .



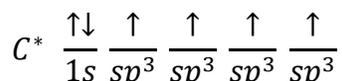
Figura 2.- Configuración electrónica del carbono, (C) átomo de carbono en estado base, (C\*) átomo de carbono en estado excitado.

De acuerdo a la configuración electrónica (Figura 2 ) se espera que el carbono forme enlaces en el orbital 2p, donde se encuentran los dos electrones desapareados, uno esperaría la formación de solo dos enlaces, pero no, con los resultados experimentales se encontró que el material tiene la capacidad de formar hasta cuatro enlaces, debido principalmente al fenómeno de hibridación, los orbitales s y p pueden llegar a unirse y así adquirir una estructura donde sea posible disminuir al máximo la repulsión de los pares electrónicos [2]. Así pues, los átomos de carbono pueden adoptar tres tipos de hibridaciones de orbitales, que se denominan: sp,  $sp^2$  y  $sp^3$ .

El proceso de hibridación se desarrolla pasando del estado basal al estado excitado, produciendo como resultado la hibridación del átomo de carbono. Para un mejor entendimiento, es que como el orbital 1s del carbono donde se tiene dos electrones ya se encuentra lleno y por ende no puede ser usado para formar nuevos enlaces, ahora gracias a que en el segundo nivel energético cuenta con 4 electrones, son estos los que se pueden cumplir con dicha actividad. Los orbitales atómicos de este nivel son 2s y tres orbitales 2p. Sin embargo, el carbono no los usa para formar enlaces en su estado original, sino que los combina en cualquiera de las siguientes tres maneras

### 1.2.1.- Hibridación $sp^3$ .

La primera manera corresponde a la hibridación  $sp^3$ , corresponde a un arreglo tetragonal del carbono formando cuatro enlaces como se muestra en la Figura 3 [2]. Este tipo de hibridación surge de la mezcla de un orbital s con tres orbitales p que originan cuatro orbitales híbridos equivalentes.



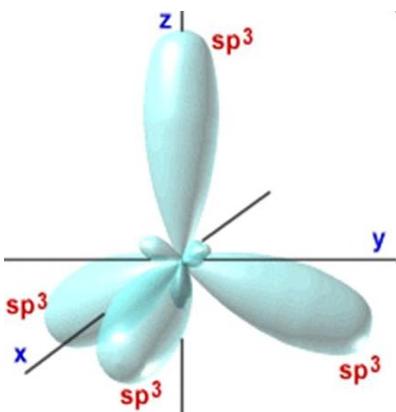


Figura 3.- Configuración electrónica y esquema de la hibridación  $sp^3$  del carbono.[7]

### 1.2.2.- Hibridación $sp^2$ .

Otra posibilidad es la hibridación  $sp^2$  formado por un arreglo trigonal plano, surge cuando el carbono forma un doble enlace como se muestra en la figura 4 [2], es una combinación de un orbital s con 2 orbitales p; esta unión es mediante enlaces covalentes ( $524 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) denominados  $\sigma$  [2], el resultado de dichos enlaces es una red hexagonal plana de átomos de carbono con distancias de  $1.42 \text{ \AA}$ , cada orbital p que no se encuentra hibridado se superpone con los de los tres átomos vecinos, formándose la banda de valencia la cual está compuesta por orbitales  $\pi$  y así mismo la banda de conducción donde están los orbitales  $\pi^*$ .

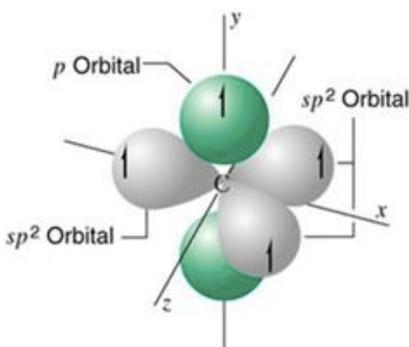
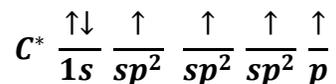


Figura 4.- Configuración electrónica y esquema de la hibridación  $sp^2$  del carbono [2]

### 1.2.3.- Hibridación $sp^1$ .

De manera similar la hibridación  $sp$  o lineal, se origina cuando el carbono forma un triple enlace o enlaces dobles acumulados (dos enlaces dobles en un mismo átomo de carbono), como se muestra en la Figura 5 [2]. Es decir, un orbital  $s$  forma un orbital híbrido con un sólo orbital tipo  $p$ .

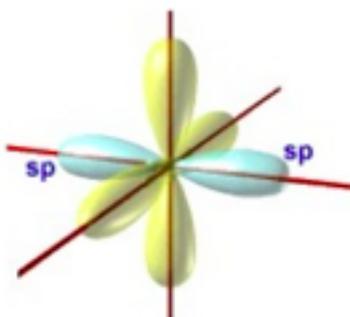
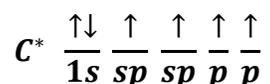


Figura 5.- Hibridación  $sp^1$  del carbono. [2]

### 1.3.- Estructuras formadas por átomos de Carbono.

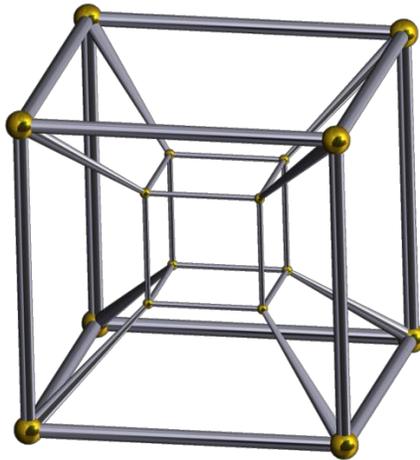
El carbono existe en muchas formas alotrópicas cristalinas como grafito y diamante, carbono amorfo. También como nanomateriales por ejemplo nanotubos de carbono, grafeno y fullerenos. Todas estas estructuras se pueden catalogar como unidimensionales, bidimensionales y tridimensionales dependiendo del número de dimensiones que permanecen con un valor superior de 100 nm [3].

En gran parte las propiedades eléctricas de los materiales basados en carbono están determinadas por los electrones  $\pi$  deslocalizados, los cuales poseen una gran movilidad en direcciones paralelas al plano. Las interacciones en esta dirección son muy débiles, debido a la ausencia de enlace químico en la dirección perpendicular al plano. A esta red plana de átomos de carbono se le conoce como grafeno.

Es por lo antes mencionado, que existe un gran interés por estudiar las diferentes propiedades que tienen las diferentes estructuras que se pueden obtener a partir de los átomos de carbono. Podemos mencionar los siguientes tipos.

### ***1.3.1.- Estructuras 3D.***

Las estructuras 3D son aquellas en las que las dimensiones del material son mayores a los 100 nm en los cuales comienzan a experimentar los efectos del confinamiento cuántico. Un ejemplo representativo de este tipo de materiales se muestra en la Figura 6, en la cual tenemos una celda que se puede reproducir en cualquiera de las tres direcciones para formar un cristal. Para el caso del carbono los materiales en 3D son el grafito y el diamante.



***Figura 6. Representación de las formas tridimensionales o formas 3D***

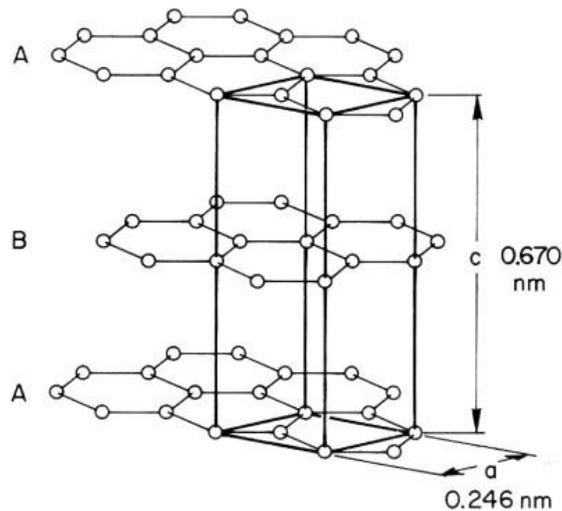
#### ***1.3.1.1.- Grafito.***

El grafito consiste en un arreglo hexagonal, que también puede ser considerado como una estructura romboédrica como se muestra en la Figura 7. El grafito consiste en un apilamiento de capas con un átomo de espesor, los átomos de carbono están espaciados a solo 0.142 nm y se encuentran fuertemente unidos entre sí.

Los cuatro electrones de unión del carbono se utilizan para la unión dentro de la capa de tal manera que las capas se mantienen débilmente unidas por enlaces de Van der Waals y los átomos de carbono están a una distancia mucho mayor (0.335 nm) [3].

El grafito se produce naturalmente en la roca ígnea y metamórfica y en los meteoritos, es una mezcla de estas dos estructuras cristalinas con la forma beta que representa hasta el 30% del total. Existen diferentes maneras de producir grafito sintético, entre las que destacan la grafitización de carbono no grafitico, el depósito químico en fase vapor (CVD) de hidrocarburos a altas temperaturas y la

crystalización de metales fundidos saturados con carbono. Efectuando una pirólisis de hidrocarburos es posible obtener grafito de una gran perfección cristalina, a elevadas temperaturas ( $>2000^{\circ}\text{C}$ ), seguido de un tratamiento térmico de grafitización [4]. A este grafito obtenido se le denomina grafito pirolítico altamente ordenado/orientado.



**Figura 7. Representación de la estructura cristalina del grafito [art.1, 3,4]**

Debido a su peculiar estructura laminar y a las débiles interacciones que se producen entre las capas apiladas, el grafito posee un alto grado de anisotropía, por lo que algunas de sus propiedades varían dependiendo de si estas son medidas a lo largo del plano basal o en la dirección perpendicular de este.

El grafito es un semimetal, con un gap nulo y una pequeña densidad de estados en el nivel de Fermi. Por su gran cantidad de electrones  $p$  o electrones deslocalizados, que se encuentran entre las láminas y tiene una característica peculiar de libre movimiento a lo largo de la superficie, pero, no lo pueden hacer en la dirección perpendicular, por la separación entre cada capa. Por esta razón, el grafito puede considerarse como un conductor sobre la superficie de la lámina (resistividad  $2.5\text{--}5.0 \times 10^{-6} \text{ W}\cdot\text{m}$ ) pero por lo contrario en la dirección normal la resistividad que presenta es típica de un material aislante ( $3000 \times 10^{-6} \text{ W}\cdot\text{m}$ ) [4]. Las propiedades térmicas y acústicas también presentan un alto grado de anisotropía, esto es debido a que los fonones son capaces de propagarse muy rápido en las direcciones paralelas del plano de cada lámina gracias a los fuertes enlaces covalentes y por el contrario su velocidad en el plano perpendicular decrece significativamente. Finalmente, el grafito puede considerarse como un buen conductor térmico en cada lámina ( $\sim 390 \text{ W/m K}$  a  $3000 \text{ K}$ ) mientras que en la dirección perpendicular entre ellas es considerado un buen aislante térmico ( $\sim 2 \text{ W/m K}$  a  $3000 \text{ K}$ ) [4].

El grafito se emplea en diversas aplicaciones prácticas desde hace ya varios siglos. Entre sus aplicaciones industriales destacan como material refractario y lubricante, en la fabricación de electrodos y como moderador de neutrones en reactores nucleares, entre otras.

### ***1.3.1.2.-Diamante.***

El diamante es la segunda forma más estable de carbono, después del grafito; sin embargo, la tasa de conversión de diamante a grafito es despreciable a condiciones ambientales. Este material es bastante duro se forma sometiendo al carbono a presiones y temperaturas muy altas [5]. Una manera artificial para su creación es utilizando un método de detonación, que conlleva fuertes explosiones en las cuales los átomos de carbono están sometidos a muy altas temperaturas y fuertes presiones [5,6].

El diamante tiene características ópticas destacables, gracias a su estructura cristalina extremadamente resistente o rígida, puede ser contaminada por pocos tipos de impurezas, como el boro y el nitrógeno. El diamante también tiene una dispersión refractiva relativamente alta, lo que quiere decir es que muestra habilidad para dispersar luz de en las diferentes longitudes de onda que la conforman.

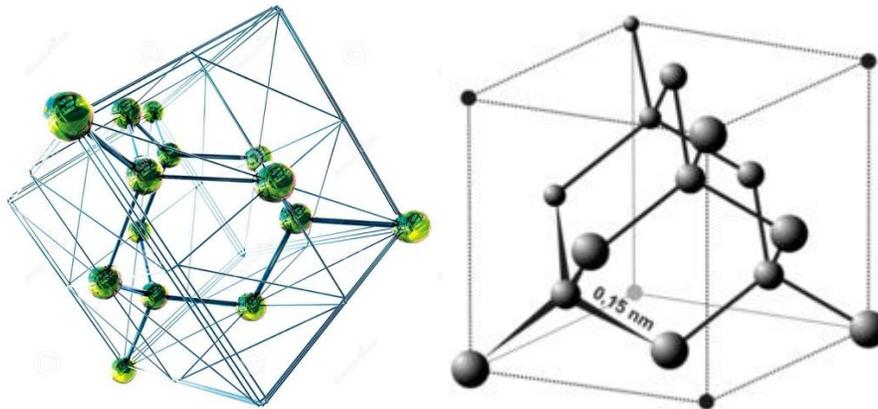
Características del Diamante	
Número atómico	6
Masa atómica	12.0107 uma
Configuración electrónica	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
Punto de fusión	3550 °C
Punto de ebullición	4830 °C
Dureza	10 Mohs
Densidad	3.5 g/cm <sup>3</sup>
Comprensibilidad	8.3x10 <sup>-13</sup> m <sup>2</sup> N <sup>-1</sup>
Conductividad térmica	200 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

***Tabla 2.- Datos característicos del Diamante de carbono.***

Además, posee transparencia óptica que va desde el ultravioleta hasta el infrarrojo lejano, una baja reactividad química bajo condiciones normales, su compatibilidad biológica Z=6 esto si lo comparamos con el tejido orgánico, una buena resistencia a la radiación y dependiendo de la impureza con la que cuente puede ser considerado como un conductor tipo p o n, gracias a sus propiedades electrónicas [7,8].

Los alótropos de carbono del diamante están acomodados de tal manera que conforman una estructura periódica tetragonal, en otras palabras, cada átomo forma 4 enlaces vecinos más próximos como se aprecia en la figura 8. Su estructura cuenta con una porción de espacio ocupado por esferas sólidas, lo cual lo hace una estructura relativamente vacía, alrededor del 46 % está ocupado por estructuras del tipo hcp o fcc.

El diamante es el material natural con la mayor dureza, lo cual lo hace un excelente candidato para aplicaciones industriales como cortar, taladrar y pulir.



**Figura 8.** Representación de la estructura del diamante las esferas representan los átomos de carbono [5,6,7]

Las impurezas en estos materiales tienden a alterar significativamente algunas de sus propiedades como su dureza o convertirlos en semiconductores un ejemplo los diamantes azules que contienen impurezas con boro. Este cambio de color es solo estético, lo que realmente interesa es que muchos de los defectos en los diamantes a los cuales se les conoce como centros de color, están hechos de inclusiones atómicas las cuales muestran características ópticas y de spin muy interesantes.

### ***1.3.2.-Estructuras 2D.***

En las estructuras 2D una de las tres componentes espaciales se encuentra confinada, es decir que sus dimensiones son del orden de nanómetros. Ejemplos de este tipo de estructuras 2D: grafeno, óxido de grafeno y las películas delgadas.

### 1.3.2.1.- Grafeno.

El grafeno es un nanomaterial bidimensional, consiste en una sola capa de átomos de carbono, a pesar de ser tan fino y ligero tiene una resistencia 200 veces superior al acero estructural con el mismo espesor.

El grafeno puede considerarse como un derivado del grafito, ya que se obtiene a partir de aislar una de las capas que conforman al grafito (Figura 9). En el 2004 Andre Geim y el que fuera su alumno de doctorado, Konstantin Novoselov, de la universidad de Manchester, aislaron la primera muestra de grafeno a partir de grafito mediante un proceso de exfoliación mecánica [9]. Este proceso se realiza con el uso de una cinta scotch, con la cual se lleva a cabo la exfoliación de las láminas de grafito, logrando un acceso fácil a este material deseado.

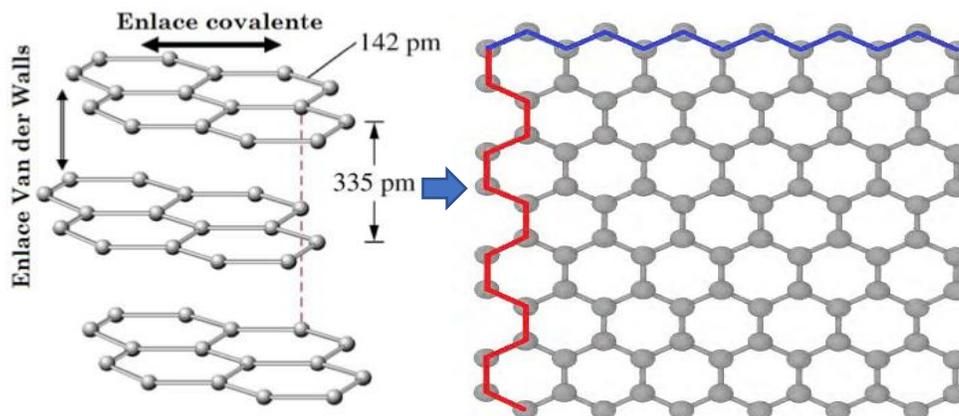


Figura 9. Fuerzas de Van der Waals entre los planos de grafito y la representación de grafeno.[9,10]

Entre las múltiples propiedades del grafeno destacan su elevada conductividad eléctrica y térmica a lo largo de su estructura hexagonal, así como una elevada dureza mecánica. Los átomos de carbono de este material tienen una hibridación  $sp^2$ , esto significa que forman tres enlaces covalentes en el mismo plano a un ángulo de  $120^\circ$ , formando una estructura hexagonal, y permitiendo que un orbital  $\pi$  perpendicular a ese plano quede libre [10] (estos orbitales deslocalizados son fundamentales para definir el comportamiento eléctrico del grafeno). Una manera de visualizar al grafeno es como un conjunto de anillos bencénicos, que a su vez cada uno de sus átomos de carbono tiene 3 vecinos cercanos a una distancia de .142 nm y por otro lado los electrones  $\pi$  pueden generar regiones de alta densidad electrónica encima y por debajo del plano del grafeno, esto se puede apreciar en la figura 10. Cada uno de los electrones se pueden considerar deslocalizados en otras palabras casi libres y ellos son los que determinan las propiedades físicas del grafeno.

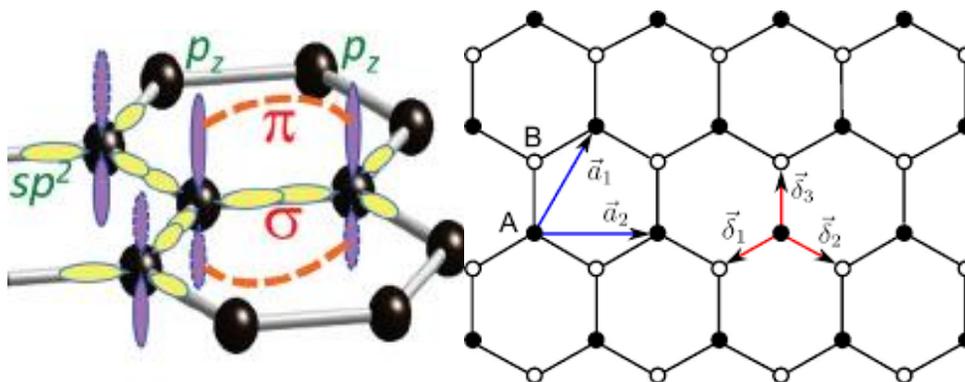


Figura 10. Representación esquemática de una lámina de grafeno y enlaces que permiten la formación estructural. [ <https://ipicyt.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1010/811/3/TMIPICYTR6S52015> ]

Muchas propiedades del grafeno se han obtenido de experimentos en donde los resultados han superado aquellos valores reportados para otros nanomateriales basados en carbono [11]. Algunas características fueron predichas teóricamente de las cuales se muestran a continuación en la tabla 3.

Características del Grafeno	
Número atómico	6
Masa atómica	12.0107 uma
Movilidad de electrones	$2.5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Punto de fusión	3000 °C
Conductividad eléctrica	$0.96 \times 10^8 (\Omega \text{ m})^{-1}$
Dureza	130 Gpa
Densidad	0.77 mg/m <sup>2</sup>
Comprensibilidad	$8.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$
Conductividad térmica	3,000 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

Tabla 3.- Datos característicos del Diamante del Grafeno.

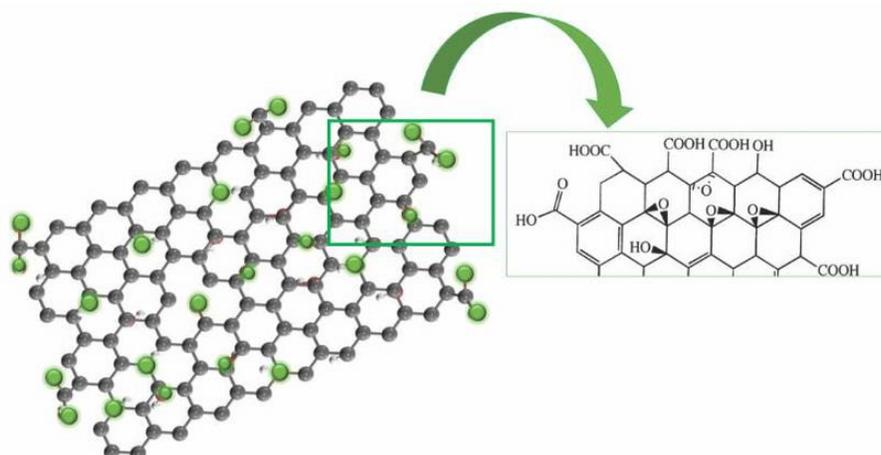
### 1.3.2.2.- Óxido de Grafeno.

El óxido de grafeno (OG) fue preparado por primera vez en 1859 por Brodie. En la formación de este derivado el grafito es sometido a una reacción con agentes oxidantes fuertes como clorato de potasio (KClO<sub>3</sub>) en medio ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>).

Modificaciones adicionales se llevaron a cabo a este método por W.S. Hummers y R. E. Offeman [15] en 1957 quienes disminuyeron el tiempo de obtención llevando a cabo experimentos de manera más segura. Tras el proceso oxidación se obtiene un material que posee una estructura laminar semejante al grafito, sin embargo, en esta nueva estructura las láminas que la constituyen son hojas de óxido de grafeno que se encuentran enlazadas a muchos grupos funcionales formados por la unión de los átomos de carbono con átomos de oxígeno [16].

La presencia de estos grupos funcionales vuelve a las láminas de óxido de grafeno altamente hidrofílicas y produce que disminuya la interacción de Van der Waals entre las láminas permitiendo la introducción de otras moléculas como H<sub>2</sub>O en la sección entre láminas. Además, se produce un aumento de la distancia entre láminas permitiendo que sea fácilmente exfoliado en agua y en diversos solventes orgánicos polares combinado con la aplicación de energía externa tal como la vibración ultrasónica [15, 16]. Las dispersiones coloidales así obtenidas están constituidas por hojas sencillas de óxido de grafeno estabilizadas por la repulsión electrostática proveniente de la carga negativa que adquieren las dispersiones debido a la ionización de los grupos hidroxilos y carboxílicos localizados sobre los planos y en sus extremos [17].

Dentro de una variedad de modelos los cuales describen al óxido de grafeno, el del autor Lerf-Klinowski fue el que más se acercó una mejor descripción del material y por lo tanto es el modelo más aceptado. El modelo describe al material óxido de grafeno como una construcción de segmentos aromáticos sin oxidar, de un tamaño variable, que a su vez se encuentran separados entre sí por regiones oxidadas dentro de las cuales se contienen grupos epóxicos e hidroxilos en la superficie de sus planos y por último también la presencia de grupos carbonilos y carboxilos que están localizados en los extremos de la hoja [18]. La figura 11 nos muestra una idea de la estructura de esta hoja de óxido de grafeno.



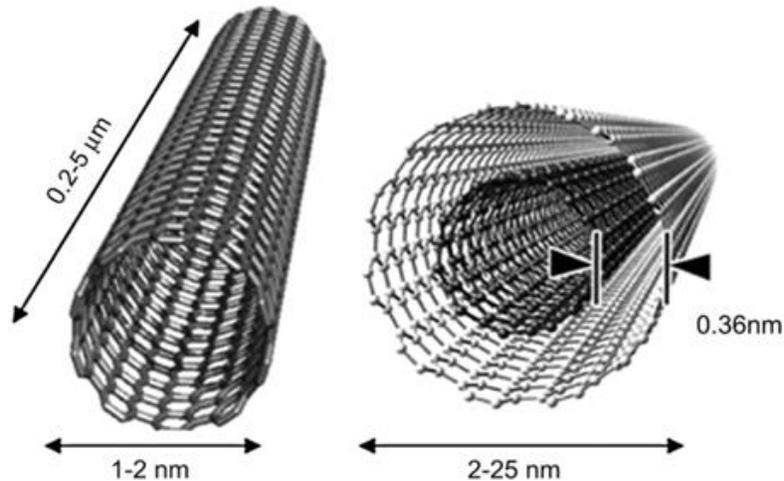
**Figura 11. Representación estructural de una hoja de óxido de grafeno, donde se pueden apreciar los enlaces oxigenados y los grupos carboxilos e hidroxilos. [16,17,18]**

Debido a la gran cantidad de grupos funcionales el óxido de grafeno se comporta eléctricamente como un aislante. Sin embargo, es posible restaurar la conductividad eléctrica de las hojas, removiendo los grupos funcionales de la superficie de OG mediante una reacción de reducción para dar lugar a la formación de óxido de grafeno reducido (rOG).

Por otro lado, el material reducido debe ser capaz de conservar su capacidad de dispersión, es por ello que resulta un poco difícil encontrar una reacción eficiente en cuanto a la desoxigenación del OG.

### ***1.3.3.- Estructuras 1D.***

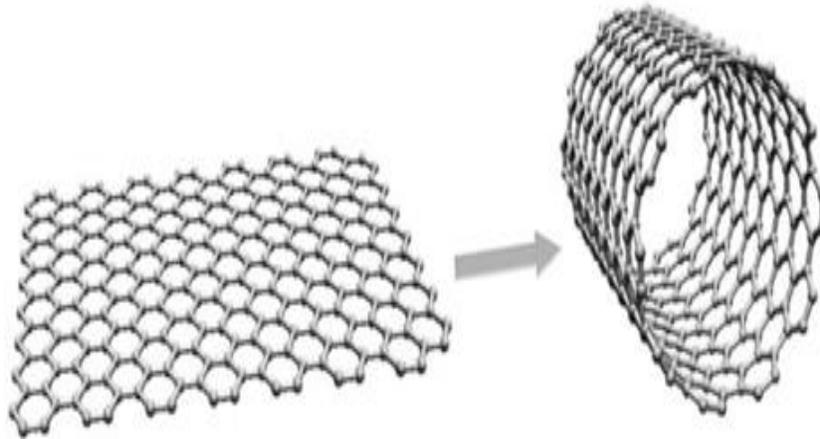
En las estructuras 1D dos de las tres componentes espaciales se encuentran confinadas. Un ejemplo de este tipo de estructuras 1D son los nanotubos de carbono, los cuales se describen a continuación.



***Figura 12. Estructuras formadas por capas concéntricas de forma cilíndrica, las cuales están separadas a una distancia similar a la distancia Inter planar del grafito.***

#### ***1.3.3.1.- Nanotubos de Carbono.***

S. Iijima fue quien descubrió los nanotubos de carbono (CNT) por el año 1991 en uno de sus estudios de depósito obtenido por una descarga eléctrica de grafito [19]. Los nanotubos son estructuras cilíndricas, en las cuales sus extremos pueden estar abiertos o cerrados similar una semiesfera, prácticamente la mitad de un fullereno. Es difícil decir de cuanto es el diámetro de un nanotubo, pero, para darnos una idea esta entre cincuenta mil veces más delgado que un cabello, hablamos de escalas en nanómetros.



**Figura 13. Nanotubo de carbono de una capa. [19,20]**

Dentro de las características de los nanotubos de carbono esta su resistencia a la tensión la cual es hasta 20 veces superior a la de algunos aceros, su rigidez también es muy elevada, puede alcanzar módulos de Young de cifras 5 veces superior a diferencia del acero. Cuentan con buena conductividad eléctrica y térmica, casi asimilándose a la del cobre y el diamante.

Estas propiedades son moduladas por características morfológicas y estructurales como el diámetro, longitud y quiralidad de los nanotubos. En particular, dependiendo del tipo de quiralidad resultan ser conductores, semiconductores e incluso aislantes, o bien superconductores.

Estas propiedades junto con la baja densidad de los nanotubos de carbono les permiten ser considerados en aplicaciones de diversas áreas. Por ejemplo, se comercializan nanotubos con aplicaciones en electrónica, por el gran interés para su uso como componentes electrónicos, otras áreas en las cuales se estima su aplicación son en la óptica, ciencia de los materiales o mejor conocida como la nanotecnología y por último su incorporación en materiales con el fin de dar un refuerzo estructural de otros polímeros.

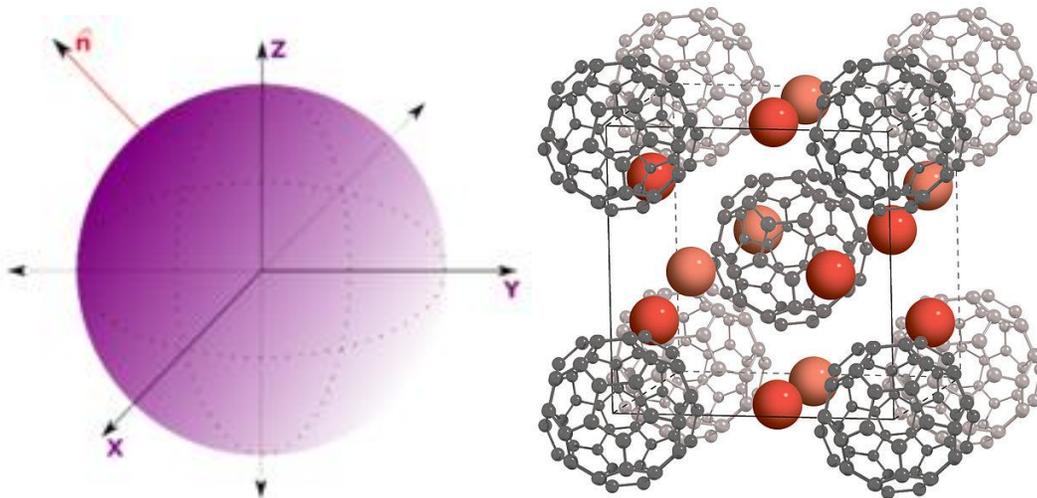
Las “fibras de carbono” ya se combinan con resinas epoxi en palos de golf, raquetas de tenis, marcos de bicicleta o veleros; los nanotubos podrían sustituirlas, pues aportan una resistencia igual o superior con un diámetro mucho menor (entre 4 y 30 nm frente a 6-10  $\mu\text{m}$  de las primeras) [19].

Por mencionar un ejemplo, la conductividad y resistividad de cables formados por nanotubos de carbono de una capa se han medido colocando electrodos en diferentes partes de los CNT, la resistividad de estos cables fue del orden de  $10^{-4}$  ohm-cm a 27 °C, esto significa que los cables son de los materiales más conductores conocidos; por otro lado la densidad de corriente que fue posible

alcanzar fue de  $10^7$  A /cm<sup>2</sup>, sin embargo se considera que podrían sostener densidades de corriente estables mucho más altas, tan altas como  $10^{13}$  A/cm<sup>2</sup> [19,20]

### 1.3.4.- Estructuras 0D.

En el último caso tenemos a las estructuras 0D, para este tipo de nanoestructuras las tres componentes espaciales se encuentran confinadas; ejemplos de este tipo de estructuras 0D son los fullerenos y los puntos cuánticos de grafeno, los cuales se describen a continuación.



**Figura 14. Estructuras en 0 dimensiones como un punto. Demostración esquemática de una hoja de grafeno formando un fullereno, una nano estructuración y un posible acomodo dentro de un área superficial 3D. [https://www.monografias.com/trabajos93/nanotubos-de-carbono/n1.jpg]**

#### 1.3.4.1.- Fullerenos.

Robert F. Curl, Sir Harold W. Kroto y Richard E. Smalley fueron los descubridores del fullereno en el año 1985 [21]. Los tres científicos recibieron el premio nobel de química en el año 1996 por el descubrimiento del mismo [22].

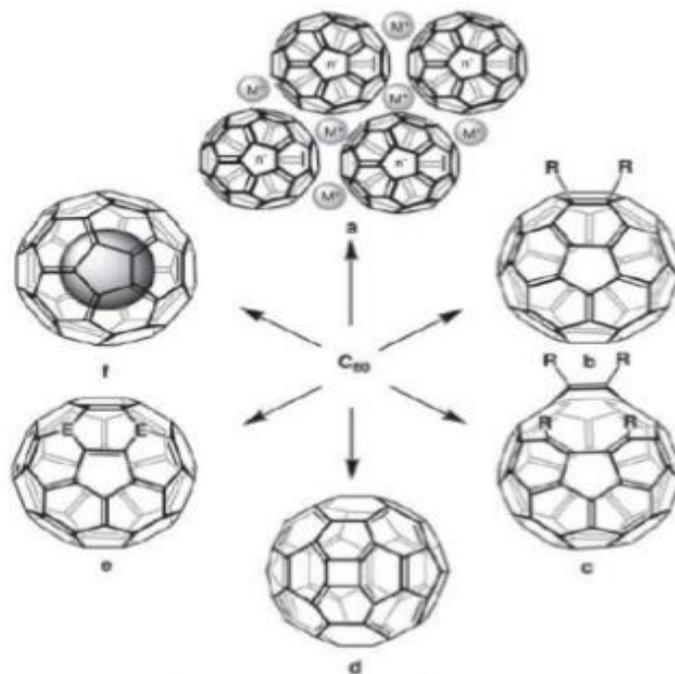
Los fullerenos son estructuras huecas formadas exclusivamente por carbono, donde cada uno de los átomos de carbono están enlazados a otros tres, muy semejante a una hibridación  $sp^2$  y otra característica es que toda la molécula es aromática. Dicha estructura cerrada sólo es compatible con 12 anillos pentagonales y un numero

variable de anillos hexagonales muy equivalentes al benceno, todo esto claro visto como un sistema geométrico.

Los fullerenos (habitualmente con un tamaño cercano a 1 nm) se asocian espontáneamente formando agregados de varias moléculas que alcanzan tamaños desde 10 nm hasta varias micras. Suelen formar un hollín, polvo negro muy fino, pero también cristalizan formando fullerita. La densidad de los fullerenos es moderada, cercana a 1.65 g/cm<sup>3</sup>. Finalmente, aunque no en agua, son solubles en disolventes como el benceno, tolueno y cloroformo. El hollín de fullerenos posee además propiedades lubricantes, en especial los fullerenos más grandes, las nanocebollas o bucky balls debido a que presentan uniones intermoleculares débiles, mediante fuerzas de Van der Waals.

Las esferas del fullereno tienen diámetros de 7-15 Angstroms, lo cual es 6 a 10 veces mayor que el diámetro de un átomo típico, son pequeños en comparación con muchas moléculas orgánicas.

Los Fullerenos son bastante estables por lo tanto es difícil destruirlos, se necesitan temperaturas mayores a 1000 ° C (dependiendo del Fullereno). A temperaturas más bajas los Fullerenos se subliman conservando la misma estructura, esta propiedad se usa en crecimiento de cristales y películas finas de Fullerenos. Se ha observado que las moléculas de C<sub>60</sub> (fullerenos formados por 60 átomos de C) se pueden combinar formando un sólido cristalino con propiedades muy interesantes, por ejemplo, una muy baja conductividad eléctrica lo cual los hace aislantes [24]

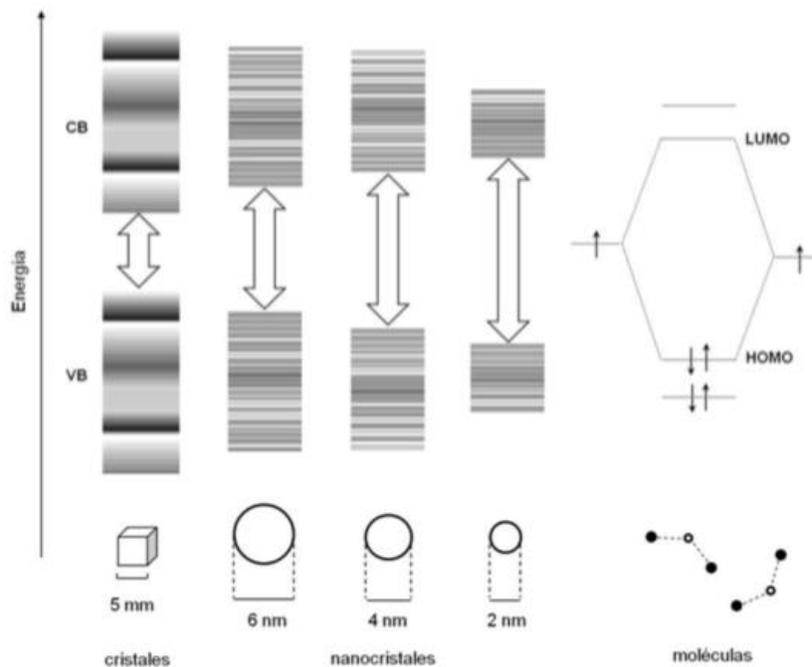


**Figura 15. Posible derivación de C<sub>60</sub>; (a) Sales de Fullereno, (b) Aductos exohedrales, (c) Jaula abierta, (d) Quasi-fullerenos, (e) Heterofullerenos, (f) Fullereno hendohedrico.[21,22]**

### 1.3.4.2.- Puntos cuánticos.

Los puntos cuánticos, se caracterizan por ser nanopartículas de una estrecha distribución de tamaños en el rango de unos pocos nanómetros y donde se presentan fenómenos de confinamiento cuántico [25]. Se forman a partir de la unión de átomos donde las dimensiones que alcanzan no superan un valor de alrededor de 100 nm [25,26].

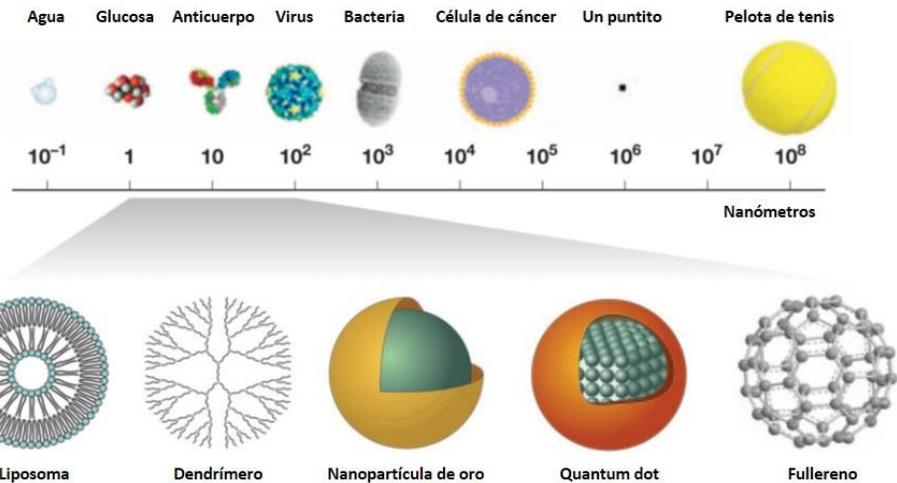
En los puntos cuánticos, se tiene casi los mismos procesos de la formación del excitón, su recombinación es muy parecida a la de los materiales semiconductores, por otro lado se tiene una gran diferencia en la densidad de los estados esto es debido a la disminución del tamaño de partícula lo que hace que los niveles de energía en lugar de ser continuas pasen a ser discretas, visto desde otra perspectiva es que existe una separación muy pequeña y a su vez finita entre cada nivel de energía y que además aumenta la energía de la banda prohibida que separa la BV (banda de valencia) y la BC (banda de conducción), de modo que a medida que disminuye el tamaño de las partículas aumenta la energía del band-gap. Dichos efectos pueden ser apreciados en la figura 16.



**Figura 16. efectos del confinamiento cuántico. A medida que se reduce el tamaño, las bandas se dividen en estados discretos similares a los de las moléculas y la separación energética entre bandas (band-gap) aumenta.**

Una de las razones por las cuales a los puntos cuánticos se les conoce como cero-dimensional es porque son capaces de confinar electrones en las tres dimensiones espaciales. En la mayoría de su proceso de fabricación se parte muy a menudo de un material semiconductor y también pueden albergar desde ninguno a varios miles de electrones. Estos electrones que están adentro se repelen, por lo cual cuesta

energía introducir electrones adicionales ya que obedecen el principio de exclusión de Pauli, que nos dice que los electrones en un punto cuántico forman órbitas de una manera muy similar a la de los átomos, por lo cual en algunos casos se les denomina “átomos artificiales”, ya que también presentan comportamientos electrónicos y ópticos que son muy similares a la de los átomos, tomando en cuenta estos comportamientos en otras palabras se puede decir que el principio prohíbe que dos electrones ocupen el mismo estado cuántico simultáneamente.



**Figura 17. Modelo de nanomateriales. En el caso del quantum dots, todas sus dimensiones están dentro de la escala nanométrica, presentan una forma aproximadamente esférica con tamaños del orden de 1 a 12 nm, y están formados por grupos de entre cientos y miles de átomos.**

A diferencia de los átomos naturales, los puntos cuánticos no tienen núcleo y pueden conectarse fácilmente a circuitos para estudiar sus propiedades o usarlos como dispositivos electrónicos, también pueden fabricarse embebidos en un material tridimensional [26,27]. Como, según el diseño, se puede lograr que los electrones pasen de a uno por estos sistemas, se los denomina también “transistores de un electrón” [28].

#### ***1.4.- Métodos de producción de nanoestructuras.***

En el diseño y síntesis de nanoestructuras es importante considerar el método por el cual se llevará a cabo la producción de las diferentes nanoestructuras existen diferentes metodologías, sin embargo, es claro que se debe buscar la alternativa que sea más accesible acorde con la infraestructura que se tenga.

Debido a lo anterior debemos tener un panorama general de los métodos existentes, convencionalmente existen dos alternativas de diseño los métodos Top Down y los métodos Bottom up.

### 1.4.1.-Bottom-up

Este tipo de metodología consiste en iniciar de un conjunto de átomos o moléculas y enlazarlos para formar la estructura que nosotros deseamos, cada elemento individual es especificado en gran detalle y los componentes se van uniendo unos con otros hasta lograr conformar un sistema final [29]. De otra manera podemos decir que se sintetizan las nanopartículas, ensamblando átomos y moléculas mediante procedimientos químicos, hasta conseguir un conglomerado de moléculas de tamaño nanométrico. Las fuerzas electromagnéticas de los átomos y de las moléculas dan origen a su auto ensamblado; esto para evitar su aglomeración espontánea, en estos métodos es muy importante controlar el proceso de síntesis. Con el empleo de este método podemos controlar mejor el tamaño de las nanopartículas, así como su forma y uniformidad, reduciendo la cantidad de impurezas. Un esquema representativo de los métodos bottom up se muestra a continuación.

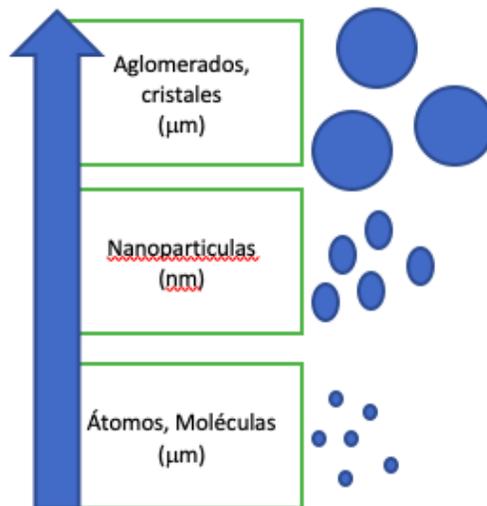


Figura 18. Metodología del diseño Bottom-UP.

Esta metodología tiene sus desventajas, por ejemplo, se necesita tener mucho control de los procesos que se llevaran a cabo durante la creación de las estructuras de tal manera que se eviten la producción de defectos o imperfecciones en el material.

Los métodos más utilizados con esta aproximación para la elaboración de nanopartículas por ejemplo son aquellos que utilizan procedimientos químicos. Por lo general, inician con la reducción de iones metálicos a átomos metálicos, seguidos por la agregación controlada de estos átomos. Para la obtención de nanopartículas uniformes y pequeñas, el método químico es el más conveniente. Algunos de los métodos más representativos de esta aproximación son:

### 1.4.1.1.- Método Coloidal

Los coloides son sistemas conformados por una fase líquida en la cual se encuentran suspendidas un conjunto de partículas individuales, las cuales pueden ser de diferentes tamaños, pero con la característica de ser suficientemente pequeñas para exhibir movimiento browniano [30]. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión y en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y con esto se produce sedimentación, por el contrario, si son lo suficientemente pequeños para ser coloides, entonces el movimiento será irregular en la suspensión. El rango del tamaño de partículas en solución coloidal suele oscilar en tamaños nanométricos, por ello el método coloidal es eficiente en la producción de nanopartículas.

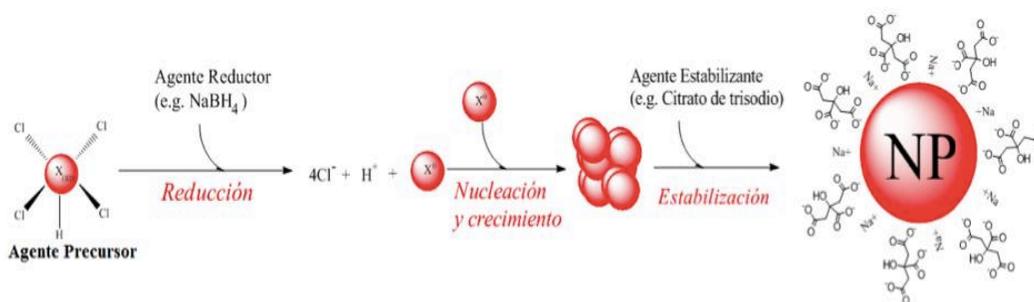
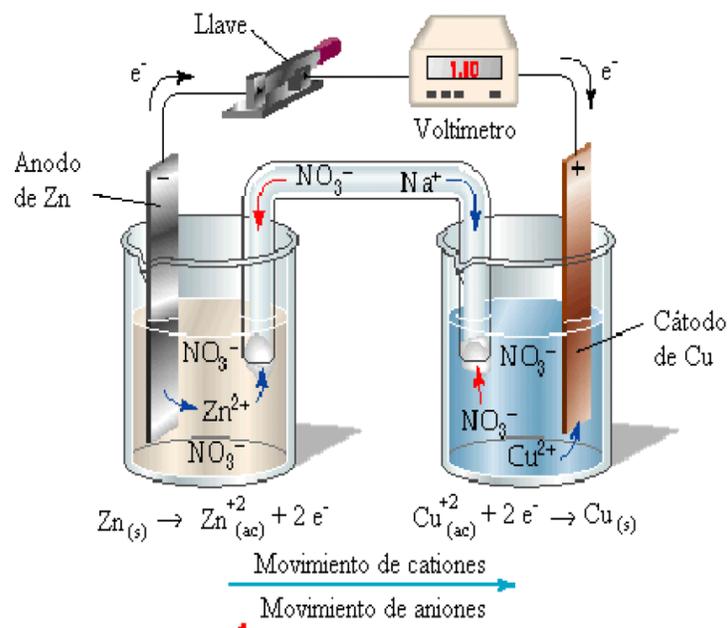


Figura 19. Simulación de los pasos en la síntesis general de nanopartículas

El método se basa en la disolución de una sal de algún precursor metálico o del óxido a preparar, un estabilizante en una fase continua o dispersante y un reductor, el dispersante juega el papel de reductor, de estabilizante o de ambos. En principio el tamaño promedio, así como la distribución de los mismos y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, así como también la naturaleza del medio dispersante [33,31].

### 1.4.1.2.- Reducción fotoquímica y radioquímica.

En este tipo de técnica, la síntesis de nanopartículas metálicas se logra modificando el sistema químico por medio de altas energías. Al agregar energía se forman reductores fuertes que son altamente activos como electrones, especies excitadas y radicales. La radiación química (radiólisis) y la reducción fotoquímica (fotólisis) difieren en el nivel de energía utilizado. La síntesis fotoquímica se caracteriza por energías por debajo de 60 eV, mientras que la radiación-química utiliza energías de  $10^3$ - $10^4$  eV. Estos métodos de reacción tienen ventaja sobre el método de reducción química, debido a la ausencia de impurezas formadas cuando se utilizan reductores químicos, estos métodos producen nanopartículas de alta pureza, además que también permiten producir nanopartículas en condiciones de estado sólido y a bajas temperaturas [31].



**Figura 20. Celda galvánica, Zn/Zn<sup>++</sup>//Cu<sup>++</sup>/Cu, ΔE° = 1,1 voltios [3].**

La reducción fotoquímica en solución es utilizada para sintetizar partículas de metales nobles. Estas partículas se obtienen a partir de las correspondientes sales de agua, solventes orgánicos o alcoholes. En estos medios, bajo la acción de la luz, forman las siguientes especies activas [31]:



Para el caso de la reacción con alcoholes, un átomo de hidrógeno y un radical hidroxilo producen un radical de alcohol [32]:



Un electrón solvatado interacciona con un átomo de plata, reduciendo el metal [32,33]:



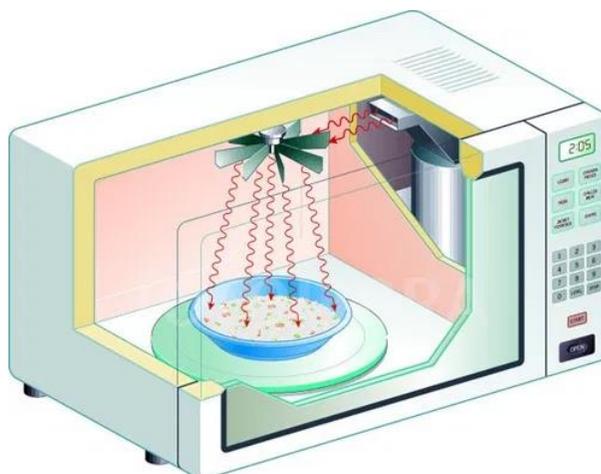
El método de radiólisis consiste en la síntesis de partículas metálicas activas con estados de oxidación inusuales [33], dentro del proceso la reacción con un electrón hidratado  $e_{aq}$ , el cual tiene un alto potencial de reducción, procede:



Con la presencia de un electrón unitario en el orbital exterior de un átomo o de un ion metálico determina su alta reactividad química.

#### ***1.4.1.3.- Irradiación por microondas.***

En esta técnica las microondas actúan como campos eléctricos de alta frecuencia, que son capaces de calentar cualquier tipo de material que contenga dichas cargas eléctricas, gracias a esto se puede producir nanopartículas con una muy baja dispersión de tamaño, no obstante, existe la casualidad que no siempre se obtiene un control preciso en la morfología. Dentro de este proceso los componentes moleculares de los solventes se ven obligados a girar y pierden energía en las colisiones debido a que son calentados. Las muestras conductoras y semiconductoras se calientan también cuando los iones y los electrones contenidos en ellas forman una corriente eléctrica y debido a la resistencia eléctrica del material la energía se pierde. El proceso de calentamiento asistido por microondas se ha utilizado como una alternativa para la síntesis de materiales en escala nanométrica, dado que es un método rápido, uniforme y efectivo [34].



**Figura 21. Descripción del electrón de horno de microondas. El dispositivo y el principio de funcionamiento del horno de microondas. [<http://elrecon.blogspot.com/2016/08/como-aprovechar-el-horno-microondas.html>]**

### 1.4.2.-Top-down

En las metodologías de top-down se parte una micropartícula o un material de una escala mayor a la que se planea obtener, el material es sometido a un proceso mecánico como la molienda en algunos casos es posible utilizar diferentes variables como molienda húmeda, ejercer diferentes grados de presión o tiempos de molienda [35]. En comparación con los métodos bottom-up se obtienen nanopartículas de un mayor tamaño y a la vez hay un menor control tanto de la forma de las nanopartículas y del rango de tamaños, además de una mayor cantidad de impurezas.

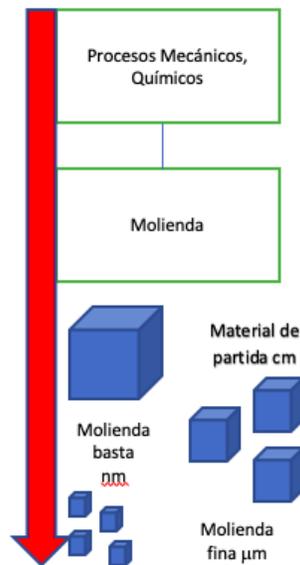


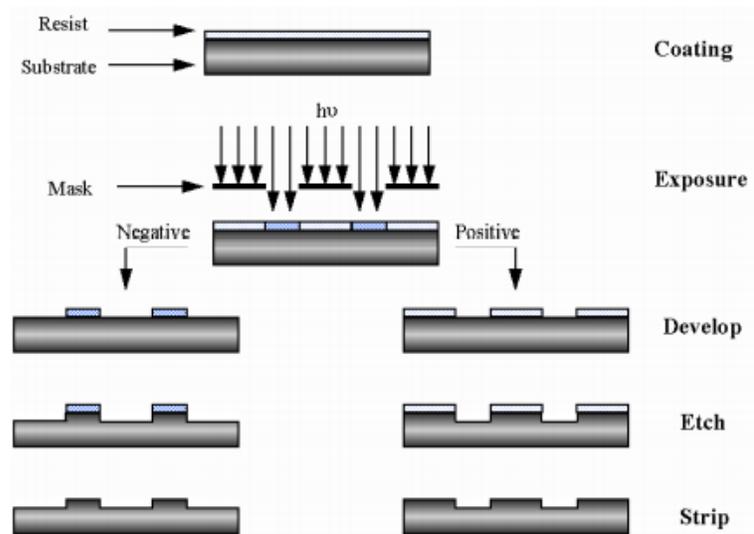
Figura 22. Metodología de diseño o proceso Top Down.

La mayoría de los métodos top-down se basan de técnica de litografía en la cual es necesario realizar un grabado de una plantilla que inicialmente servirá para obtener las nanoestructuras. Este método se describe a continuación:

#### 1.4.2.1.- Fitolitografía

La fotolitografía es una técnica en la cual se realiza un grabado de algún patrón que se quiera obtener sobre un sustrato. El grabado se realiza mediante una capa sensible a la luz y una máscara que contiene el patrón que se quiere obtener. La máscara contiene dos regiones una que permite el paso de luz mientras que la otra lo impide de tal manera que, al irradiar con luz visible, ultravioleta o rayos x el patrón quedara grabado, existen dos posibilidades dependiendo del material sensible a luz

donde se pueden eliminar las áreas que fueron irradiadas o conservarlas eliminando todo lo demás de esa capa. Finalmente, tomando en cuenta el patrón generado se disolverá el material mediante el empleo de algún agente químico. Una representación esquemática se muestra en la Figura 23.



**Figura 23. Proceso para llevar a cabo la fotolitografía en un material**  
[\[https://www.researchgate.net/publication/230583356\]](https://www.researchgate.net/publication/230583356)

#### 1.4.2.2 Método hidrotérmico

Es un método para preparar materiales semiconductores, cerámicos, polímeros y también metales. Al usar esta técnica tenemos involucrados a un material precursor que se disolverá en un solvente. El solvente juega un papel muy importante ya que si el solvente es agua se le llama síntesis hidrotérmica y por consiguiente el precursor es calentado en un sistema completamente cerrado, donde, dentro del mismo se llevan temperaturas por encima del punto de ebullición del solvente, con esto se logra que aumente la presión dentro del sistema (1 atm a 10,000 atm), logrando así una buena interacción entre el solvente y el precursor durante la síntesis [36].

Algunos de los solventes más utilizados son disolventes orgánicos, por ejemplo, hidracina, amoníaco, agua, por mencionar algunos. Uno de los factores más importantes para tener control de la forma de los nanomateriales resultantes de la síntesis es la composición química, así como la estructura y propiedades del precursor.

Por otro lado se debe tener muy en cuenta el pH de la reacción entre el solvente y el precursor, así como también los factores de temperatura a la cual es calentado el solvente y sin dejar de lado la presión adquirida por la interacción y por último el calentamiento que se lleva a cabo entre el precursor y el solvente los cuales se encuentran dentro de este sistema cerrado., en la figura 24 se puede observar los

componentes que aquí se mencionan para poder llevar a cabo la síntesis, diferentes estudios a través de la síntesis hidrotérmica (o solvotermal en dependencia del solvente utilizado) remarcan que las propiedades del solvente afectan directamente el tamaño y morfología de las partículas resultantes. [37].



**Figura 24. Dispositivo de síntesis Hidrotérmica. Se observa el reactor dentro del cual se lleva a cabo la síntesis hidrotérmica, se conforma por una pieza metálica capaz de soportar temperaturas y presiones elevadas, además de un contenedor de plástico y es en donde se deposita la muestra.**

### ***1.5.- Aplicaciones de nanoestructuras de Carbono***

La creación de diferentes nanoestructuras tiene por objetivo el empleo de estas en diferentes aplicaciones, debido a que al reducir las dimensiones del material se modifican las propiedades que tendría originalmente se abre un gran número de potenciales aplicaciones en diferentes áreas como en electrónica, comunicaciones, medicina, cuidado del medio ambiente, etc.



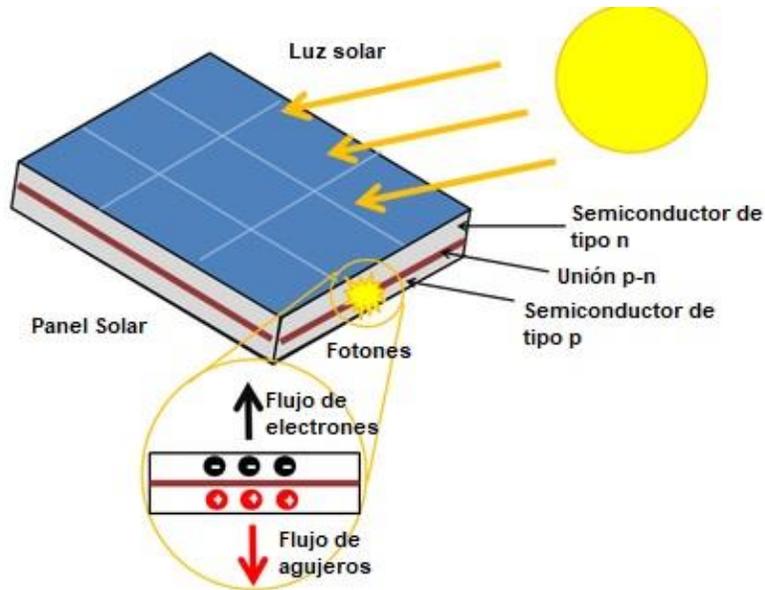
**Figura 25. Diferentes áreas de aplicación de las nanoestructuras de carbono**  
 [<https://nanocienciainforma.wordpress.com/category/nuevos-nanomateriales/>]

### **1.5.1.- Celdas solares**

Una de las aplicaciones para las nanoestructuras, que resulta ser muy interesante en la actualidad, es en la creación o mejora de celdas solares, donde la energía eléctrica es obtenida a partir de la transformación de la radiación electromagnética procedente del sol.

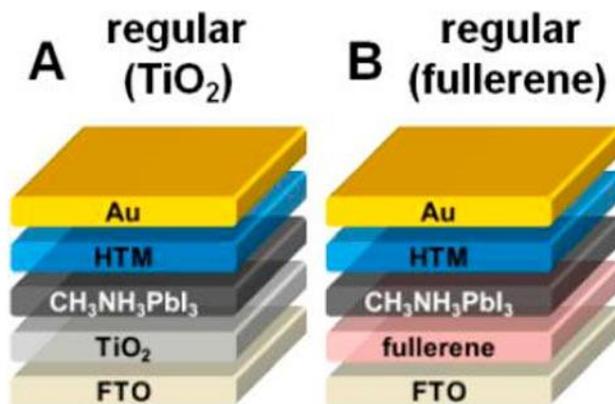
Una celda solar es un dispositivo que transforma la energía fotónica en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico, las celdas solares inorgánicas a base de silicio presentan el gran inconveniente de su elevado costo. En muchos trabajos de investigación ya se han hecho grandes esfuerzos en el desarrollo de nuevas tecnologías que incrementen la eficiencia de estos dispositivos o por otra parte que puedan reducir el costo de producción, sin embargo, existen aún varios inconvenientes que están tratando de evitarse mediante el desarrollo de nuevos materiales aceptores que tengan un proceso de formación más sencillo, que sean más ligeros y que además posean un bajo costo y una gran flexibilidad [38].

Los pasos involucrados en la generación de energía eléctrica a partir de la incidencia de un fotón se resumen en la Figura 26. El proceso inicia por la generación de un excitón, el cual se forma al absorber un fotón. El excitón se propaga en el material absorbedor, hasta llegar a una etapa donde el excitón se divide dando lugar a cargas libres, las cuales a su vez son transportadas por los materiales hacia los electrodos.



**Figura 26. Proceso optoelectrónico de una celda solar orgánica.[38]**

Existen diferentes materiales que pueden participar en los procesos descritos en la parte anterior, el interés por el desarrollo de nuevos materiales radica en la modificación de las propiedades para que puedan permitir una mayor absorción o una mejor propagación de las cargas a través de ellos.



**Figura 27. Ejemplo de la construcción de un panel solar con A) TiO<sub>2</sub>, B) Fullerene.**

### ***1.5.2.- Diodos emisores de luz***

Un diodo es un dispositivo electrónico que solo permite el paso de corriente de un sentido de polarización. En un diodo típico convencional hay una unión de dos materiales conocido como unión p-n en la que un semiconductor tipo p (dopado con aceptores, átomos que aportan huecos) se une con un semiconductor (dopado con donadores, átomos que aportan electrones). Esto también se puede interpretar como un semiconductor, en el cual un extremo se está dopado con impurezasceptoras y el otro con impurezas donadoras.

En el caso del diodo sólo existe la conducción de electricidad al conectar el extremo tipo p al polo positivo de una batería y el extremo tipo n al polo negativo dando lugar a la polarización directa. En el caso contrario no existe la conducción de electricidad y a este tipo de polarización se le denomina inversa.

En el caso de los nanomateriales se ha comprobado que con la unión de algunos tipos de nanotubos el material resultante se comporta como un diodo permitiendo así que la electricidad fluya sólo en una dirección [39]. En la figura 28 podemos observar un ejemplo de estos sistemas de luz, donde los diodos son construidos similarmente a las uniones P-N tradicionales, con la utilización de campos eléctricos para conseguir las regiones tipo P y otras de tipo N. Esta unión se logra conseguir con la polarización de una mitad de un nanotubo de carbono con una tensión negativa y la otra mitad con una tensión ahora positiva. El diodo puede pasar de ser P-N a N-P, gracias a que no tiene dopaje fijo y con esto el diodo puede cambiar dinámicamente de polaridad [40].



***Figura 28. Ejemplo de un Diodo emisor de luz.[40]***

### ***1.5.3.- Pantallas flexibles***

Otro campo de las nanoestructuras y en especial para el grafeno es en la creación de pantallas planas de televisores y computadoras, gracias a la flexibilidad del grafeno, que al ser combinada con nanotubos de carbono serán altamente estables, además de que presentarán un menor consumo, mayor brillo, mayor ángulo de visión, y respuesta rápida al cambio de imagen.

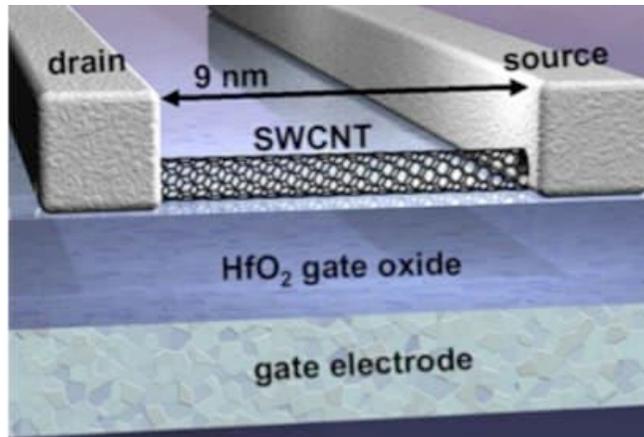
La idea para crear un display plano fabricado con nanoestructuras de carbono comienza por agregar nanotubos en el cátodo donde los extremos estén orientados hacia el ánodo considerando que exista una separación entre ellos para que sea colocado un material catodoluminiscente que sea el que produzca una imagen al aplicar un campo eléctrico entre los nanotubos de carbono [41]



***Figura 29. Ejemplo de una pantalla flexible, su fabricación es a base de grafeno mostrando esa característica de flexibilidad del material carbonoso. [ <https://www.sophimania.pe/tecnologia/redes-sociales/las-pantallas-flexibles-que-se-vienen-gracias-al-alucinante-grafeno/>]***

### ***1.5.4.- Transistores de efecto de campo***

Otra aplicación que podemos obtener de los materiales basados en carbono es la creación de transistores de efecto de campo (FET Field Effect Transistor, por sus siglas en inglés) pero de tamaño nanométrico. Esto se puede lograr colocando un nanotubo semiconductor entre dos electrodos metálicos que corresponderán a la fuente y el colector, en la figura 30 se puede observar un ejemplo de su composición. El flujo de electrones pasaría a través del nanotubo, y se controlaría aplicando los voltajes adecuados a un tercer electrodo situado cerca de él, es decir a la puerta del transistor, que produciría el campo eléctrico responsable de controlar la conductividad en el nanotubo. Un FET construido de esta manera podría funcionar a temperatura ambiente de forma muy parecida a los fabricados con silicio. Sin embargo, debido a su pequeño tamaño consumiría menos potencia.



**Figura 30. Transistor construido con nanotubos de carbono, donde se puede apreciar la nanoestructura colocada entre la fuente y el colector. [Carbon Nanotubes Transistors –The Future of Electronic Devices]**

La importancia del FET radica en que puede actuar como un interruptor lógico, pasando el nanotubo de conductor a aislante según los voltajes aplicados a la puerta. Un FET fabricado con un nanotubo de carbono puede efectuar conmutaciones ON-OFF y viceversa a una velocidad mucho mayor (alrededor de 1000 veces) que la que se consigue con los mismos dispositivos fabricados en silicio [42].

Con todo lo anterior podemos observar que el estudio de los nanomateriales es muy importante ya que gracias a ellos se pueden obtener aplicaciones en diferentes áreas reduciendo el consumo de energía eléctrica o mejorando algunos dispositivos que ya existen en la actualidad.

# CAPÍTULO II MUESTRAS Y MÉTODOS

En esta tesis se realizó la síntesis de puntos cuánticos de grafeno empleando el método hidrotérmico. De la misma manera se diseñaron algunos modelos para poder predecir algunas de las propiedades de estos. En este capítulo se describen los métodos experimentales utilizados, así como la base teórica que permite interpretar las propiedades observadas.

## ***2.1.- Metodología experimental***

En la actualidad, hay posiblemente una docena de métodos que son utilizados y desarrollados para preparar grafeno de varias dimensiones, formas y de alta calidad. El grafeno es un material que ya ha sido estudiado ampliamente y muchas de las propiedades están reportadas en la literatura y de la misma manera las potenciales aplicaciones que se le pueden dar. La manera en la cual se realiza el proceso de preparación del grafeno influye en las propiedades resultantes por esta razón existen diferentes métodos que han ido evolucionando en el paso del tiempo [43], en el Capítulo I se mencionó que el grafeno fue obtenido por primera vez mediante exfoliación micromecánica. Sin embargo, actualmente se están desarrollando y perfeccionando otros métodos que permitan obtener grafeno a gran escala y de mejor calidad.

En las técnicas de tipo Bottom-up los átomos, moléculas e incluso nanopartículas en sí mismas pueden ser usadas como bloques constructores para la creación de nanoestructuras complejas. Alterando el tamaño de los bloques y controlando su organización y ensamble, dicha aproximación ofrece una mayor oportunidad de obtener estructuras con menos defectos, con composición química más homogénea y con mayor orden. El proceso es en esencia, altamente controlado e involucra síntesis química compleja [44]. Aplicando este criterio, la aproximación Bottom-up para la producción del grafeno permite sintetizarlo por una amplia variedad de métodos. La naturaleza de las hojas obtenidas por esta aproximación es, en lo general, de alta calidad; existen además un control fino de tamaño y grosor de las hojas, sin embargo, los rendimientos son bajos y los costos de producción elevados [43,44,45].

### ***2.1.1.- Método de Hummers modificado***

El método mayormente empleado para la obtención de grafeno es la exfoliación en fase líquida. Mediante la exfoliación de óxido de grafito en fase acuosa, preparado mediante el método de Hummers [46], se produce el óxido de grafeno (OG). La hibridación de este material es del tipo  $sp^2$  con grupos funcionales OH, C-O-C y COOH, los cuales promueven la separación de las láminas de OG debido a la incorporación del solvente entre las láminas que conforman al grafito con lo que la fuerza de atracción entre las láminas disminuye haciendo posible la obtención de láminas individuales. Sin embargo, para lograr una exfoliación completa de OG es

necesario emplear sonicación o agitación mecánica. La concentración de OG disperso puede ser de hasta 3 mg/ml [46,47], formado una suspensión coloidal. Aunque el proceso de oxidación del grafeno introduce defectos tanto en la superficie como en sus fronteras aún posee interesantes aplicaciones debido sus propiedades electrónicas. El OG, se comporta como aislante eléctrico, pero puede convertirse en conductor siempre y cuando sea sometido a un proceso de reducción o eliminación de los grupos funcionales [47,48] tal y como se puede apreciar en la figura 31, a este material donde se han eliminado la mayoría de los grupos funcionales se le conoce como óxido de grafeno reducido (rOG).

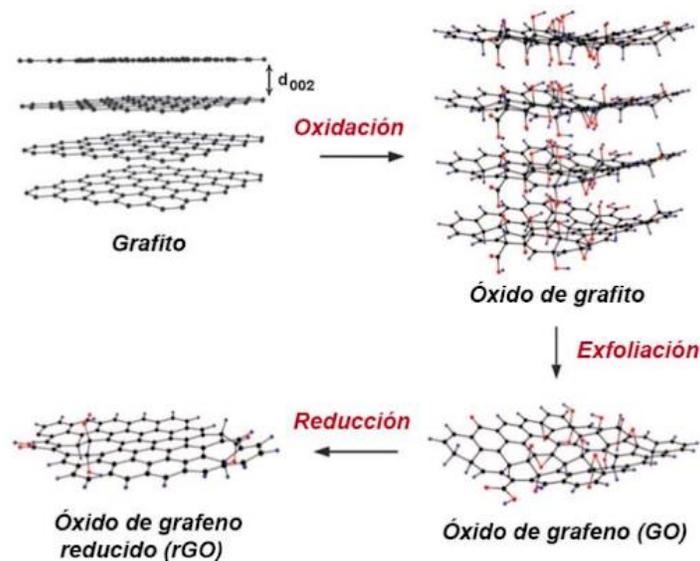


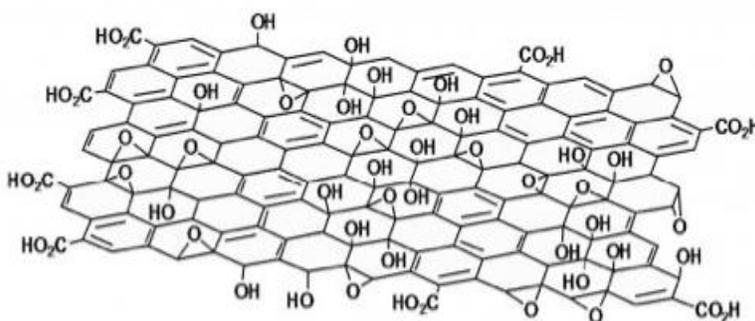
Figura 31. Esquema representativo de las diferentes fases del método de Hummers modificado.[48]

### 2.1.2.- Método hidrotérmico

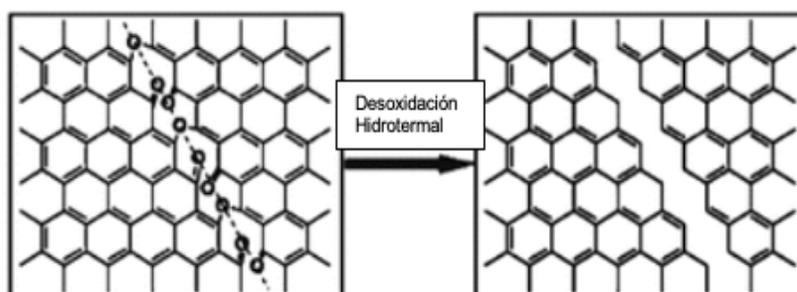
El método de síntesis hidrotérmico (hidrotermal o solvotermal) se realiza en un reactor autoclave, donde la solución del precursor orgánico se mantiene a altas temperaturas y presiones, para así llevar a cabo la carbonización del material [49,50]. Si el solvente en el que se encuentra el precursor es agua, la síntesis es hidrotérmica, si el solvente es otra sustancia orgánica, se le denomina solvotérmico.

Las hojas de GO se cortan por este método cuando existen condiciones fuertemente alcalinas ( $\text{pH} > 12$ ) el tamaño puede variar en dependencia de las condiciones físicas (presión, temperatura, tiempo de exposición, etc.) aplicadas durante el proceso. En el mecanismo, algunos átomos de carbono se enlazan con átomos de oxígeno dando lugar a la creación de grupos epoxi, todos ellos se generan idealmente de

manera lineal en la red de carbono después de la oxidación ácida. La alineación cooperativa induce una ruptura de los enlaces C-C subyacentes para formar una cadena epoxi, donde estos pares epoxi pueden oxidarse aún más en pares carbonilos energéticamente favorables a temperatura ambiente, como se ilustra en la Figura 32. Durante el proceso de desoxidación hidrotérmica, los enlaces formados por C-O pueden romperse al eliminar los átomos de O que mantienen la unión de la lámina para, finalmente formar los puntos cuánticos de grafeno (GQDs), Figura 33. Dado que no hay cambio esencial en la estructura superficial de los GQDs finales, la cristalinidad esta dictada principalmente por el material de partida, es decir, el GO.



**Figura 32.** representación de los grupos funcionales de una hoja de OG, los cuales son muy favorables para poder realizar la síntesis hidrotérmica y lograr esa ruptura y obtener los GQDs.[49,50]



**Figura 33.** Mecanismo de corte hidrotérmico en GQDs: una cadena epoxi mixta que consta de grupos de pares epoxi y carbonilo (izquierda) se rompió bajo el tratamiento hidrotérmico y condujo a un corte completo (derecha). (48. Copyright 2010 Wiley-VCH.)

### ***2.1.3.-Técnicas de caracterización***

Como ya se ha sido mostrado en el Capítulo I, las diferentes formas alotrópicas del Carbono presentan propiedades diferentes a las del grafito debido a los efectos que se producen por los diferentes arreglos cristalográficos o por el confinamiento cuántico. Todas estas propiedades deben ser estudiadas para interpretar los efectos que se presentan algunas de las técnicas de caracterización empleadas se describen a continuación.

#### ***2.1.3.1.- Fotoluminiscencia***

La fluorescencia es uno de los mecanismos mediante los cuales una molécula regresa a su estado base después de haber sido excitada por la absorción de radiación electromagnética. Existen dos ventajas de los métodos de fluorescencia sobre los de absorción, las cuales son:

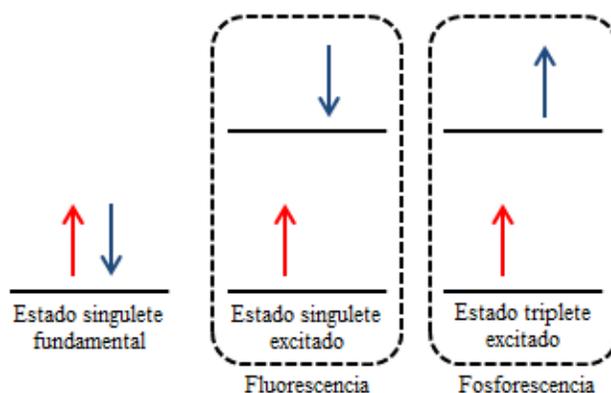
Mayor sensibilidad. La sensibilidad es entre 1 y 3 órdenes de magnitud mayor comparada con la espectroscopia UV-Vis.

Mayor intervalo de respuesta lineal. A pesar de tener un mayor intervalo de respuesta lineal, los métodos de fluorescencia se aplican menos que los de absorción ya que no todos los sistemas químicos son capaces de fluorescer y además el equipamiento necesario es mucho más costoso que el de la espectroscopia de absorción.

Mediante fluorescencia se logra conocer la máxima intensidad de emisión de energía por parte de algún material o especie en estudio, esto se logra por medio de un barrido de longitud de onda; para conseguir esto es necesario el empleo de una fuente externa de energía capaz de excitar a la especie en estudio en diferentes longitudes de onda. Hay muchas maneras en las cuales se puede excitar a la especie en estudio por ejemplo con luz, electricidad o alguna reacción química. En el caso de excitar mediante el uso de luz el fenómeno de fluorescencia se conoce como fotoluminiscencia.

También es muy importante resaltar la diferencia entre fluorescencia y fosforescencia ya que ambas palabras algunas veces llevan a confusiones de terminología. En la fluorescencia, en los estados electrónicos no sucede ningún cambio de espín del electrón al ocurrir una excitación del singlete fundamental al singlete excitado, esto genera que la fluorescencia presente un breve tiempo de vida cesando la luminiscencia ( $10^{-8}$  a  $10^{-5}$  s) casi inmediatamente después de recibir la energía de excitación. Por otro lado, las emisiones de fosforescencia tienen un cambio en el espín del electrón, al pasar de un estado electrónico singlete fundamental hacia un estado triplete excitado y su respectivo regreso del electrón a su estado fundamental permite que la radiación perdure por más tiempo, durante un tiempo fácilmente detectable ( $10^{-4}$  s a varios segundos). En la mayoría de los casos investigados de emisión fotoluminiscente, tanto si es fluorescencia o fosforescencia, la longitud de onda de radiación es mayor que la longitud de onda de excitación [51].

Para aclarar lo anterior, la fluorescencia es un fenómeno óptico que sucede cuando una especie emite luz en una longitud de onda característica, lo cual ocurre después de absorber una energía capaz de excitar a un electrón desde su estado base (Figura 34) así un estado electrónico excitado o singlete o triplete [51,52]. La transición hacia un estado electrónico de mayor energía requiere de absorción de energía por parte de una fuente externa [52]. Comúnmente la transición a estados electrónicos más elevados es el resultado de la absorción de fotones incidentes sobre la materia. La emisión de luz por fluorescencia es una transición electrónica que es resultado de la relajación electrónica teniendo como destino el regreso del electrón a su estado base.



**Figura 34. Representación de los estados singlete fundamental, singlete excitado y triplete excitado. (Skoog et al., 2002).**

El instrumento que nos permite realizar las mediciones de fotoluminiscencia es un fluorómetro, el cual consta de una fuente de luz y de un sistema de selección de longitud de onda de excitación. Cuando la muestra es excitada con radiación de energía apropiada emite radiación en todas las direcciones del espacio. No obstante, la luz emitida se detecta mejor en ángulo recto con respecto al haz de excitación ya que se evitan problemas de dispersión de la luz y también el haz de luz excitante que es de mucha mayor intensidad que el haz de luz emitida. La luz emitida es recogida seleccionando una longitud de onda apropiada y conducida a un detector donde queda registrada por sistemas similares a los de un espectrofotómetro de absorción como se muestra en la figura 35.

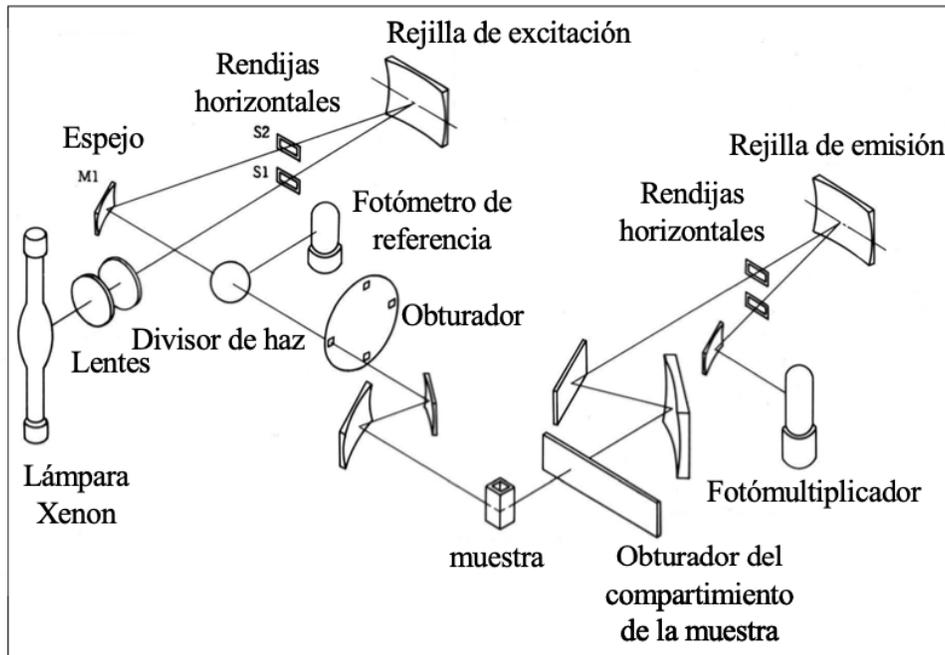


Figura 35. Diseño del espectrofotómetro de haz sencillo. [51,52,53]

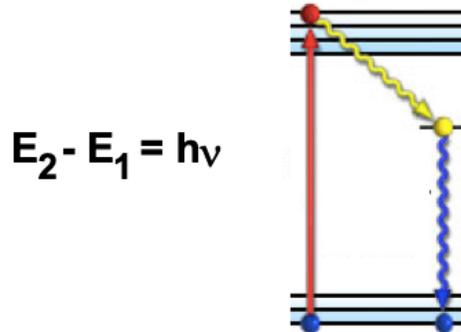
### 2.1.3.3.- UV-Vis

Uno de los métodos más sencillos, accesibles, útiles y utilizados es la espectroscopia ultravioleta-visible, mediante su empleo se pueden identificar y cuantificar biomoléculas en solución y en muestras biológicas, utilizando reactivos específicos que reaccionan con el compuesto a analizar y forman un producto coloreado que permite detectarlo en muestras complejas.

El fundamento de la espectroscopía UV-Vis se debe a la capacidad que tienen las moléculas para absorber radiación electromagnética, en específico las radiaciones dentro del espectro UV- visible. Las longitudes de onda de las radiaciones que una molécula puede absorber y la eficiencia con la que se absorben dependen de la estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, fuerza iónica, constante dieléctrica, etc.), por lo que dicha técnica constituye un valioso instrumento para determinar y caracterizar diferentes tipos de moléculas.

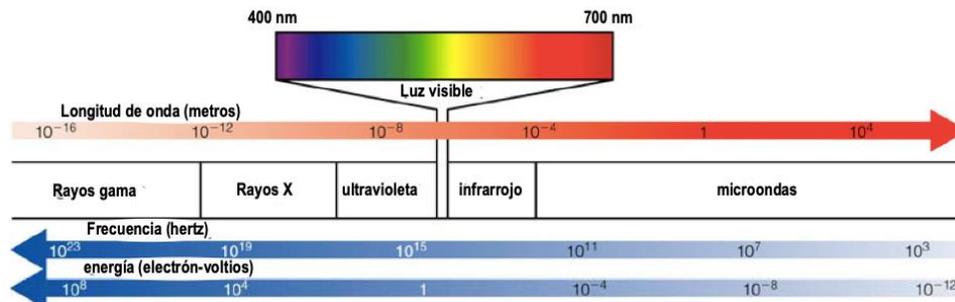
La energía que pueden absorber las moléculas, como la que proporciona el sol, se presenta cuando un electrón cambia de un estado energético base o fundamental ( $E_1$ ), a un estado de mayor energía o estado excitado ( $E_2$ ). Solo se absorbe la energía que permita el salto al estado excitado, esto es de mucha importancia debido a que cada molécula tiene una serie de estados excitados característicos de tal manera que puede distinguirse del resto de moléculas. Como consecuencia, la absorción de distintas longitudes de onda que presenta una molécula representa su

espectro de absorción característico y constituye una señal para identificarla. Por último, la molécula en forma excitada libera la energía absorbida mediante algún tipo de vibración o rotación hasta regresar a el estado base, este proceso se muestra en la Figura 36.



**Figura 36.** Diagrama de niveles de energía en una molécula. La absorción de energía luminosa hace que la molécula pase desde un estado fundamental ( $E_1$ ) a otro excitado ( $E_2$ ). Posteriormente la molécula relaja su energía mediante distintos mecanismos (vibración, rotación, etc.)

En espectroscopia el termino luz no sólo es aplicado a la forma visible de radiación electromagnética, sino también a las formas UV e IR, que son invisibles. La figura 36 nos muestra los distintos tipos de radiación y sus respectivas longitudes de onda, en espectrofotometría de absorbancia se utilizan las regiones del ultravioleta (UV cercano, de 195-400 nm) y el visible (400-780 nm).



**Figura 37.** Espectro electromagnético. [<https://okdiario.com/curiosidades/descubre-que-espectro-electromagnetico-3751794/>]

En la región visible se puede apreciar el color visible de una solución, el cual corresponde a las longitudes de onda de luz que transmite y no a las que absorbe. El color que corresponde a las longitudes de onda que absorbe es el

complementario del color que transmite. Por tanto, para realizar mediciones de absorción es necesario utilizar la longitud de onda en la que absorbe luz la solución coloreada, la fuente de radiación visible suele ser una lámpara de tungsteno. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además para determinar el contenido y fuerza de una sustancia. Se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

El coeficiente de absorción se puede calcular a partir de la ley de Lambert-Beer, ver ecuación 1.

$$A(\lambda) = \alpha cl \quad (1)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción en  $g^{-1}cm^{-1}$ ,  $l$  es la distancia recorrida del haz a través de la muestra en  $cm$ ,  $c$  es la concentración en  $g/l$  y  $A(\lambda)$  es la absorción a determinada longitud de onda. Por otra parte la banda prohibida óptica se calcula mediante la ecuación de Planck-Einstein. ecuación (2)[54]

$$Eg^{opt} = \frac{\hbar c}{\lambda} \quad (2)$$

Donde  $Eg^{opt}$  es la banda prohibida óptica en  $eV$ ,  $C$  es la velocidad de la luz igual a  $2.998 \times 10^8$  m/s),  $h$  es la constante de Planck igual a  $4.136 \times 10^{-15}$  eVs y  $\lambda$  es la longitud de onda del inicio de absorción.[54]

En el caso de la espectroscopía UV-Vis el instrumento utilizado para realizar las mediciones recibe el nombre de espectrofotómetro UV-Vis. Este dispositivo mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra, por lo cual la posición de la fuente y el detector es en línea recta. Este dispositivo compara la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra con la intensidad recibida en el detector.

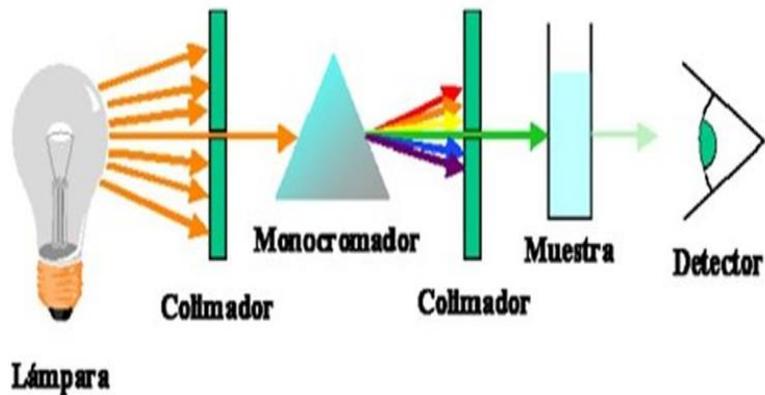
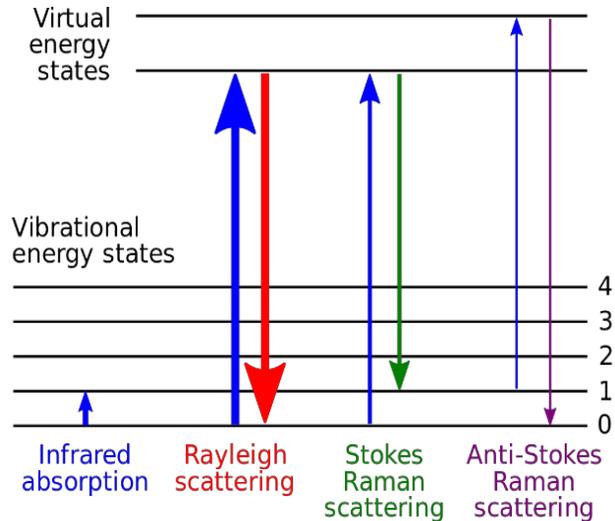


Figura 38. Componentes básicos de un espectrofotómetro de luz visible.  
 [ <https://slideplayer.es/slide/5625601/> ]

### 2.1.3.3.- Espectroscopia Raman

En términos generales, el efecto Raman consiste en la dispersión inelástica de un fotón provocada por la interacción con la materia. En el caso de la espectroscopía Raman de manera similar a las dos anteriores es necesario hacer incidir energía electromagnética. Sin embargo, se hace incidir radiación monocromática sobre un material cualquiera, los fotones incidentes absorbidos excitan las moléculas del material llevándolas hasta un estado excitado virtual, es decir un estado intermedio entre el estado base y algún estado excitado. Cuando el estado virtual decae, los fotones emitidos poseen en su mayoría la misma energía que la de los fotones absorbidos. Esto es lo que se conoce como dispersión elástica o de Rayleigh, y es la que se emplea, por ejemplo, en la obtención de los difractogramas de rayos X. los efectos antes mencionados se pueden apreciar en la figura 39.



**Figura 39. Procesos de dispersión Rayleigh y Raman.[55]**

Sin embargo, una pequeña fracción de los fotones emitidos sufre un cambio de energía tras la dispersión (alrededor de uno de cada 106108 fotones incidentes [55]), lo que se conoce como dispersión inelástica, emergiendo con una frecuencia distinta de la de los fotones incidentes [56]. Existen dos tipos de dispersión Raman la primera es conocida como dispersión Stokes, en la cual los fotones dispersados poseen una energía menor que la de los incidentes, es decir, el material conserva parte de la energía del fotón incidente y acaba en un estado de mayor energía que el inicial. El caso en el que los fotones dispersados poseen una energía mayor se conoce como dispersión anti-Stokes, en tal caso existe una pérdida de energía del material, la cual corresponde a energías vibracionales, rotacionales o de transiciones electrónicas de la molécula.

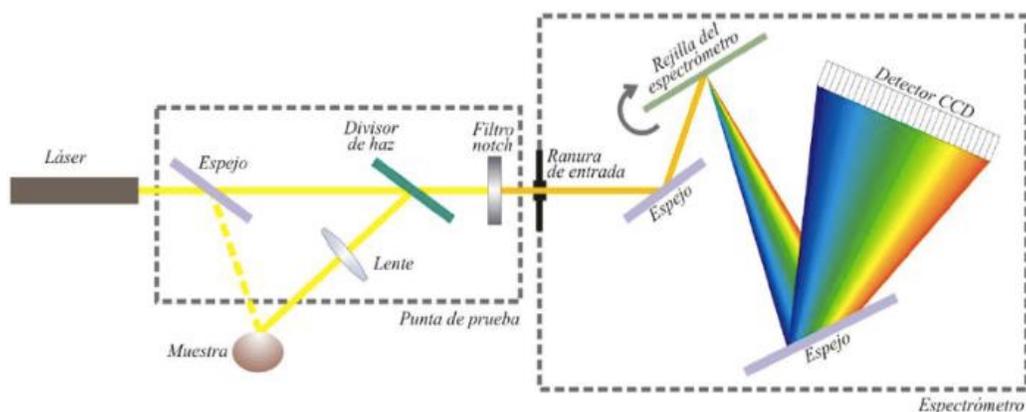
En general, la dispersión Stokes prevalece sobre la anti-Stokes, debido a que en condiciones normales de temperatura la mayoría de las moléculas se encuentran en su estado base. Aunque la diferencia entre las frecuencias inicial y final ha de corresponder con la frecuencia de alguno de los modos normales de vibración del material dispersor, no todos los modos normales son activos en Raman debido a la existencia de una serie de reglas de selección impuestas por la mecánica cuántica. De esta manera, solo los modos de vibración que producen un cambio en la polarizabilidad son activos en Raman [57].

En esta espectroscopía, se aprovecha el efecto Raman para inferir diferentes propiedades de un material, tanto químicas como estructurales permitiendo conocer diferentes compuestos químicos o el grado de desorden cristalino. Además, proporciona información de las interacciones electrón-fonón, por lo que es muy sensible a la estructura cristalográfica y electrónica de la muestra. Aunque en principio es una técnica de caracterización no destructiva, en ocasiones la gran

intensidad de la luz que se emplea representa un problema en ciertos tipos de muestras [58]. La profundidad del análisis se extiende solo unos pocos nanómetros, por lo que se la considera como una técnica de caracterización superficial.

En un espectro Raman ordinario se representa la intensidad de fotones dispersados por la muestra en función del cambio en la frecuencia que han experimentado. La espectroscopia Raman ha sido empleada con éxito en la investigación estructural de una gran cantidad de materiales carbonosos desde la década de 1970 [58,59], jugando un papel muy importante en la caracterización estructural e identificación de estos sólidos.

Un espectrómetro Raman moderno y compacto consta de varios componentes básicos, como un láser que sirva como fuente para excitar la muestra. En la figura 39 se muestra la estructura y los componentes de un espectro Raman; los láseres más utilizados tienen longitudes de onda de 532 nm, 785 nm, 830 nm y 1064 nm. La energía del láser es enviada a la muestra y la señal de salida se obtiene mediante cables de fibra óptica. Posteriormente se emplea algún filtro para eliminar la dispersión de Rayleigh y la anti-Stokes, la luz dispersa restante de Stokes se transmite a un elemento de dispersión, en la mayoría de los casos es una rejilla holográfica. Finalmente, un detector captura la luz, lo que da lugar al espectro Raman. Dado que la dispersión Raman produce una señal débil, es muy importante que en el espectrómetro Raman se usen componentes de alta calidad, ópticamente bien adaptados.



**Figura 40. Diagrama de un espectrofotómetro de medición Raman. [58,59]**

## ***2.2.- Metodología de modelación***

Debido a la complejidad que existe para sintetizar y analizar las diferentes propiedades en materiales de manera experimental, han surgido alternativas que permiten predecir el comportamiento que pueden adquirir al realizar algún tipo de modificación, por ejemplo, con el dopaje, la reducción de las dimensiones, la creación de defectos o el cambio de la estructura cristalina por mencionar algunos. En la actualidad existen diferentes modelos fundamentados en teorías de la física que permiten modelar y predecir las propiedades de los materiales, sin embargo, estos métodos pueden tener un alto costo en requerimientos computacionales, lo cual es considerado como una limitante. Una de las metodologías más utilizadas en la actualidad es la teoría de los funcionales de la densidad, la cual permite obtener información de la estructura electrónica de la materia. [60].

### ***2.2.1.- Teoría de los funcionales de la densidad***

La teoría de los funcionales de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) es un método ab-initio, donde los cálculos se derivan directamente de principios teóricos sin considerar valores experimentales. Con esta metodología se pueden conocer varias propiedades de los materiales como lo son las bandas de dispersión electrónica y las bandas de dispersión de fonones. Lo anterior se puede lograr para diferentes sistemas que incluyan una gran variedad de especies atómicas.

La DFT se basa en resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo [61,62]

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (3)$$

En donde  $\hat{H}$  es el operador hamiltoniano,  $\psi$  es la función de onda y  $E$  es la energía del sistema. El operador hamiltoniano incluye a los operadores de la energía cinética ( $\hat{T}$ ) y de la energía potencial ( $\hat{U}$ ) con lo que esta expresión se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} \quad (4)$$

Tomando en consideración que el sistema que está en estudio debe estar conformado por núcleos ( $n$ ) y electrones ( $e$ ) entonces podemos reescribir el hamiltoniano de la siguiente manera:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{ne} + \hat{U}_{nn} \quad (5)$$

Donde:

$\hat{T}_n$ , es la sumatoria de la energía cinética de cada uno de los núcleos que conforman el sistema. Ecuación 5.1.

$$\hat{T}_n = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \quad (5.1)$$

$\hat{T}_e$ , es la sumatoria de la energía cinética de cada uno de los electrones que conforman el sistema. Ecuación 5.2.

$$\hat{T}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 \quad (5.2)$$

$\hat{U}_{ee}$ , es la energía potencial producida entre los electrones que conforman el sistema.  $r_i$  y  $r_j$  son las coordenadas de los electrones  $i$  y  $j$  respectivamente. Ecuación 5.3.

$$\hat{U}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad (5.3)$$

$\hat{U}_{ne}$ , es la energía potencial producida entre los electrones y los núcleos que conforman el sistema.  $R_i$  y  $r_j$  son las coordenadas de los núcleos y los electrones. ecuación 5.4.

$$\hat{U}_{ne} = - \sum_i \sum_j \frac{Z_i e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_i - r_j|} \quad (5.4)$$

$\hat{U}_{nn}$ , es la energía potencial producida entre los núcleos que conforman el sistema.  $R_i$  y  $R_j$  son las coordenadas de los núcleos  $i$  y  $j$  respectivamente [63,64].

$$\hat{U}_{nn} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_i - R_j|} \quad (5.5)$$

Como podemos observar, debido a que los materiales que se pueden modelar están conformados por un número muy grande de átomos, la cantidad de elementos que tendrán que involucrarse al desarrollar la sumatoria es muy grande, por lo cual es muy complicado llegar a la solución de la ecuación de Schrödinger, incluso utilizando un sistema de cómputo.

### ***2.2.1.1 La aproximación de Born-Oppenheimer.***

Una consideración que se toma en cuenta para simplificar el cálculo durante la solución de la ecuación de Schrödinger es la aproximación de Born-Oppenheimer. En esta aproximación partimos del hecho que en una molécula los núcleos son mucho más pesados en comparación con los electrones, lo cual significa que los electrones son más rápidos y recorren sus orbitales varias veces durante el tiempo en que los núcleos recorren una distancia muy corta. Además, los electrones reajustan sus movimientos muy rápidamente al cambio de las coordenadas de los núcleos. Con esta consideración al describir el movimiento de los electrones, los núcleos se pueden considerar prácticamente estáticos en unas coordenadas determinadas, mientras que los núcleos observaran a los electrones como una nube electrónica. Esta consideración tiene por consecuencia que el valor de  $\hat{T}_n$  pueda ser despreciable [63,64,65]. Además, gracias a esta consideración también podemos concluir que la energía potencial  $\hat{U}_{nn}$  es un valor que no tiene variación y que no influye en los valores que puedan obtenerse para las funciones de onda que describan el comportamiento de los electrones. Con lo anterior podemos escribir el

Hamiltoniano electrónico ( $\hat{H}_{el}$ ) el cual solo consta de los siguientes términos, ver ecuación 6.

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{ne} \quad (6)$$

### 2.2.1.2 Teoremas de Hohenberg y Kohn.

Debido a la aproximación de Born-Oppenheimer el sistema estudiado puede ser representado por una serie de núcleos colocados en posiciones fijas los cuales se encuentran dentro de una nube electrónica. Lo anterior fue de gran ayuda para la contribución realizada por Hohenberg y Kohn, ellos consideraron el problema de tal manera que tanto la energía cinética como potencial dependieran de la densidad electrónica y no de las posiciones de los electrones [66,67]. Al mismo tiempo con la consideración anterior el resultado es que la energía del estado base también es dependiente de la densidad electrónica y puede expresarse de la siguiente manera

$$E_0 = T_e(\rho_0) + U_{ee}(\rho_0) + U_{ne}(\rho_0) \quad (7)$$

$$E_0 = T_e(\rho_0) + \int v(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r} + U_{ee}(\rho_0) \quad (7.1)$$

donde  $E_0$ ,  $T_e(\rho_0)$  y  $U_{ee}(\rho_0)$  son, respectivamente, el valor promedio de la energía del estado fundamental, la energía cinética de los electrones y la energía potencial de la interacción electrón-electrón, mientras que la energía potencial de la interacción núcleo-electrón está representada por  $\int v(\mathbf{r})\rho_0(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ .

### 2.2.1.3.-Teorema de Kohn-Sham

El problema se reduce en que para poder conocer la energía final del sistema es necesario obtener la densidad electrónica. Para conseguir tal acción, Kohn y Sham propusieron el uso de un sistema de referencia ficticio formado por electrones que no interactúan pero que comparten la misma densidad de electrones que el sistema real, con lo cual a pesar de ser un sistema diferente el valor de la energía del estado base debe ser el mismo.

De esta manera, el valor de la energía cinética puede ser escrito como:

$$T_e(\rho_0) = T_{e,s}(\rho_0) + \Delta T_e(\rho_0) \quad (8)$$

Donde  $T_{e,s}(\rho_0)$  representa el valor de la energía cinética de la densidad ficticia, y  $\Delta T_e(\rho_0)$  es la diferencia de energía que existe entre la energía cinética del sistema real y el sistema ficticio.

Por otra parte,  $V_{ee}(\rho_0)$  queda representado por:

$$V_{ee}(\rho_0) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta V_{ee}(\rho_0) \quad (9)$$

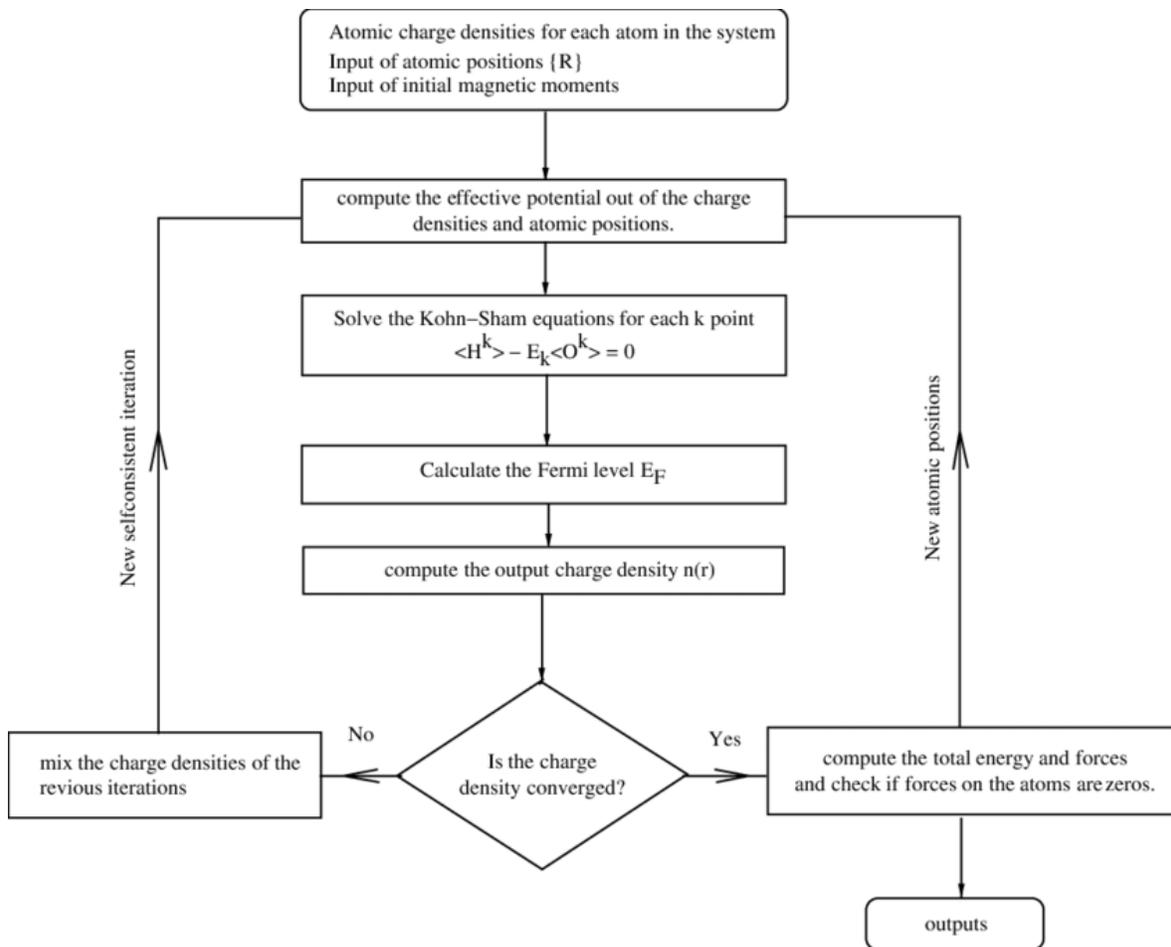
Donde  $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$  es la representación de la energía electrostática cuando los electrones se encuentran dispersos en una distribución de carga volumétrica. Finalmente, el término  $\Delta V_{ee}(\rho_0)$  representa a la diferencia entre de energía potencial entre el sistema real y el sistema considerado.

Con las expresiones anteriores podemos conocer los valores de la energía cinética y la energía potencial del sistema ficticio ya que ese valor se propone en base a alguna densidad de prueba que inicialmente puede ser propuesta. Sin embargo, los valores de  $\Delta T_e(\rho_0)$  y  $\Delta V_{ee}(\rho_0)$  no se pueden obtener con las suposiciones antes realizadas. Uniendo ambos valores podemos expresar una nueva cantidad conocida como la energía de intercambio y correlación  $E_{cx} = \Delta T_e(\rho_0) + \Delta V_{ee}(\rho_0)$  la cual se puede estimar utilizando un funcional basado en la aproximación local de la densidad (LDA) o la aproximación de gradiente generalizado (GGA) [68].

Al reescribir la expresión para la energía de final del sistema llegamos a la siguiente expresión:

$$E_0 = T_{e,s}(\rho_0) + \int v(r)\rho_0(r) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\mathbf{r}_1)\rho_0(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{cx}(\rho_0) \quad (10)$$

En general la metodología antes descrita se puede interpretar mediante el siguiente diagrama.



**Figura 41. Representación esquemática de la Teoría Funcional de la Densidad. [DOI:10.1007/978-3-642-04650-6 81]**

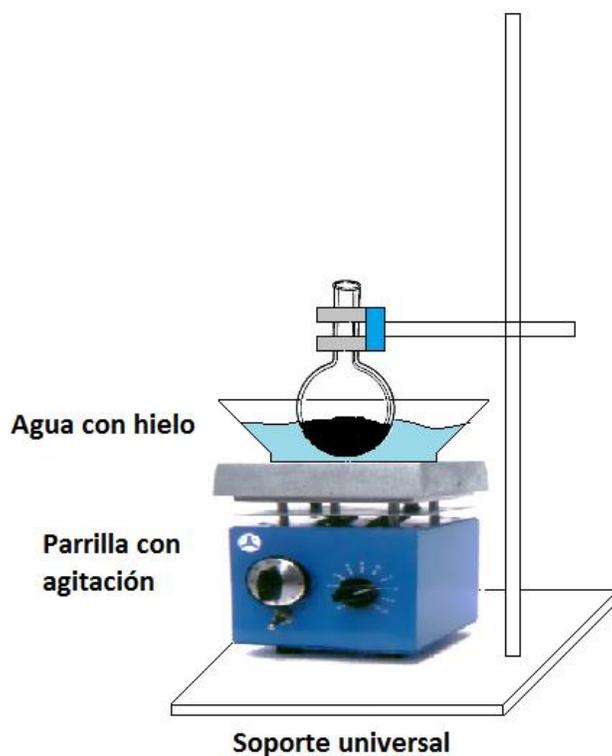
La principal ventaja que aporta el uso de la Teoría de los funcionales de la densidad es que las ecuaciones son mucho más simples de resolver que las ecuaciones de muchos cuerpos de mecánica cuántica, por lo que permiten tratar sistemas más grandes y calcular más propiedades. Por lo general es posible llegar a hacer simulaciones con unos pocos miles de átomos. Sin embargo, aunque es una teoría exacta, solo se puede aplicar de forma aproximada, lo que hace que sus resultados sean menos precisos que otros métodos. Además, diferentes aproximaciones a la energía de intercambio y correlación pueden dar resultados diferentes. Aun así, para muchos métodos más sofisticados se utiliza como punto de partida los resultados de DFT.

# CAPITULO III SÍNTESIS Y MODELADO DE PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO

En esta sección será descrito el procedimiento utilizado para realizar la síntesis de puntos cuánticos de grafeno, también se describirá el procedimiento para generar los modelos empleados.

### ***3.1.- Síntesis de óxido de grafeno***

Como ya se describió previamente, la síntesis del óxido de grafeno se realizó por el método de Hummers modificado [69]. En este proceso se utilizaron 2.0 g de grafito (0.166 moles), los cuales se colocaron en un matraz de bola junto con 46 mL (0.86 moles) de ácido sulfúrico  $H_2SO_4$  95- 99 % y 1 mL (0.017 moles) de ácido fosfórico  $H_3PO_4$  al 85 %; este sistema se coloca en un baño de agua fría a 4 °C, posteriormente, se fue agregando de manera lenta una cantidad de 6.05 g (0.038 moles) de permanganato de potasio  $KMnO_4$ , la mezcla obtenida se dejó en agitación por 72 horas. El arreglo experimental se muestra en la Figura 42



**Figura 42. Arreglo experimental para la obtención de óxido de grafeno por el método de Hummers modificado.**

Transcurrido ese tiempo, se añadieron 92 mL de agua destilada junto con 15 mL de peróxido de hidrógeno al 30 %  $H_2O_2$ , una vez más el sistema quedó bajo agitación

por 2 horas. Concluido el tiempo el sistema fue sometido a sonicación por 15 min para finalmente permanecer en reposo por 24 horas.

El sólido obtenido se lavó con abundante agua destilada, después fue filtrado y permaneció a temperatura ambiente hasta secarse. En la Figura 43 se muestra un esquema de los pasos usados en el proceso de la síntesis de óxido de grafeno.

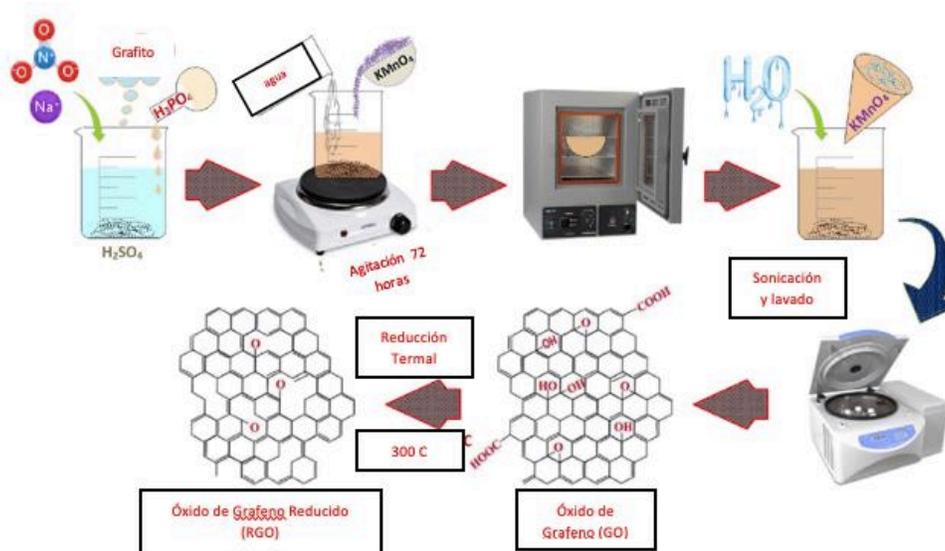


Figura 43 Pasos del proceso en la obtención de óxido de grafeno

### 3.2.- Síntesis de puntos cuánticos de grafeno

En la parte anterior se describió el proceso para obtener óxido de grafeno, este material fue la base para obtener los GQDs. El procedimiento requiere del empleo del método hidrotérmico.

Se realizaron diferentes conjuntos de muestras variando algún parámetro como la masa de óxido de grafeno empleada, la temperatura, el tiempo de exposición durante el proceso hidrotérmico y el solvente utilizado. Cada uno de estos procedimientos se describen a continuación.

Como parte inicial de la creación de los GQDs, comenzamos por realizar cuatro muestras, cada una de ellas conteniendo diferente masa de óxido de grafeno, los valores empleados fueron de 1 mg (.8 mol), 2.5 mg (2 mol), 5 mg (4 mol) y 7 mg (5.6 mol). Cada una de las cantidades mencionadas fue agregada a 15 mL de etanol, la solución obtenida fue colocada en sonicación por un periodo de 3 horas y media considerando intervalos de 30 minutos. Concluido el tiempo de sonicación, se añadieron 15 mL de peróxido de hidrogeno y la nueva solución fue colocada en un reactor donde la temperatura se elevó de manera gradual hasta alcanzar  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,

todo el sistema permaneció a esa temperatura durante un periodo de 2 horas. Transcurrido el tiempo antes mencionado, el sistema permaneció en reposo para poder disminuir la temperatura gradualmente hasta alcanzar el valor de la temperatura ambiente.

Al observar las cuatro muestras resultantes, nos percatamos que existía mucho material suspendido formando una solución coloide pero además se observó material residual que aparentemente fue óxido de grafeno no aprovechado durante la reacción. En este proceso concluimos que la muestra que presentaba un mejor aprovechamiento del material empleado era aquella donde se utilizaron 5 mg de óxido de grafeno. La figura 44 muestra el resultado de la muestra obtenida.



***Figura 44. Se puede apreciar en el fondo del vaso una cantidad de material obscuro la cual es material que no fue procesado durante la síntesis hidrotérmica y dicho material se coloca en otro recipiente como desperdicio.***

Con base del proceso anterior observamos que la muestra con 5 mg de óxido de grafeno fue aprovechada de mejor manera, ya que no se obtenían tantos residuos en comparación con la de 7 mg, por esta razón en los procesos subsecuentes nos enfocamos en la mejora del proceso considerando esta muestra.

En una segunda etapa realizamos una variación de la temperatura a la cual se expone el reactor, considerando valores de 100°C, 120°C, 150°C y 200°C. Otros parámetros como la cantidad de etanol para hacer la solución o la cantidad de solvente empleado se conservaron en valores de 15 mL, así como el tiempo de exposición que se mantuvo en 2 horas. De manera similar, que en el proceso

anterior las muestras resultantes presentaban residuos, pero la muestra que fue expuesta a una temperatura de 200°C tenía una menor proporción de los residuos en comparación con las demás.

La tercera etapa en este proceso fue determinar el tiempo de exposición que proporcione la mejor calidad de las muestras obtenidas. En esta parte se consideró una cantidad de óxido de grafeno de 5 mg colocados en 15 ml de etanol junto con 15 ml de peróxido de hidrogeno, lo cual corresponde al procedimiento descrito en la primera etapa. La temperatura a la cual se realizó la síntesis hidrotérmica para este caso fue de 200°C debido al mejor aprovechamiento del material. Consideramos tiempos de exposición de 2, 4, 8 y 24 horas. Al igual que en todas las muestras sintetizadas de esta manera, la solución resultante presentó residuos. La muestra para considerar en esta sección fue aquella que fue expuesta a una temperatura de 200°C por 24 horas.

En la parte final del proceso de optimización de las muestras, realizamos una variación del solvente utilizado. Esta consideración es muy importante ya que como se describió previamente, durante el proceso hidrotérmico un factor que influye drásticamente en los resultados obtenidos es el solvente empleado. En todas las muestras anteriores se utilizó peróxido de hidrogeno. En esta parte realizamos cuatro muestras considerando 15 ml de peróxido de hidrogeno, 15 ml agua destilada, 15 ml de hidróxido de amonio y una combinación de 15mL de peróxido de amonio con 15 ml de peróxido de hidrogeno.

En este caso todas las muestras presentaron una cantidad similar de residuos, pero algo muy importante a considerar fue que aquellas que contenían peróxido de hidrogeno presentaron una coloración diferente.

Los resultados obtenidos de las muestras descritas en esta sección se presentarán en el capítulo siguiente.

### ***3.3.- Síntesis de nanopartículas de óxido de gadolinio con puntos cuánticos de grafeno***

Un último conjunto de muestras fue elaborado como parte final de esta investigación, en este caso se sintetizaron muestras de puntos cuánticos de óxido de grafeno en conjunto con nanopartículas de óxido de gadolinio  $Gd_2O_3$ . Esta síntesis fue llevada a cabo de manera similar con el empleo del método hidrotérmico.

Para la síntesis de estas muestras el primer paso fue obtener las nanopartículas de  $Gd_2O_3$ ; primero se disuelven 0.75 gr de UREA en 25 ml de agua desionizada, una vez que se logra disolver toda la UREA en el agua se toman 12 ml de esa solución,

después, se le adhieren 0.17 gr de  $GdCl_3$  y por último se adiciona 25 ml de etanol puro, esta solución es llevada a un ultrasonido por un lapso de 30 minutos, posteriormente la solución se coloca en el reactor hidrotérmico a una temperatura de 200 grados y por un tiempo de 24 horas.

Una vez finalizado el proceso se toman 0.1000 gr de estas nanopartículas de  $Gd_2O_3$ , se adiciono también 12 ml de urea, mas 25 ml de etanol y por último se le adhiere una de las muestras ya sintetizadas y destiladas de los GQDs, dicha mezcla es colocada en el reactor hidrotérmico nuevamente a 200 grados centígrados y por un tiempo de 24 horas, para así obtener la funcionalización de las nanopartículas de  $Gd_2O_3$  y los GQDs.

En las muestras de puntos cuánticos de óxido de grafeno con nanopartículas de gadolinio se agregaron los puntos cuánticos obtenidos en la sección anterior considerando 2 tipos de muestras aquellas que fueron sintetizadas considerando 15 ml de peróxido de hidrogeno y en las que se consideraron 15 ml de hidróxido de amonio.

### ***3.4.- Modelo de puntos cuánticos de grafeno***

En esta sección se describe la manera para crear los modelos que nos permitirán de manera teórica evaluar las características de los puntos cuánticos de grafeno.

Inicialmente fue modelada la estructura de la red de grafito, para lo cual se consideró una estructura del tipo hexagonal en la cual los parámetros de la red son de  $a = 2.46 \text{ \AA}$  y  $c = 6.7 \text{ \AA}$  [68\*], de acuerdo con valores reportados experimentalmente.

Para modelar esa estructura cristalina, empleamos una celda en la cual encontramos cuatro átomos ubicados en las coordenadas

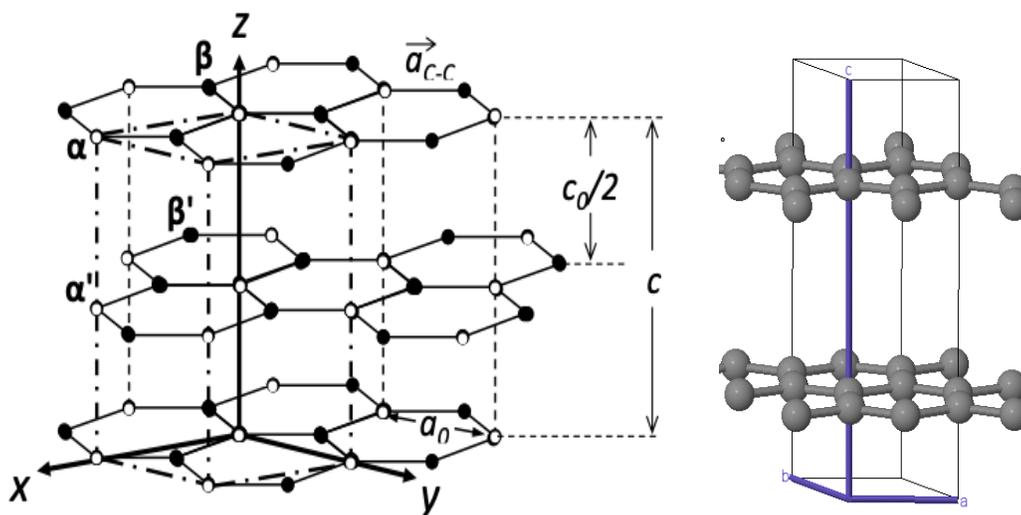
$$C_1 = \left(0, 0, \frac{c}{4}\right) \quad (a)$$

$$C_2 = \left(0, 0, \frac{3c}{4}\right) \quad (b)$$

$$C_3 = \left(\frac{2a}{3}, \frac{a}{3}, \frac{c}{4}\right) \quad (c)$$

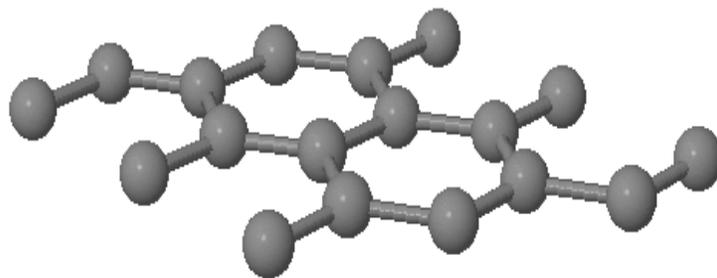
$$C_4 = \left( \frac{a}{3}, \frac{2a}{3}, \frac{3c}{4} \right) \quad (d)$$

El modelo obtenido con esta consideración se muestra en la Figura 45, además se incluye un modelo tomado de la literatura para comparar. Solo se representan algunos átomos de los que conforman la estructura, sin embargo, los átomos colocados se repiten en todo el espacio para formar un cristal perfecto de grafito.



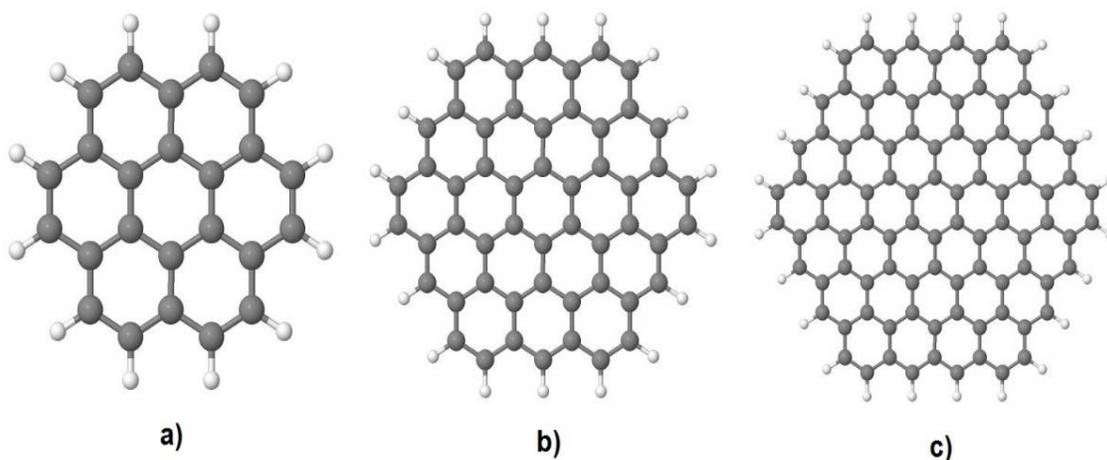
**Figura 45. Estructura de un cristal hexagonal simple de grafito, a la izquierda observamos un modelo de la literatura y a la derecha el modelo que se utilizó.**

Con el modelo del grafito que fue creado, el siguiente paso fue eliminar los átomos que conforman alguna de las dos láminas presentadas en la Figura 46, con lo cual el resultado será una lámina de grafeno. Los parámetros de esta lámina de grafeno son los mismos que presenta el grafito.



**Figura 46. Estructura cristalina de una lámina perfecta de grafeno modelada a partir de grafito.**

Por último, en la creación del modelo de los puntos cuánticos fue necesario eliminar los átomos restantes hasta obtener solo algunos anillos unidos con lo cual se obtienen los modelos de puntos cuánticos empleados en este trabajo (Figura 47). Los diámetros considerados fueron de aproximadamente a) 0.752 Å, b) 1.238 Å y c) 1.728 Å [68\*], además en los modelos resultantes podemos observar que se incluyen algunos átomos de hidrogeno los cuales son colocados para eliminar los enlaces sueltos producidos al quitar los átomos de carbono.



**Figura 47.- Modelo de puntos cuánticos de grafeno con diámetros de a) 0.752 Å, b) 1.238 Å and c) 1.728 Å**

# CAPITULO IV ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan resultados obtenidos de esta tesis. Comenzaremos por justificar la razón por la que fue considerada la muestra de 5 mg como la que podía aprovechar de mejor manera el material empleado durante la síntesis. Además, se explicará cual fue el resultado de la caracterización de las muestras. En todo el análisis inicial se tomó como referencia la caracterización mediante fotoluminiscencia, debido a que es muy conocido que los puntos cuánticos de grafeno tienen una emisión característica alrededor de 420 nm siempre y cuando la longitud de excitación sea de 380 nm otros valores de radiación producen un corrimiento del pico de emisión hacia mayores longitudes de onda. Otras técnicas de caracterización también fueron empleadas pero debido a la facilidad y accesibilidad que representa la caracterización por fotoluminiscencia, esta fue el principal factor determinante en este estudio. Otra razón para tomar a la fotoluminiscencia como la técnica principal en este estudio es debido a que el objetivo de la síntesis de puntos cuánticos de grafeno en este trabajo corresponde a evaluar tanto la emisión de luz como el proceso de “upconversion”.

#### ***4.1.- Optimización de la síntesis de puntos cuánticos de grafeno***

Para el caso de las muestras de 1mg (.8 mol) y 2.5 mg (2 mol) los residuos de GO fueron muy escasos, mientras que para las muestras de 5 mg y 7mg los residuos fueron más abundantes, solo mencionamos la existencia de residuos debido a que es muy complicado la manipulación de estos por el contenido de peróxido de hidrogeno que puede causar irritación y quemaduras en la piel, además de corrosión en los equipos de medición. Además de los residuos de óxido de grafeno y del contenido de peróxido de hidrogeno en las muestras, al ser irradiadas por luz ultravioleta se apreciaba una cierta luminiscencia la cual no se observaba claramente por el material suspendido, por esta razón después de realizar las mediciones de luminiscencia, procedimos también a eliminar todo el peróxido de hidrogeno mediante el filtrado de las muestras a través de una membrana de 0.22  $\mu\text{m}$  y un proceso de destilación (Figura 48).



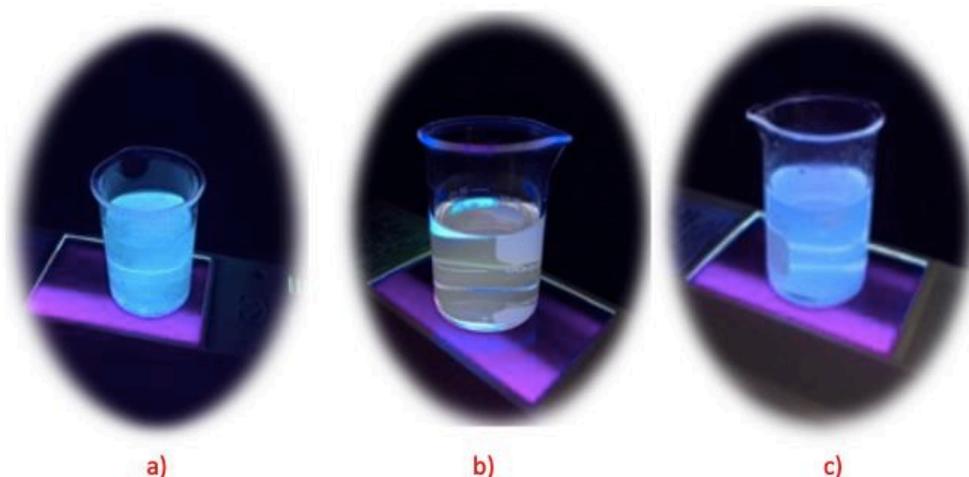
**Figura 48- Arreglo experimental del proceso de destilación.**

Con el proceso anterior y después de diluir las muestras con 10 ml de etanol, se obtuvieron muestras transparentes como se muestra en la Figura 49.



**Figura 49.- Ejemplo de una de las muestras resultante después de ser filtrada y del proceso de destilación.**

Las cuatro muestras fueron irradiadas por luz ultravioleta (365 nm) proporcionada por una lámpara UV se observó un color “azul” mientras estaban bajo la radiación (Figura 50). De manera cualitativa se observó que las muestras de 5 y 7 mg tienen una mayor luminiscencia en comparación con las muestras de 0.5 y 1 mg.

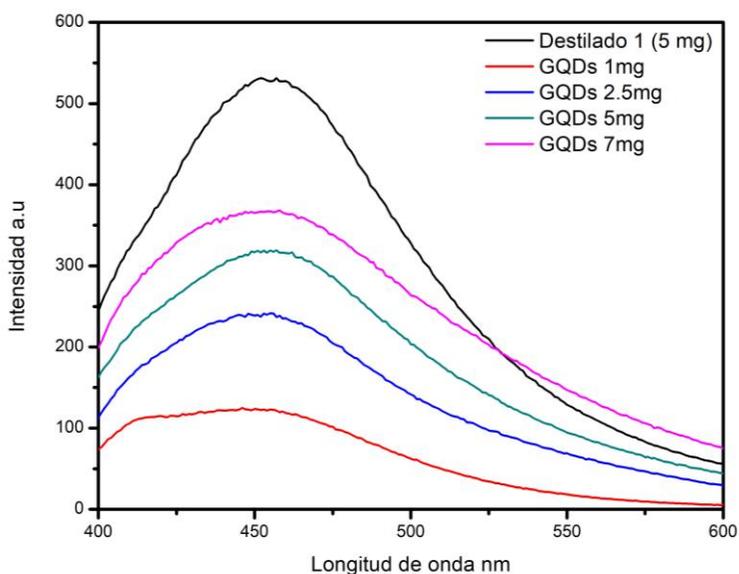


**Figura 50.- Luminiscencia de puntos cuánticos de grafeno al ser irradiadas por una lámpara de luz UV. La imagen a) es la luminiscencia producida por las muestras de 2.5 mg, la imagen b) corresponde a 1 mg, y la imagen de la derecha es la luminiscencia producida por las muestras de 5 mg.**

Por medio de la literatura, sabemos que el grafeno puro es un semiconductor de banda prohibida cero y, por lo tanto, es un material que normalmente no muestra PL (fotoluminiscencia). Sin embargo, puede emitir luz debido a un proceso que se conoce como de electrones calientes de acuerdo con lo descrito por [70,71,72], siempre y cuando se tengan las condiciones adecuadas. Por otro lado, también se ha reportado que el grafeno con una muy alta calidad en su estructura emite cierta PL en la región visible a casi ultravioleta (UV) cuando es excitado por pulsos láser de femtosegundo aproximadamente 30 fs [73,74,75]. En el caso de los puntos cuánticos debido a los efectos de reducir las dimensiones del material podemos suponer que la emisión de luz será posible debido a cualquiera de las razones antes mencionadas.

Al realizar la medición de fotoluminiscencia de las cuatro muestras, sin filtrar y destilar, con una longitud de excitación de 325 nm observamos que la intensidad del pico de emisión se localiza aproximadamente a 450 nm, este resultado se muestra en la Figura 51 representado por las líneas roja, verde, azul y rosa. Se eligió la excitación a 325 nm ya que es un valor en el que otros trabajos han reportado la luminiscencia de puntos cuánticos de grafeno [74,75] y también debido a que de esta manera la longitud de excitación y de emisión se encuentran separadas evitando la superposición entre ellas. Podemos observar que al comparar la emisión de las cuatro muestras existe un incremento notable entre las de 0.5, 1 y 5 mg, sin embargo, al comparar las muestras de 5 mg y 7 mg la intensidad es muy parecida. Considerando que los residuos al utilizar 7 mg de óxido de grafeno

son mayores sin un incremento notable de la luminiscencia concluimos que la muestra de 5mg es la óptima.

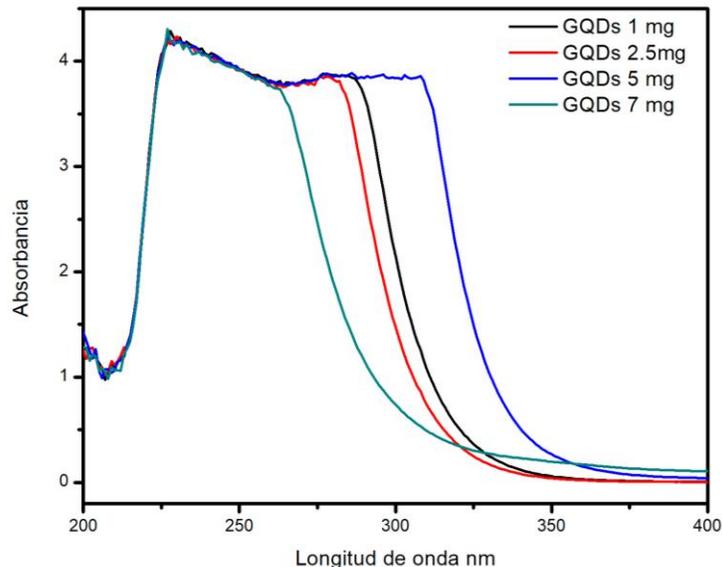


**Figura 51. Espectro de fluorescencia (PL) tomado a una excitación de 325 nm en solución de etanol.**

Después de filtrar y destilar las muestras se observó un incremento de la intensidad de luminiscencia en la figura 50, presentamos el espectro correspondiente a la muestra de 5 mg debido a que esa muestra es la que representa un incremento mayor de la intensidad.

Además, se realizaron mediciones de UV-Vis para las cuatro muestras filtradas y destiladas. A partir de la literatura sabemos que en el caso de óxido de grafeno existen dos bandas características de absorción a 250 nm y 300 nm que corresponden a la transición del enlace aromático C=C y a la transición del enlace C=O, lo cual indica que existe una gama de absorción en la parte visible. Se considera en ese caso que el material puede ser empleado en área de celdas solares debido a que absorbe la radiación UV-Vis y podría a su vez transformarla en energía eléctrica o aprovecharla en otro proceso.

En el caso de los GQDs al cambiar la cantidad de GO, como se puede apreciar en la figura 52, los espectros de absorción UV-Vis muestran la existencia de un pico de absorción típico a 230 nm que se asigna a la transición  $p - p^*$  de los dominios formado por la hibridación  $sp^2$ . También aparece una banda de absorción a 320 nm, lo cual es una nueva transición  $p$  comúnmente observada en los GQDs [76,77].



**Figura 52. Espectro de absorción UV-vis de los GQDs dispersados en etanol a diferentes concentraciones.**

El ensanchamiento que se puede apreciar en el espectro de absorción, buscando y comparando con los resultados de otros autores [76,77], indican que debido a una aglomeración se tiende a hacer ensanchar el espectro, esta explicación es consistente debido a que los espectros mostrados son de muestras con diferentes cantidades de óxido de grafeno y por lo tanto entre más cantidad de material esté presente se obtiene una mayor cantidad de puntos cuánticos de grafeno. Por ejemplo, el espectro de 7mg tiende a crecer hacia la región de menor energía en comparación con el que emplea una menor cantidad (por ejemplo, de 1 mg), en donde podemos apreciar un espectro más corto, corroborando la información es que si en esencia hay cantidades muy variadas de GQDs disueltos en las soluciones medidas. Otro punto importante, es que con estos espectros UV-vis se pudo calcular también el band-gap o la banda prohibida, utilizando la fórmula de la ecuación 10, dándonos una idea del tamaño de los GQDs y su energía.

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad (10)$$

*(Tesis “Diodos electroluminiscentes de una familia de 2,5-bis(dodecanoxi) fenileneitilenos-butadiinos”)*

Donde:

$E_g$ : representa la brecha de energía banda gap óptica (eV).

$h$ : constante de plank ( $4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$ ).

$c$ : velocidad de la luz en el vacío ( $3 \times 10^8 \text{ m/s}$ )

$\lambda$ : es la longitud de onda (m)

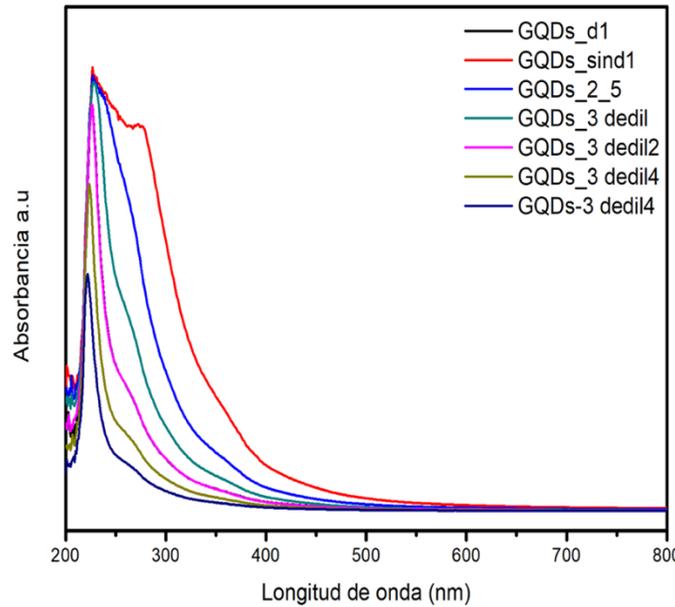
Se tomo el espectro de los QDs de 7 mg que es el más ancho y dio como resultado un valor de 3.5 eV. Ver ecuación 10.1.

$$E_g = \frac{(4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}) \left( \frac{3 \times 10^9 \text{ m}}{\text{s}} \right)}{350 \times 10^{-9} \text{ m}} = 3.5 \text{ eV}. \quad (10.1)$$

Ahora se tomó el espectro menos ancho que correspondía a los QDs de 1 mg y el valor fue de 4.14 eV. Ver ecuación 10.2.

$$E_g = \frac{(4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}) \left( \frac{3 \times 10^9 \text{ m}}{\text{s}} \right)}{300 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4.14 \text{ eV}. \quad (10.2)$$

Con estos valores se puede comprobar un poco la parte de entre más grande el band-gap el QDs es de menor diámetro y viceversa si el band-gap es de menor energía el QDs es de un diámetro mayor. Para poder corroborar la hipótesis de que el ensanchamiento se debe principalmente a aglomeraciones y la formación de un mayor número de puntos cuánticos en las muestras. La muestra de 5 mg se diluyo en diferentes proporciones, en la figura 53 se muestra el resultado obtenido. Como podemos observar al diluir la muestra el pico de absorción se define de mejor manera, lo cual se logra por la disminución de los puntos cuánticos suspendidos en el etanol.



**Figura 53. Espectros de absorción UV-vis de los GQDs. Se diluyo para poder observar cambios en la forma y tamaño del pico, se tuvo un cambio notable debido a las posibles variaciones de tamaño de las estructuras sp<sup>2</sup>.**

También se realizó el cálculo de la energía de band-gap de uno de los espectros que fueron analizados, en esta ocasión fue el de la muestra GQDs-3 al cual se le realizó una cuarta dilución y se puede apreciar de color azul en la figura 54, es el más pequeño de todos los espectros tomados y el resultado al hacer el cálculo fue de 4.9 eV, con este dato se puede seguir corroborando la teoría del diámetro y su respectiva energía. Ver ecuación 10.3.

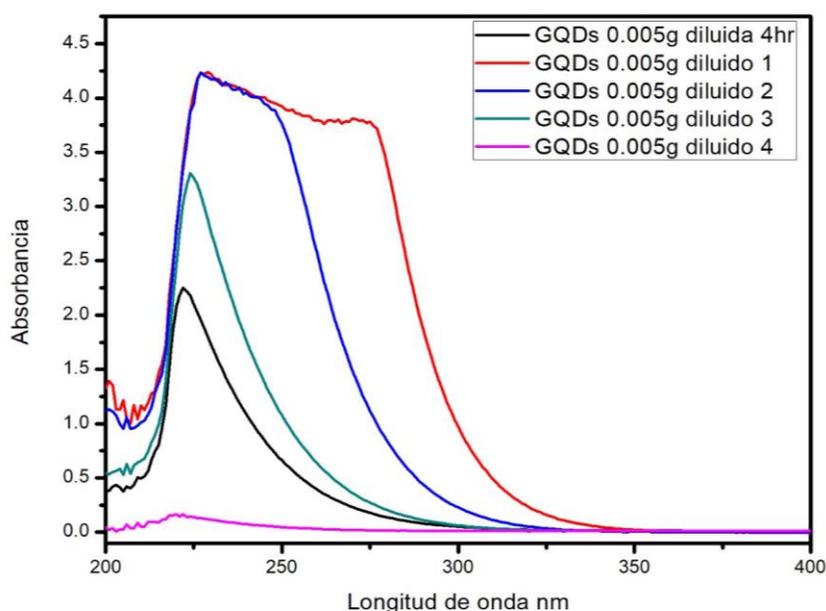
$$E_g = \frac{(4.14 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}) \left( \frac{3 \times 10^9 \text{ m}}{\text{s}} \right)}{250 \times 10^{-9} \text{ m}} = 4.9 \text{ eV.} \quad (10.3)$$

El siguiente paso dentro de este proceso fue variar la temperatura en la cual se lleva a cabo el proceso hidrotérmico, se utilizaron valores de temperatura de 100°C, 120°C, 150°C y 200°C, las muestras resultantes mostraron que al utilizar una temperatura de 200°C el material residual era menor en comparación con las otras muestras.

Como parte final del proceso de optimización se modificó el tiempo de exposición en el que cada muestra permanencia con los parámetros antes señalados. El tiempo considerado para cada muestra fue de 2 horas, 4 horas, 8 horas y 24 horas, de

manera similar que en el caso de la temperatura la muestra que permaneció durante 24 horas en el proceso hidrotérmico fue la que consiguió una menor cantidad de material residual y por lo tanto esta muestra es la que será considerada en los estudios siguientes.

Al realizar la medición de PL en la muestra obtenida con el uso de 5 mg de óxido de grafeno elevando la temperatura hasta un valor de 200°C y permaneciendo con estos parámetros durante 24 horas el resultado es un espectro muy similar al presentado en la Figura 51, pero con una mayor intensidad. Se procedió a realizar la medición de absorbancia con la muestra de 5 mg y realizándole también una serie de diluciones tal y como se puede visualizar en la figura 54, se trabajó así para seguir comprobando la parte de aglomeraciones de los GQDs así como también su cálculo de band-gap y demostrar esa relación que hay de diámetro y energía.



**Figura 54.** Espectro de absorción UV-vis de los GQDs dispersados en etanol, con la muestra de 5mg.

Ahora bien, la manera de poder obtener el band-gap fue mediante la siguiente fórmula:

$$(\alpha hv)^2 = \text{const} \times (hv - E_g) \quad (11)$$

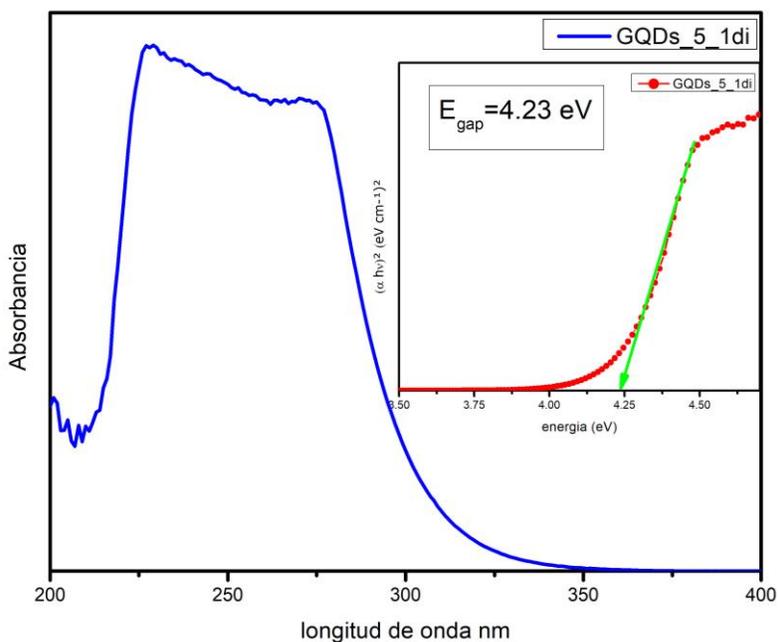
Y así de esta manera se reescribe la ecuación:

$$(\alpha h\nu)^2 \approx (h\nu - E_g) \quad (12)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción óptica y  $E_g$  es la energía prohibida, considerando la ecuación de una recta de la forma  $y=mx+b$ , donde en este caso  $b$  es  $E_g$ ,  $x$  es  $h\nu$  Y  $y$  es  $(\alpha h\nu)^2$ . Esto sugiere que para conocer  $E_g$ , se debe trazar una recta que pase por el punto donde  $y=0$ , tal y como se muestra en las figuras 55 y 56.

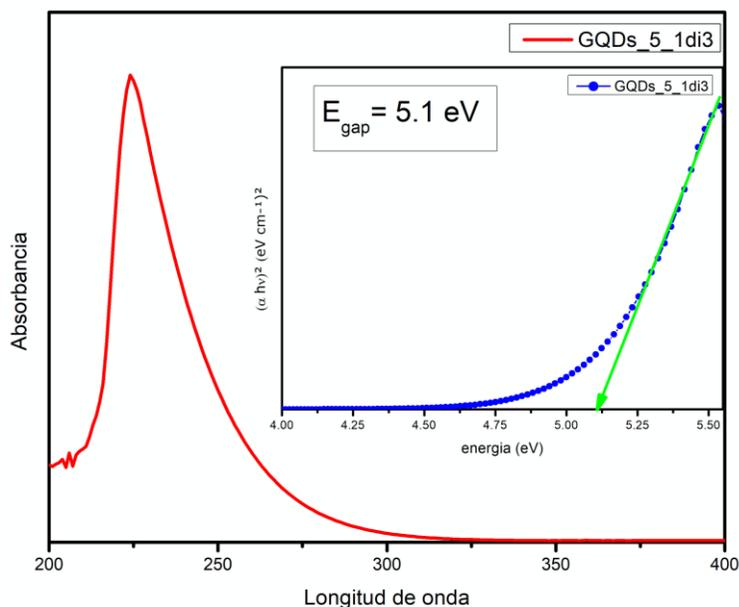
Se considero la opción de esta forma de obtener el band-gap para así tener muchos más resultados con diferentes opciones y poder compararlos, se observó que la verdad no cambia mucho, los valores obtenidos cambian en cuanto a decimas y esto quiere decir que el trabajo tiene buenas referencias y se puede respaldar.

Se tomo uno de los espectros de la figura 54 en este caso el de mayor amplitud y se procedió a realizar el cálculo de la energía band-gap y el resultado fue de 4.23 eV, este valor se puede apreciar en la figura 55.



**Figura 55. Espectro de absorción de los GQDs diluidos y su cálculo de la energía band-gap.**

Después se tomó el espectro más pequeño y mejor definido, teniendo en cuenta que se diluyó fue como dio estas características, también se procedió al cálculo de su energía band-gap y el valor fue de 5.1 eV, estos parámetros se pueden observar en la figura 56. Con estos resultados obtenidos, se pudo seguir comprobando que en efecto si se tiene y se demuestra esa relación del diámetro con su energía, si este es pequeño su energía es más grande y viceversa.

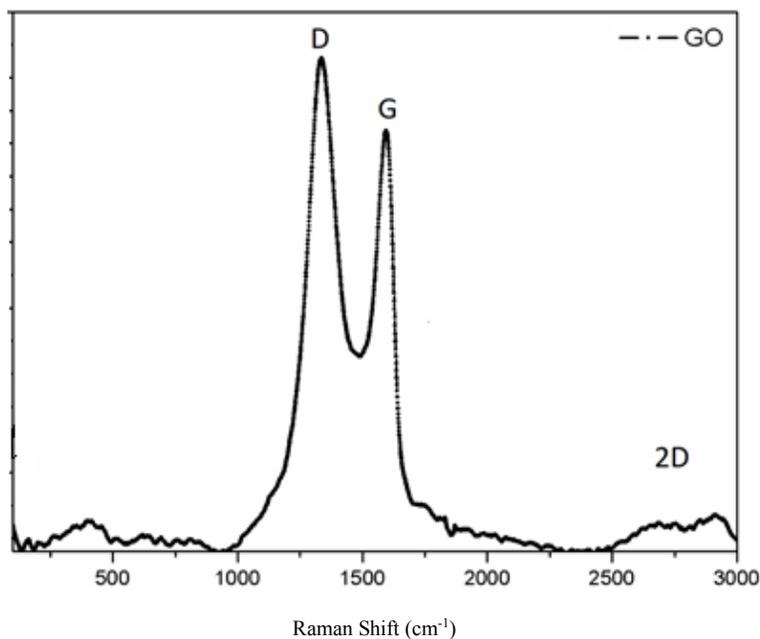


**Figura 56. Espectro de absorcion de los GQDs diluidos y su calculo de la energia band-gap.**

Otra técnica de caracterización empleada fue la espectroscopia Raman primero se analizó el material grafito puro como una referencia para poder diferenciarlo del material oxido de grafeno por lo regular presentan bandas activas muy comunes y gracias a estos dos materiales es posible la comparación para encontrar diferencias en las estructuras al presentar diferentes grupos químicos u orgánicos (figuras 57 y 58). Son materiales que en general presentan una serie de bandas características en el rango de 800 a 3200  $\text{cm}^{-1}$ . El presente análisis se centra en las bandas G, D Y 2D.

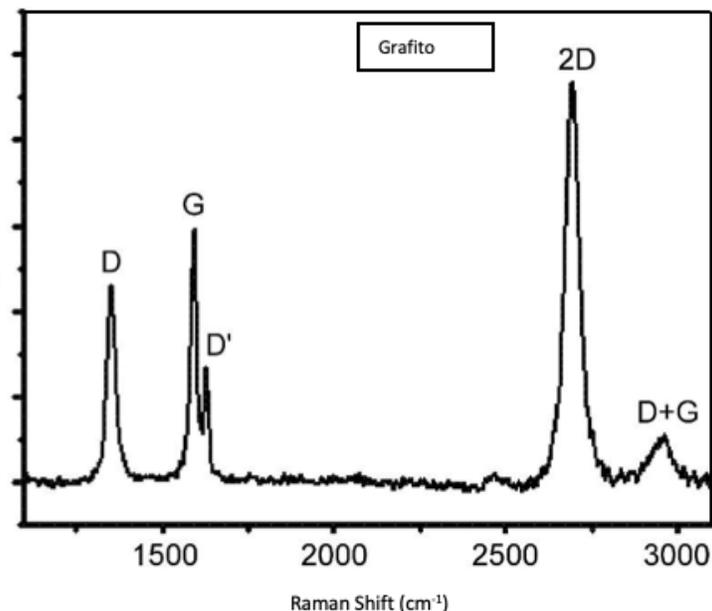
En la figura 56 se puede apreciar las bandas características del GO, donde a 1580  $\text{cm}^{-1}$  aparece la denominada banda G, relacionada con la presencia de dominios  $\text{sp}^2$  y a 1350  $\text{cm}^{-1}$  aparece la banda D, la cual está asociada al grado de distorsión o desorden estructural del sistema. También existe la influencia de impurezas, una banda originada por la presencia de carbonos con hibridación  $\text{sp}^3$  que rompen la simetría cristalina en casos como el tamaño o la vibración de estiramiento de los

enlaces. Se tiene también una pequeña presencia en la banda a 500 nm está es asociada a los grupos oxigenados e incluso a la parte de una estructura  $sp^3$  como antes se mencionó una clase de malformación de tendencia a un enrollamiento más típica en nanotubos de carbono.



**Figura 57. Espectro Raman del OG.**

Por parte del grafito el espectro Raman que se muestra en la figura 58 la banda G es mayor en intensidad esto es porque el material es más puro en materia de carbono a diferencia de la banda D, esta banda es más favorecida en el material óxido de grafeno ya que es la confirmación de la presencia de grupos oxigenados, para la parte de la banda 2D en el grafito se puede atribuir a un desorden más grande y más enfocado a que las fuerzas de Van der Waals aún están presentes como tal la estructura es más abultada que tiene más presencia de láminas individuales aglomeradas o intercaladas, a diferencia del óxido de grafeno que muestra una menor intensidad en esa banda (2D) lo cual lo podemos atribuir a una estructura más definida y con menor desorden e incluso una menor formación de pilas de hojas individuales gracias al proceso de síntesis que llevo a romper esas fuerzas de interconexión para obtener hojas individuales con mayor oxigenación y una mejor dispersión.

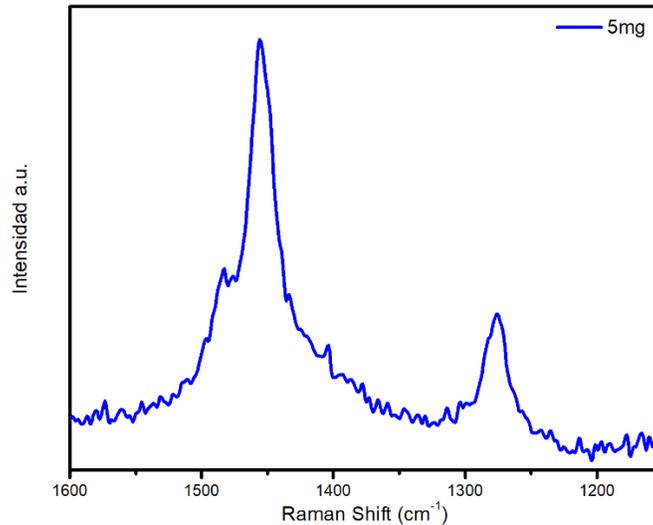


**Figura 58. Espectro Raman del Grafito.**

El origen de la banda D se atribuye normalmente a los movimientos radiales (conocidos como radial breathing modes [78]) de los átomos de carbono en los anillos aromáticos [79], aunque la naturaleza exacta de esta banda es aún motivo de debate [79]. Las posiciones, anchuras e intensidades relativas de estas bandas, y más en particular de las bandas D y G, permiten identificar diferentes características. Uno de los parámetros más empleados en muestras que han perdido la estructura del grafito es la intensidad relativa de la banda D respecto a la G, expresada como el cociente entre sus áreas.

Esta intensidad crece con el desorden estructural en la red grafitica, sirviendo así como indicador del grado de desorden en materiales basados en grafito [79,80]. Sin embargo, llega un punto en el que el cociente disminuye al seguir aumentando el desorden debido a la desaparición de los anillos aromáticos, lo que conlleva la disminución de la intensidad de la banda D [80].

Aunque las reglas de selección Raman prohíben la presencia de la banda D [80,81], la banda 2D siempre se halla presente en los materiales reales. También se aprecia en la posición  $3250\text{ cm}^{-1}$  la banda  $2D'$ , el sobretono de la banda  $D'$  [80,81]. A medida que el grafito se aleja de su estructura ideal, las bandas de segundo orden comienzan a ensancharse y a perder intensidad, superponiéndose unas con otras hasta que resulta imposible su identificación individual.

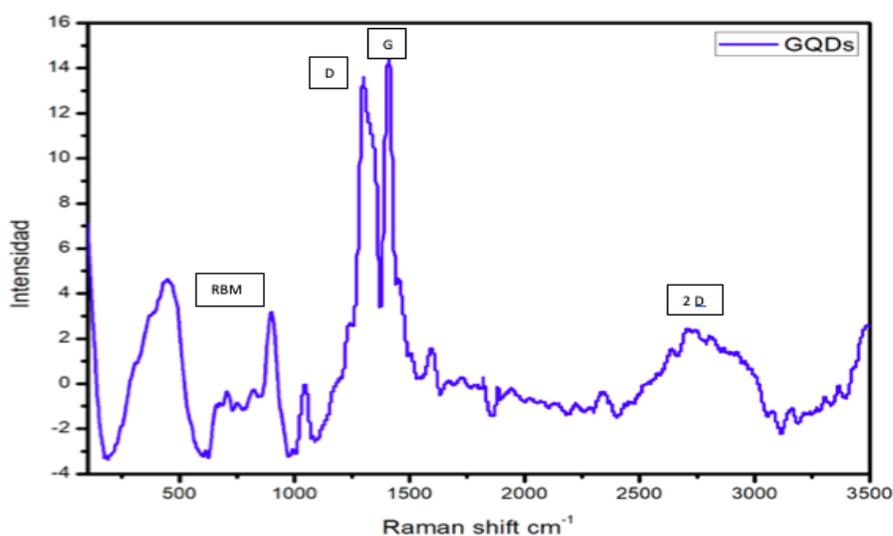


**Figura 59. Espectro Raman de los GQDs, muestran la presencia de las bandas D y G.**

Para la muestra de puntos cuánticos de grafeno, figura 59, se observa que hay dos picos pertenecientes a la banda D a la G ubicados en aproximadamente 1386 y 1500  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente; se puede apreciar también un desplazamiento de la banda D, esto se debe posiblemente a la reducción del diámetro del punto cuántico, ahora se trabajó con un material al cual se le realizó otro proceso para reducir el diámetro de la hoja de GO y por consecuencia se tienen estas modificaciones, se sabe que la banda D es una banda desordenada que surge del primer orden híbrido del carbono, que corresponde al orden híbrido  $\text{sp}^2$ , mientras que la banda G corresponde a un modo vibracional de estiramiento  $\text{E}_{2g}$  observado para los materiales a base de carbono con hibridación  $\text{sp}^2$  [79,80,81] y su posición es sensible a fenómenos de transferencia de carga de posibles dopantes (hacia mayor desplazamiento Raman es el caso para dopantes aceptores y hacia menor desplazamiento Raman es para dopantes dadores).

La banda ancha que surge de la relajación a aproximadamente 2700 y 3300 nm corresponde a la banda 2D, en realidad muchas investigaciones han tratado de definir a qué tipo de modos de vibración son referidas por ejemplo que se trate como la banda de combinación de dos fonones 1083 y 1357  $\text{cm}^{-1}$ , la banda a 2450  $\text{cm}^{-1}$  es un doblete donde cada banda tiene un origen diferente [82,83]. Y se ha encontrado que esta banda corresponde a un sobretono del fonón LO esto es  $2\text{LO}$ , que viene de un proceso doble de resonancia que involucra dos fonones alrededor del punto K en la curva de dispersión de un grafito bidimensional (Shimada et al; 2005). Por otro lado una vez explicado lo anterior de que existen 4 bandas Raman con fuerte resonancia y que son muy características de modos vibratorios para los materiales con átomos de carbono, existe otra banda alrededor de 200 y 300  $\text{cm}^{-1}$  tal y como se pueden observar en la figura 59, la cual es causada por modo de respiración radial RBM, donde los átomos se mueven en fase perpendicular al eje de esta manera se conoce el radio de la estructura, también se determina la

dependencia de las características ópticas transversales, más detallada para los nanotubos de carbono, pero en este caso, es de gran ayuda para definir el tamaño del GQDs. Para mayor claridad la banda que se encuentra entre los 200 y 300  $\text{cm}^{-1}$  podrá ser desplazada hacia menores valores dependiendo del tamaño del punto cuántico, lo cual implica que el diámetro del radio es más grande.



**Figura 60. Espectro Raman de los GQDs, muestran la presencia de las bandas correspondientes D, G y 2D y presencia de bandas extras correspondientes al modo radial de vibración (RBM).**

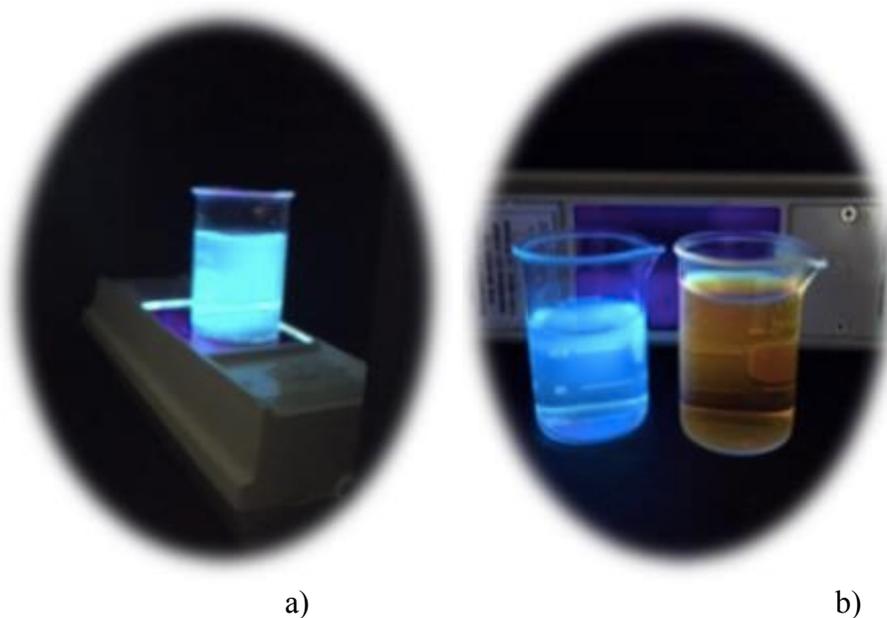
#### **4.2.- Puntos cuánticos sintetizados con diferentes solventes.**

Considerando todo lo mencionado anteriormente, consideramos que la muestra más representativa es aquella donde la cantidad de óxido de grafeno empleada es de 5 mg. Sin embargo, aún es necesario comprobar el efecto que tiene el solvente utilizado durante la síntesis hidrotérmica.

Como ya se mencionó se realizaron 4 muestras en las cuales variamos el solvente por peróxido de hidrógeno, agua destilada, hidróxido de amonio y una combinación de peróxido de hidrógeno e hidróxido de amonio. Estas muestras también fueron filtradas y destiladas para poder ser manipuladas con facilidad.

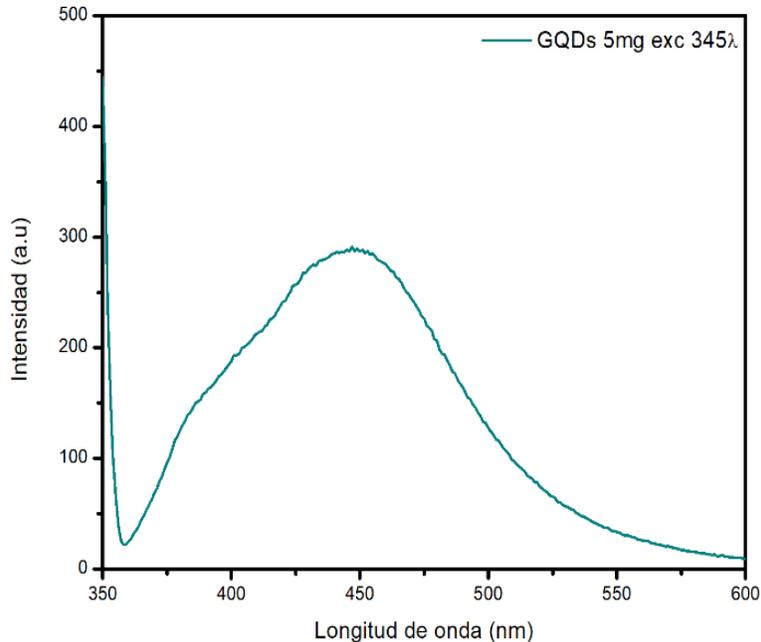
Como parte inicial de este análisis observamos que de manera cualitativa al irradiar las muestras con luz UV el color luminiscente es diferente, como se muestra en la Figura 61. En las muestras que contienen peróxido de hidrógeno o agua destilada el color permanece “azulado” imagen **b)**, mientras que por otra parte en las muestras que contienen hidróxido de amonio el color se torna “verdoso” imagen **a)**, y por

último en la muestra con peróxido de hidrógeno e hidróxido de amonio el color es “rojizo” imagen **b)** del lado derecho.



**Figuras 61. Emisión luminiscente de puntos cuánticos utilizando peróxido de hidrogeno y una combinación de peróxido de hidrogeno e hidróxido de amonio.**

Al realizar las mediciones de fotoluminiscencia no se observó un cambio significativo en el espectro de emisión al ser irradiadas las muestras por una longitud de onda de 325 nm. Para poder corroborar si existía algún cambio en el espectro de emisión realizamos una medición cambiando la longitud de excitación a 345 nm, se elige esta longitud de onda muy cercana a la anterior con la finalidad que la variación de esta longitud de onda no modifique significativamente la medición previa y de esta manera encontrar si hay alguna influencia de los materiales empleados como solvente. En la Figura 62, mostramos el espectro de emisión de la muestra que contiene peróxido de hidrógeno como solvente (las que también contienen  $H_2O_2$ , presentan algo similar). Podemos apreciar la aparición de un hombro alrededor de 380 nm, además de la emisión muy amplia centrada en 450 nm lo cual puede indicar que existen diferentes tamaños de puntos cuánticos emitiendo en longitudes cercanas y por esta razón el espectro es tan amplio.



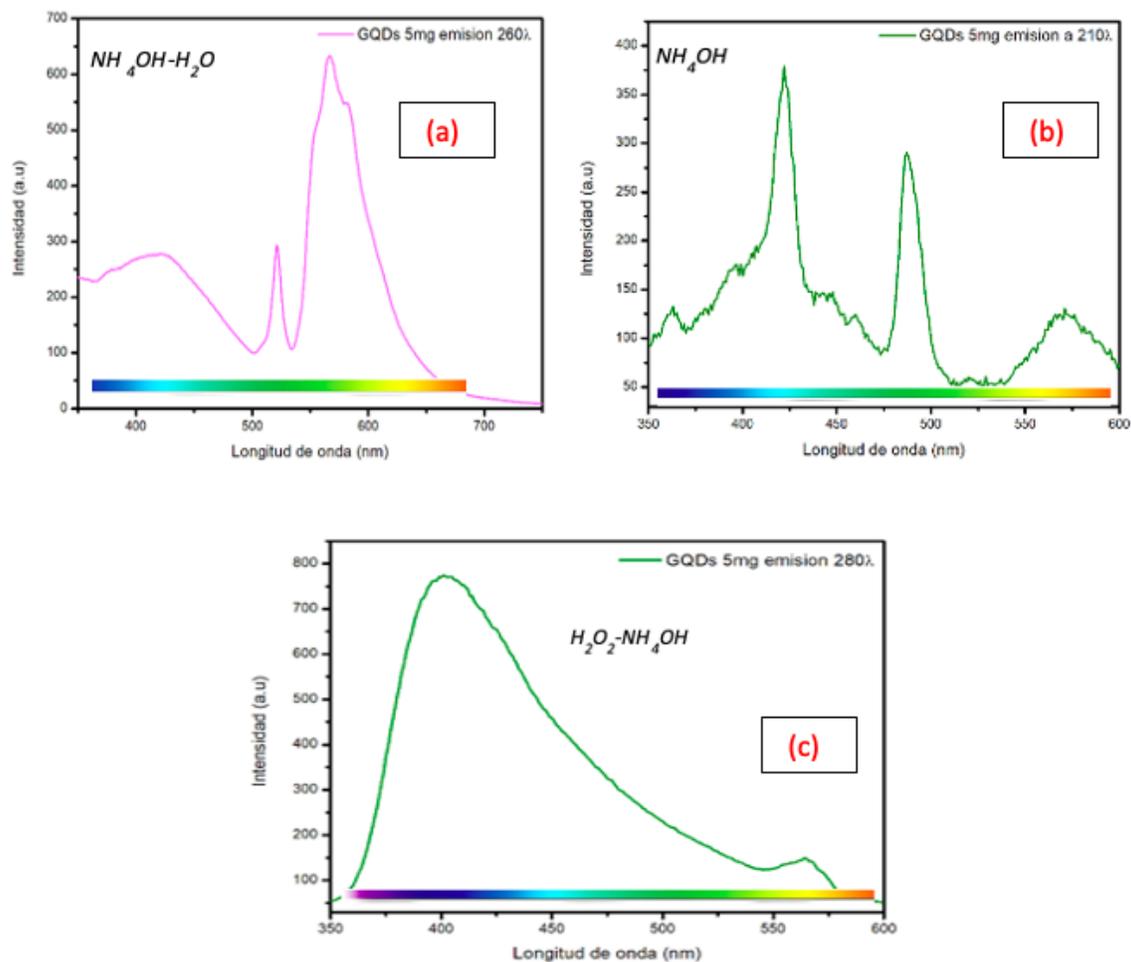
**Figura 62.** mostramos el espectro de emisión de la muestra que contiene peróxido de hidrógeno como solvente

En muchos trabajos se ha reportado que la PL de GQDs también está sujeta a la influencia de grupos funcionales localizados en la superficie, generalmente esos grupos funcionales contienen oxígeno que altera a la emisión de luminiscencia, ya sea con un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda debido al contenido de oxígeno [83] o por un desplazamiento hacia menores longitudes de onda mediante diferentes enfoques de funcionalización de la superficie o el dopaje. Debido a esto se realizó la medición de un espectro de excitación para poder encontrar las longitudes de onda que nos pueden proporcionar la máxima emisión de luz en las muestras.

#### **4.2.1.- ESPECTRO DE EXCITACIÓN DE LAS MUESTRAS CON Y SIN $H_2O_2$ Y $NH_4OH$**

Al realizar las mediciones de luminiscencia con las longitudes de excitación antes mencionadas, comprobamos que todas las muestras emitían un espectro muy parecido al ser excitadas con longitudes de onda de 345 nm y 380 nm como se mostró en la figura 62. Por otro lado, las otras muestras que contenían hidróxido de amonio además de la emisión alrededor de 450 nm, también mostraron otras emisiones, en la Figura 63 se muestran las emisiones de las muestras utilizando diferentes solventes y excitadas en diferentes longitudes de onda (solo se presentan los espectros más destacables). La muestra a), que contenía agua destilada e hidróxido de amonio mostró una emisión intensa alrededor de 600 nm al ser excitada con una longitud de 260 nm, la muestra b), solo tiene hidróxido de amonio y mostró una emisión alrededor de 500 nm y otra alrededor de 550 nm cuando la excitación fue de 210 nm y por último la muestra c), con peróxido de hidrógeno e

hidróxido de amonio mostró una emisión alrededor de 525 nm cuando la excitación fue de 280 nm.



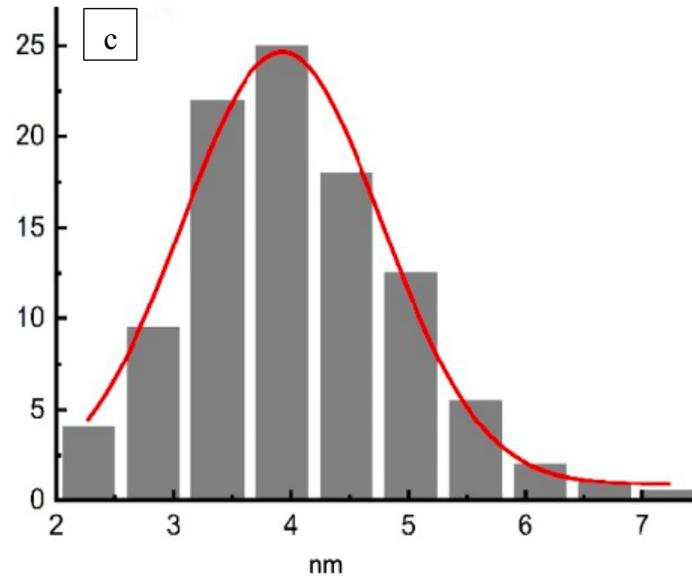
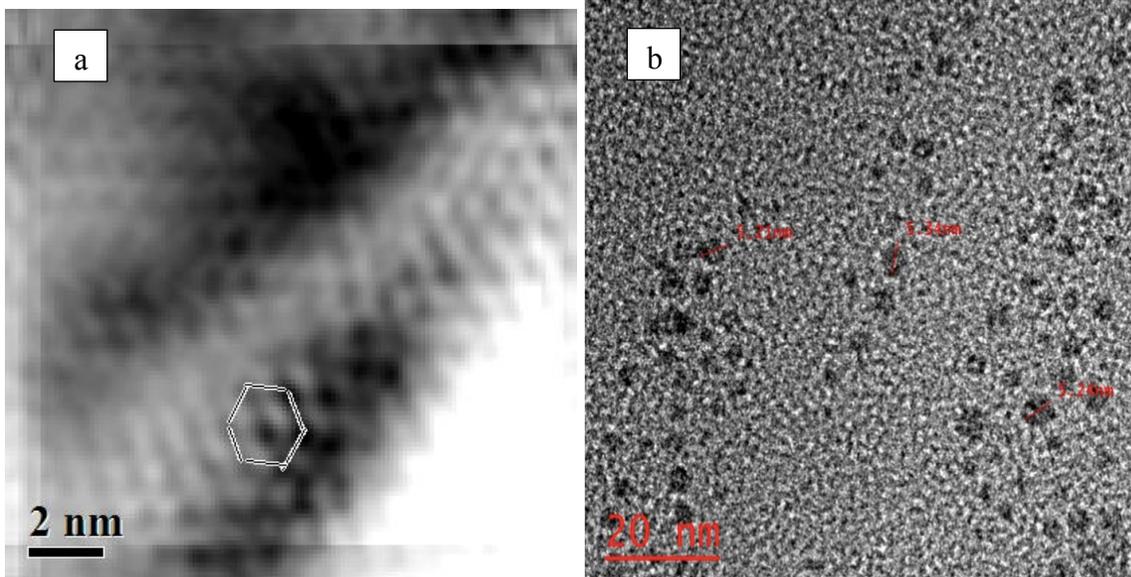
**Figura 63. Espectros de fluorescencia (PL). se observan las distintas longitudes de onda a los cuales fueron excitados los GQDs en solución de (5ml), las variaciones en las longitudes de excitación se realizaron a  $\lambda=210, 260$  y  $280$  nm.**

Tomando lo anterior podemos suponer que las muestras emiten en diferentes longitudes de onda y que en el caso de ser excitadas a 380 nm algunas de ellas son menos intensas y debido a esta razón existe una sobre posición de las emisiones lo que da por resultado que no se puede apreciar con facilidad. Al cambiar las longitudes de onda de excitación, algunos de los grupos funcionales adheridos a los puntos cuánticos pueden transferir la energía absorbida y por esta razón existe una emisión en 450 nm, aunque la excitación sea en diferentes longitudes de onda.

### ***4.3.- Síntesis de puntos cuánticos de óxido de grafeno con nanopartículas de óxido de gadolinio.***

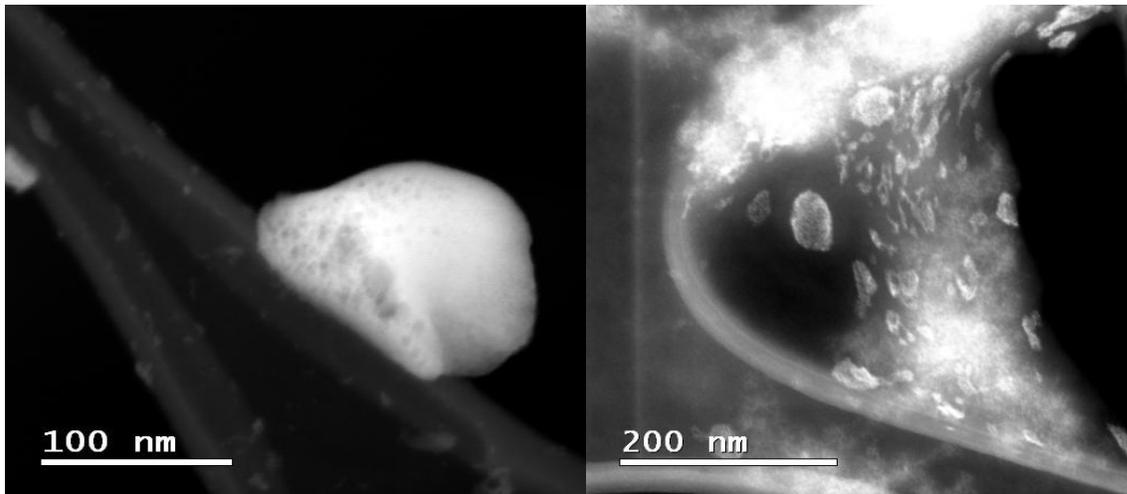
Un objetivo que se planteó es la mejora en la emisión de PL de los puntos cuánticos de grafeno ya que por un lado se puede mejorar la intensidad en la emisión junto con el tiempo que pueden emitir luz después de que se retira la fuente de excitación. Lo anterior se puede conseguir mediante el empleo de una matriz host la cual también absorba la radiación incidente y después la transfiera a los puntos cuánticos para incrementar el número de electrones excitados con la finalidad de generar una mayor emisión. Por esta razón los puntos cuánticos fueron funcionalizados con una matriz de óxido de gadolinio, de igual forma se utilizó la síntesis hidrotérmica. Se realizaron por separado la síntesis de los puntos cuánticos y solo se incorporan durante el proceso de creación de las nanopartículas de óxido de gadolinio como se describió en el Capítulo 3. Durante la creación de las nanopartículas de  $Gd_2O_3$ , el sistema hidrotérmico sirve de guía y ayuda para la unión de las nanopartículas con los GQDs.

Para analizar las muestras resultantes, se colocó una gota de muestra sobre una rejilla de cobre y se dejó secar. La muestra fue analizada mediante una microscopia electrónica de transmisión (TEM), con esta técnica de microscopia se aproxima el tamaño de las muestras obtenidas de aproximadamente 100 nm (mientras que los puntos cuánticos son de aproximadamente 3 nm). En la Figura 64, podemos ver una imagen obtenida por TEM, donde se determinó la morfología y tamaño de los GQDs sintetizados mediante esta técnica. Para el caso de las figuras 65, se puede observar que existen algunas nanopartículas las cuales consideramos son formadas por  $Gd_2O_3$ , pero además en ellas observamos algunos puntos negros los cuales consideramos son los puntos cuánticos de grafeno. Las figuras muestran que los GQDs tienen forma esférica con diámetros muy variados, aunque el promedio que obtenido es de 1-7 nm respectivamente.



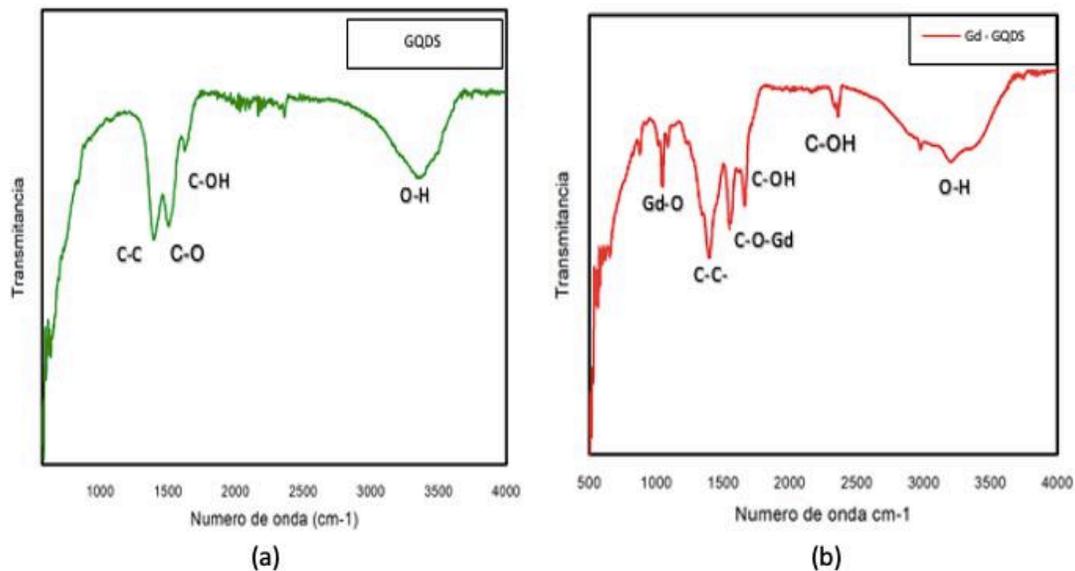
**Figura 64.** (a) Estructura hexagonal sobre los átomos ordenados de la muestra obtenida con un equipo TEM. (b) GQDs dispersados en un área seleccionada. (c) distribución de tamaños de los GQDs.

Los GQD se dispersaron sobre un sustrato de grafito amorfo ultrafino. A mayor escala (ver recuadro. (b)), las GQD aparecen como manchas oscuras distribuidas al azar, el histograma de tamaño indica un diámetro medio de 4 nm con un ancho completo a la mitad del máximo de 7 nm (ver el recuadro. (c)). La resolución atómica se observó solo para unas pocas GQDs, que tenían una orientación adecuada con respecto al plano del sustrato. Un resultado típico se muestra en el recuadro. (a), donde se encontró una estructura hexagonal.



**Figura 65. Morfología de los GQDs –Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las imágenes son distribuciones de tamaño, área seleccionada de difracción de electrones e imágenes TEM.**

En la Figura 65 podemos observar una imagen que nos permite apreciar que las nanopartículas formadas tienen una forma similar a una hojuela y que existen algunos puntos negros colocados sobre la superficie los cuales suponemos corresponden a los puntos cuánticos de grafeno.

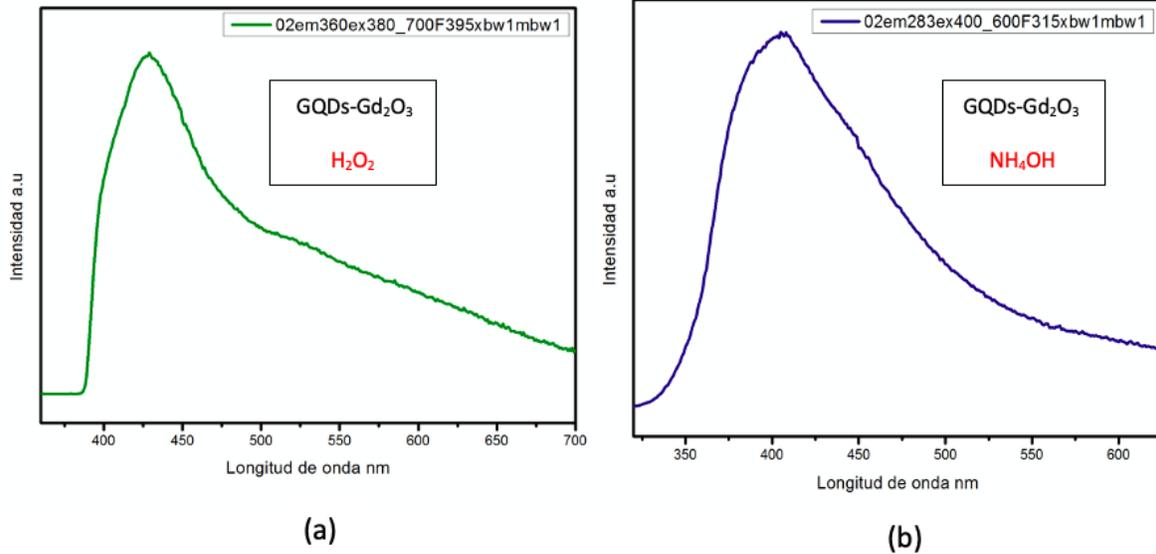


**Figuras 66 (a, b). espectros FTIR de la matriz funcionalizada de los GQDs –Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Y GQDs sin funcionalización.**

La figura 66 (a-b) contienen los espectros FT-IR de los GQDs el espectro de color verde y óxido de gadolinio funcionalizado con los GQDs (GQDs-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) el espectro de color rojo. Para el espectro de color verde que corresponde a los GQDs muestra picos característicos de los materiales gráfenicos o materiales carbonosos, se pueden apreciar picos a 1400 cm<sup>-1</sup> que corresponde al enlace de C-C, otro aproximadamente a 1500 cm<sup>-1</sup> el cual nos indica la presencia de un enlace C-O, por otro lado se encuentra otro a 1600 cm<sup>-1</sup> este nos indica una presencia de C-OH, la mayoría de estos enlaces son de carbono con un grupo funcional, dato característico de una hoja de óxido de grafeno, por último encontramos otro pico a 3500 cm<sup>-1</sup> el cual nos indica la presencia de un enlace de O-H.

El espectro de color rojo el cual corresponde a los GQDs-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra dos picos de absorción: uno a 1300 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la presencia de enlace Gd-O y otro a 1600 cm<sup>-1</sup> que significa la presencia de enlace Gd-O-C en las partículas, por otro lado existen picos presentes en longitudes de onda similares al espectro de los GQDs muestra que a un están presentes estos materiales son más intensos, posiblemente porque están en mayor cantidad, con esto se puede dar una idea de que observando los resultados de TEM las nanopartículas de Gadolinio están rodeadas de GQDs por eso los importantes contrastes de sombras las nanopartículas de color blanco y los puntos negros son los puntos cuánticos rodeando esta nanopartícula.

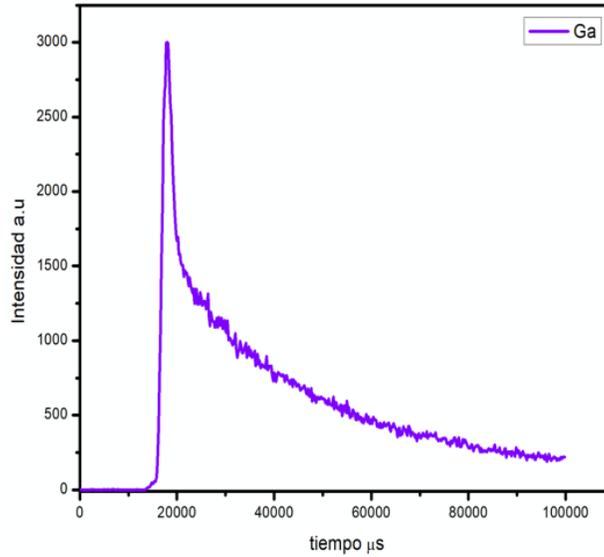
Al realizar mediciones de PL las nanopartículas de óxido de gadolinio presentan una emisión de luminiscencia debido de nueva cuenta al confinamiento cuántico [84]. Esta luminiscencia puede combinarse con la emisión de los puntos cuánticos generando un incremento de la intensidad, en la Figura 67, se muestran los espectros de emisión para nanopartículas de Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> combinadas con puntos cuánticos con el solvente utilizado, peróxido de hidrogeno (línea verde) e hidróxido de amonio (línea azul). Podemos apreciar que en ambos casos el espectro es muy ancho indicando que pueden existir diferentes tamaños de puntos cuánticos contribuyendo en estos espectros. Comparando ambos espectros también se puede apreciar que el de la derecha en la Figura b es un poco más ancho lo cual puede ser debido a la superposición de las emisiones de los puntos cuánticos que emiten en 500 nm.



**Figura 67 (a,b). Espectros de emisión del material  $Gd_2O_3$  funcionalizados con los QDs.**

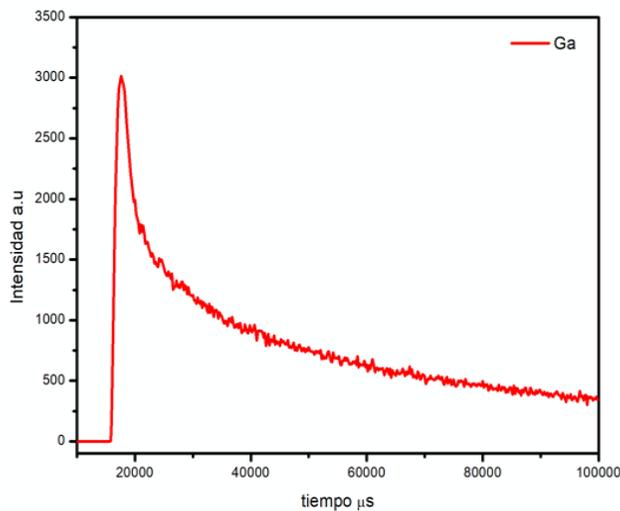
Los espectros de emisión muestran una curva más uniforme y a su vez más ancha, señal de la presencia de distintos tamaños de QDs con una posible transferencia de energía de las nanopartículas de óxido de gadolinio, que de ser de esta manera funcionarían como una matriz anfitriona o red huésped (algunas otras reportadas son óxido, silicato, fosfato entre otros [85,86]) que contiene un ion activador responsable del proceso luminiscente, en este caso el punto cuántico, brindando un incremento en la intensidad de los QDs y una mejora en la absorción del espectro de energía solar, tal y como se puede observar en los espectros de emisión.

De manera general se conoce que el  $Gd_2O_3$  es una buena red para retener energía [85,86], de tal manera que al ser irradiada por alguna longitud de onda la energía transmitida puede permanecer en la red durante algunos milisegundos antes de relajarse de nueva cuenta [86]. Para poder comprobar el efecto producido por este fenómeno en las muestras de puntos cuánticos se realizaron mediciones del tiempo de vida medio. Los valores obtenidos para las dos muestras son de 4  $\mu s$  y 6  $\mu s$ , considerando la muestra con peróxido de hidrogeno e hidróxido de amonio, respectivamente. Los resultados de las mediciones se muestran en la Figura 68 y 65, en ambas muestras podemos observar que el tiempo que permanece la muestra emitiendo luz al quitar la excitación es mayor que el reportado en mediciones de puntos cuánticos sin utilizar alguna matriz como host [87,88]. Lo anterior se puede inferir en las figuras siguientes ya que la caída de la intensidad en ambas graficas es muy suave y tiene una duración de algunos cuantos  $\mu s$ .



**Figura 68. Espectros de tiempo de vida media. GQDs funcionalizados**

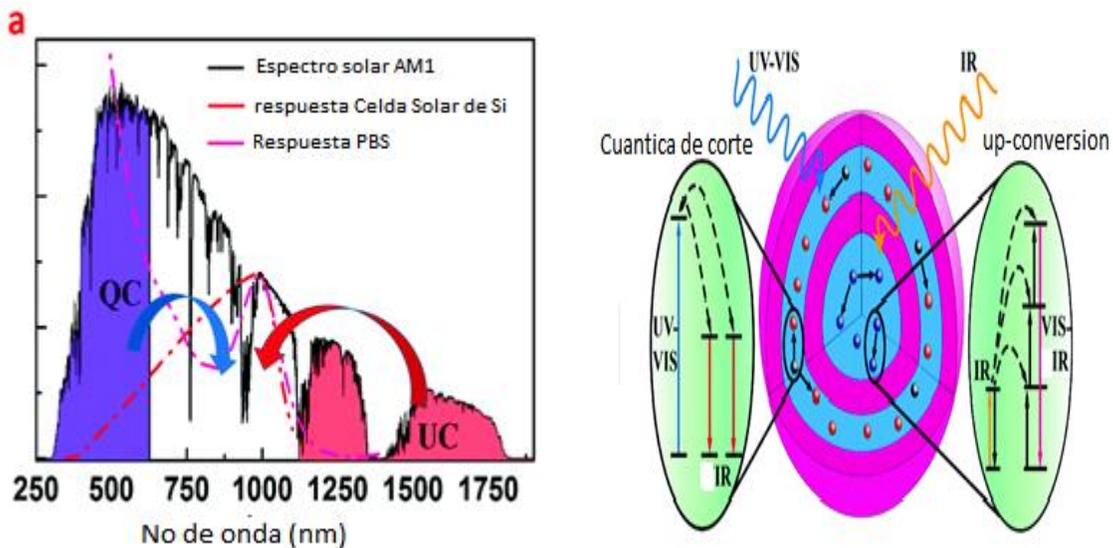
La figura 68 muestra un espectro de tiempo de vida media de los GQDs trabajados con peróxido de hidrogeno y funcionalizados con gadolinio como antes se mencionó, se utilizó la técnica de recuento de fotones individuales correlacionada en el tiempo con ajuste mediante función exponencial triple a una excitación de 375 nm, el tiempo de vida observado de estos GQDs es de 4  $\mu$ s; mientras que en la figura 69 se muestra el espectro de los GQDs trabajados con hidróxido de amonio y funcionalizados con gadolinio, se realizó el mismo proceso para calcular su tiempo de vida media y se obtuvo un resultado de 6  $\mu$ s.



**Figura 69. Espectros de tiempo de vida media. GQDs funcionalizados.**

El incremento del tiempo de vida medio de la intensidad de luminiscencia en las muestras se puede explicar porque la matriz almacena la energía y es transmitida a los puntos cuánticos generando un mayor número de excitones que al recombinarse generan una mayor emisión de luz y con periodos de duración más grandes, aunque se retire la fuente de excitación.

Además, en los puntos cuánticos existe un proceso conocido como conversión ascendente de energía (up-conversión en inglés), el cual ocurre con la absorción secuencial de dos o más fotones de baja energía, para una posterior emisión de luz a una longitud de mayor energía. Un ejemplo es la conversión de luz infrarroja a luz visible. Los materiales mediante los cuales puede tener lugar la conversión ascendente a menudo contienen iones del bloque d o elementos del bloque f [88].



**Figura 70. Representación del proceso ascendente de fotones. (a) Cambio de longitud de onda, actividad característica en pruebas de células fotovoltaicas, (b) proceso de energía ascendente del fotón. [87,88]**

#### **4.4.- Cálculos mediante la teoría de los funcionales de la densidad.**

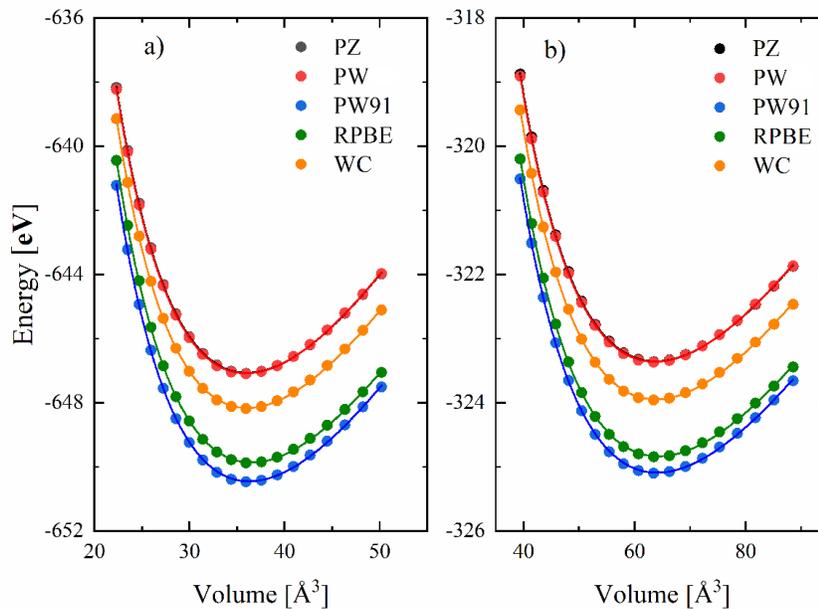
Una forma de poder interpretar algunos de los procesos que tienen lugar en los puntos cuánticos es mediante el estudio teórico de las propiedades. Esto lo podemos conseguir mediante el empleo de la teoría de los funcionales de la densidad, como ya fue descrito previamente.

Como punto de partida consideramos al grafito y al grafeno. Con los modelos creados procedimos a realizar un cálculo del parámetro de red correspondiente al mínimo valor de energía. Esto se realizó mediante la variación del parámetro de red considerando diferentes valores y calculando a su vez la energía final del sistema.

Con los datos obtenidos realizamos un ajuste mediante la ecuación de estado de Murnaghan, la cual se define de la siguiente manera:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ B'_0 \left( 1 - \frac{V_0}{V} \right) + \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (13)$$

donde  $E_0$  es la energía final del sistema,  $B_0$  y  $B'_0$ , corresponden a los módulos de volumen y la derivada del módulo de volumen  $V$  y  $V_0$  son volumen y volumen de equilibrio, respectivamente.



**Figura 71. Curvas de energía versus volumen para a) grafito y b) grafeno. Los círculos representan los valores calculados con el uso de los funcionales PZ (negro), PW92 (rojo), PW91 (azul), RPBE (verde) y WC (naranja), las líneas son el ajuste resultante por la ecuación de estado de Murnaghan [89]**

En la Tabla 2, presentamos los valores del parámetro de red, el volumen, los módulos de volumen y la derivada del módulo de volumen obtenidos por el ajuste de Murnaghan. Como pudimos ver, los valores obtenidos concuerdan con los datos experimentales de 2.460  $\text{\AA}$  y 6.704  $\text{\AA}$  de grafito [90,91]. A continuación, se describe cada funcional utilizado para los cálculos, así como también sus autores.

- CA (equivalente a PZ): (Spin) aproximación de densidad local (LDA / LSD). Cálculo cuántico de Monte Carlo del gas de electrones homogéneos por D. M. Ceperley y B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45 566 (1980), parametrizado por J. P. Perdew y A. Zunger, Phys. Rev B 23, 5075 (1981).

- PW92: LDA / LSD, según lo parametrizado por J. P. Perdew e Y. Wang, Phys. Rev B, 45, 13244 (1992).
- PW91: Aproximación de gradientes generalizados (GGA) de Perdew y Wang. Ref P&W, J. Chem. Phys., 100, 1290 (1994).
- RPBE: GGA-PBE modificado funcional de B. Hammer, L. B. Hansen y J. K. Norskov Phys. Rev. B 59, 7413 (1999).
- WC: GGA-PBE funcional modificado de Z. Wu y R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).

Los errores relativos para PZ, PW92, PW91, RPBE y WC fueron 0.48%, 0.44%, 0.69%, 0.89% y 0.48% en el caso de grafito y 0.57%, 0.52%, 0.85%, 0.69% y 0.57 en el caso de grafeno, respectivamente. Encontramos que en todos los casos el funcional empleado podría aproximarse a la red con un error por debajo del 1%, sin embargo, la mayor diferencia se obtuvo con PW91 en el caso del grafeno. Además, los valores obtenidos para B<sub>0</sub> y B'<sub>0</sub>, están muy cerca de los datos informados previamente por Itoh y Kheyri [90-93].

a) Grafito

Funcional	Volumen [Å <sup>3</sup> ]	a [Å]	c [Å]	B [GPa]	B' <sub>0</sub>	E [eV]
PZ	36.035	2.472	6.809	278.598	3.052	-647.068
PW	35.977	2.471	6.806	279.263	3.060	-647.082
PW91	36.276	2.477	6.824	276.133	3.093	-650.450
RPBE	36.515	2.482	6.849	272.249	3.076	-649.865
WC	36.071	2.472	6.812	278.850	3.086	-648.165

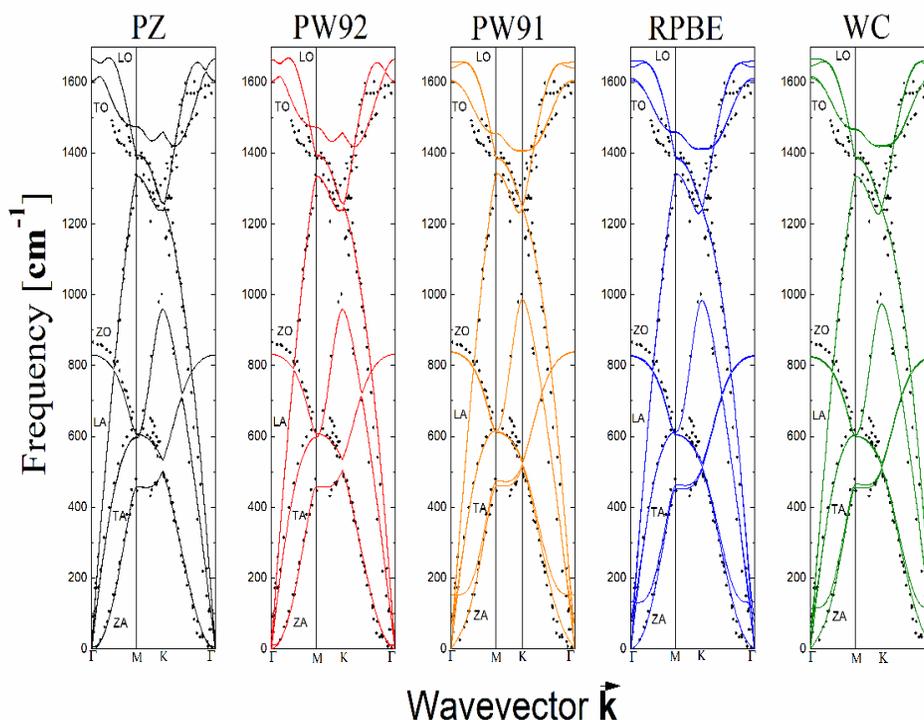
b) Grafeno

Funcional	Volumen [Å <sup>3</sup> ]	a [Å]	c [Å]	B [GPa]	B' <sub>0</sub>	E [eV]
PZ	63.807	2.474	12.030	77.403	3.083	-323.354
PW	63.705	2.473	12.024	77.414	3.088	-323.361
PW91	64.297	2.481	12.061	76.165	3.124	-324.836
RPBE	64.038	2.477	12.045	76.809	3.133	-325.090
WC	63.807	2.474	12.030	78.298	3.108	-323.967

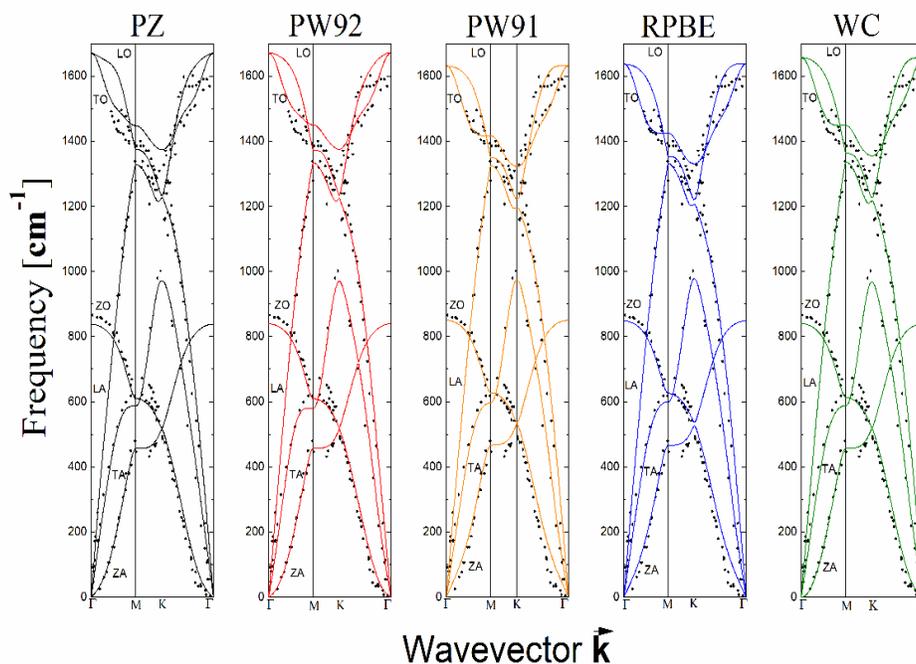
**Tabla 4** Valores del parámetro de red, el volumen, los módulos de volumen y el derivado de módulo de volumen obtenidos por el ajuste de Murnaghan. a) grafito y b) grafeno.

También se calculó la relación de dispersión de fonones de grafito y grafeno, los resultados se muestran en la Figura 68 y Figura 69, respectivamente. Como pudimos ver, las relaciones de dispersión de grafeno y grafeno-fonón son muy similares independientemente del funcional que se utilizó, esta similitud podría explicarse debido al hecho de que la fuerza de interacción entre cada capa de grafito

es muy débil en comparación con la fuerte unión covalente de fuerzas entre los átomos de C que conforman la capa, lo que implica que los átomos de C en cada capa de grafito tienen una mayor contribución a la relación de dispersión de fonones que las interacciones de capa a capa de los átomos de C. En la Figura 72 y la Figura 73, encontramos las tres ramas típicas acústicas (A) y tres ópticas (O) que se han asociado con los modos longitudinal (L), transversal (T) y fuera del plano (Z), en ambos casos, como resultado de la comparación con datos experimentales [94,95], pudimos ver que nuestras relaciones calculadas de dispersión de fonones para el caso de los funcionales LDA podrían reproducir los datos experimentales para grafito y grafeno. Sin embargo, en los funcionales GGA hay una rama alrededor del punto Gamma a frecuencias  $<500\text{ cm}^{-1}$  que apareció en la dispersión fonónica de grafito, pero desaparece en el grafeno, probablemente por la reducción de la interacción entre capas. Además, la comparación de la relación de dispersión del grafeno revela que los funcionales LDA reproducen con más precisión los modos ZA, LA y TA que los funcionales GGA, especialmente, en el caso de frecuencias más bajas. Sin embargo, demostramos que esta metodología tiene una buena precisión en los cálculos de frecuencias vibratorias para el grafeno.



**Figura 72. Relación de dispersión de fonones calculada para grafito con el uso de LDA y GGA funcionales y datos experimentales [94,95].**



**Figura 73. Relación de dispersión de fonones calculada para grafeno con el uso de LDA y GGA funcionales y datos experimentales [94,95]**

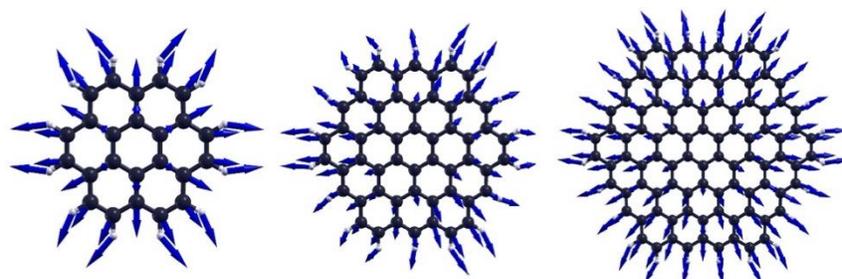
La banda prohibida de energía para GQD1, GQD2 y GQD3 se muestran en la Tabla 3. Los valores de la energía de banda prohibida que utilizan diferentes funciones están muy cerca con una ligera variación de alrededor de 0.01 eV. La brecha de la banda de energía disminuye con el incremento del diámetro en los GQD con la tendencia a converger al valor de 0 eV de grafeno. Li Y. et al [96] informaron resultados similares, donde el intervalo de banda para cada GQD fue de 2.90, 1.92 y 1.36 eV.

Funcional	GQD1 (eV)	GQD2 (eV)	GQD3 (eV)
PZ	2.833	1.873	1.326
PW	2.834	1.875	1.328
PW91	2.842	1.861	1.325
RPBE	2.831	1.860	1.324
WC	2.842	1.876	1.330

**Tabla 5. Valores de la brecha de banda de energía de GQD calculados mediante el uso de diferentes funcionales. Las unidades son eV.**

#### 4.4.1-Propiedades vibracionales de puntos cuánticos de grafeno

Finalmente, calculamos los modos vibracionales de los GQD. El RBM para GQD1, GQD2 y GQD3 se presentan en la Figura 74. Además, podríamos ver el movimiento perpendicular a la sección transversal de la mayoría de los átomos en los tres GQD.



**Figura 74.** Representación esquemática del movimiento de los átomos en el RBM para cada GQD. Empleamos el software XcrySDen[97,98] para indicar las fuerzas que interactúan en cada átomo.

Los valores calculados para  $\omega_{\text{RBM}}$  (modo radial de vibración) en cada GQD se muestran en la Tabla 4. Encontramos que el  $\omega_{\text{RBM}}$  que utiliza los funcionales LDA son prácticamente los mismos con una variación de solo  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Los funcionales GGA producen un valor disperso en  $\omega_{\text{RBM}}$  con variaciones de hasta  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, el WC funcional reproduce la dispersión de fonones con una precisión similar a la PZ o PW92, por lo que los valores resultantes están más cerca. En el caso del PW91 funcional, no pudimos encontrar el  $\omega_{\text{RBM}}$  para el GQD1. Suponemos que el  $\omega_{\text{RBM}}$  para GQD1 no se pudo determinar a pesar del hecho de que el número de átomos es pequeño y, como vemos en la Figura 69, el funcional PW91 tiene una diferencia mayor en la rama ZA que los otros funcionales, lo que produce una precisión menor en los modos vibratorios calculados.

Frecuencia funcional de RBM [ $\text{cm}^{-1}$ ]			
	GQD1	GQD2	GQD3
PZ	484	327	263
PW92	484	328	264
PW91	-----	351	296
RPBE	518	361	312
WC	508	347	294

**Tabla 6.** Frecuencia funcional (RBM)

La dependencia de  $\omega_{RBM}$  con el tamaño del diámetro podría representarse mediante una inversa al radio. Empleamos la misma ecuación que describe los modos  $\omega_{RBM}$  en nanocables debido a las similitudes en la sección transversal entre nuestros GQD y los nanocables como se informó previamente por Bourgeois, E. et al [97,98]. La ecuación tiene la forma:

$$\omega_{RBM} = \frac{1}{Ad + B} \quad (14)$$

Donde  $d$  es el diámetro del GQD,  $A$  y  $B$  son parámetros de ajuste. La Figura 75 representa el  $\omega_{RBM}$  (círculos) y el ajuste (líneas). Además, reducimos el diámetro del GQD1 hasta obtener una molécula de benceno en la que el RBM es bien conocido y observado a  $992 \text{ cm}^{-1}$  [97,98]. Para comparar con el valor experimental, realizamos los cálculos de la RBM para la molécula de benceno, los valores resultantes para  $\omega_{RBM}$  fueron  $1009 \text{ cm}^{-1}$  (PZ),  $1010 \text{ cm}^{-1}$  (PW92),  $1014 \text{ cm}^{-1}$  (RPBE) y  $1019 \text{ cm}^{-1}$  (WC). No pudimos encontrar el  $\omega_{RBM}$  para el PW91 funcional y al comparar los valores de frecuencia, confirmamos que los funcionales LDA tienen una mejor precisión que los funcionales GGA.

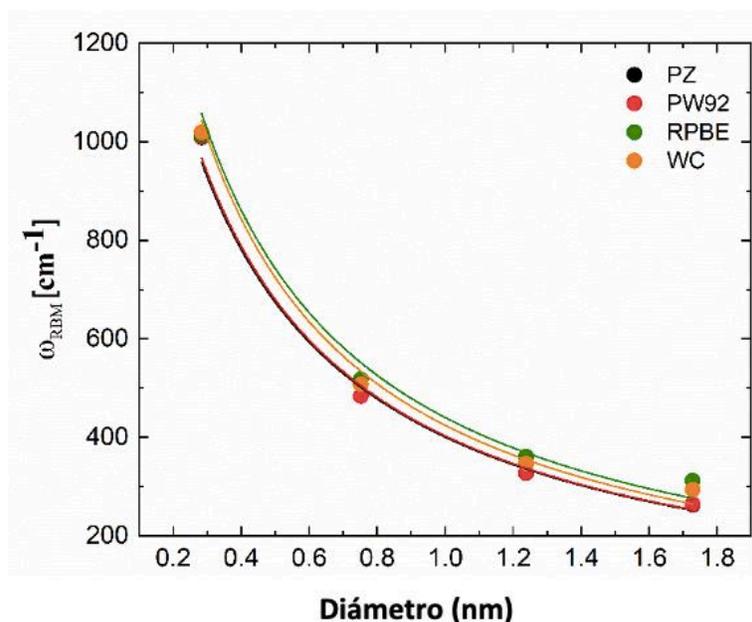


Figura 75.  $\omega_{RBM}$  en función del diámetro de GQD.

La Tabla 5 presenta los parámetros de ajuste resultantes para el  $\omega_{\text{RBM}}$ , encontramos que es posible ajustar los valores calculados con buena precisión. Como pudimos ver en la Tabla 5, los valores de los parámetros de ajuste son muy cercanos, sugiere que la tendencia es prácticamente la misma independientemente del funcional. Sin embargo, el valor obtenido para  $\omega_{\text{RBM}}$  en cada GQD es mayor que el obtenido en nanoestructuras 1D. La diferencia entre el  $\omega_{\text{RBM}}$  en GQD y los nanotubos puede estar relacionada con las fuerzas de interacción C-C que hacen que la pared del nanotubo interactúe, por lo que en este caso los GQD no tienen presencia de este tipo de enlace; La libertad de cada átomo de C es mayor, lo que permite el movimiento radial.

Funcional	A [cm/cm]	B [cm]
PZ	2.03X10-3	4.68X10-4
PW92	2.02X10-3	4.60X10-4
RPBE	1.85X10-3	4.20X10-4
WC	1.95X10-3	4.05X10-4

**Tabla 7 Valores de los parámetros de ajuste de  $\omega_{\text{RBM}}$  en GQDs.**

## CAPÍTULO V CONCLUSIONES

1. Se logró la síntesis y caracterización del material oxido de grafeno.
2. Se sintetizaron GQDs por el método de síntesis Hidrotermal.
3. Se estableció una ruta para sintetizar GQDs mediante la variación de la cantidad de óxido de grafeno utilizado durante el proceso hidrotérmico (0.0075, 0.005, 0.0025 y 0.001 gr). Esto se verifico con el incremento de la intensidad del pico de fotoluminiscencia para las diferentes muestras.
4. Se estableció un proceso para sintetizar GQDs que puedan tener diferentes emisiones, lo cual se consiguió mediante la variación del solvente utilizado durante la síntesis. El resultado fue comprobado por las caracterizaciones de las muestras, indicando que los puntos cuánticos obtenidos emiten en una longitud de onda de aproximadamente de 420 nm y 550 nm.
5. De acuerdo a la espectroscopia Raman se logró visualizar las bandas características de los materiales basados en grafeno y a su vez un punto a favor fue la parte del modo radial de vibración, con esto se logró la publicación de un artículo de investigación utilizando un modelo matemático computacional mediante la técnica DFT.
6. Una vez logrado los resultados de fluorescencia en longitudes de onda a 550 nm se buscó y se logró la funcionalización con la matriz de gadolinio, obteniendo así una mejora en la intensidad de los espectros luminiscentes, con estos resultados se busca la publicación de otro artículo de investigación donde se puede apreciar un material sumamente valioso para luminiscencia blanca y también un material el cual logra un aprovechamiento de energías menores en cuanto al espectro de luz solar como lo es las energías infrarrojas, aprovechando esto se puede realizar la técnica UP-conversión y transformar esta energía a energía eléctrica.

## *Perspectivas*

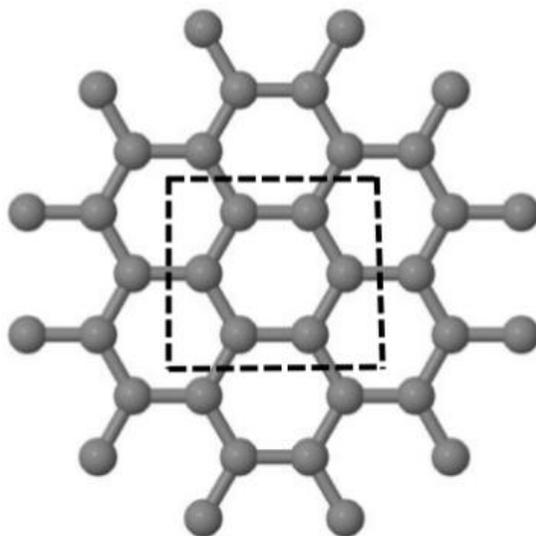
- Debido a los resultados obtenidos se podrían utilizar puntos cuánticos de grafeno con matrices de gadolinio en la conversión de energía solar.
- Además, gracias al proceso de upconversión existe la posibilidad que se aproveche la energía infrarroja. Esto es por la transferencia de energía que puede producir la matriz de  $Gd_2O_3$  con los GQDs.
- Esta idea surge porque ya se sabe o se tiene algunos resultados que la matriz de gadolinio transfiere energía hacia otros elementos como Er o Eu y en este caso podría ser para los GQDs.
- Con esto también se puede tener la posibilidad de publicar artículos científicos ya que se tiene nuevos resultados trabajando con GQDs y paneles solares.

## CAPITULO VI ANEXOS

### *Anexo Construcción del modelo de puntos cuánticos de grafeno.*

Una forma para crear los modelos de los puntos cuánticos se describió anteriormente en el Capítulo 2, en este método partíamos de la creación de una lámina de grafeno para posteriormente eliminar algunos átomos hasta formar nuestro modelo. Una forma alternativa para la creación de estos modelos se describe a continuación.

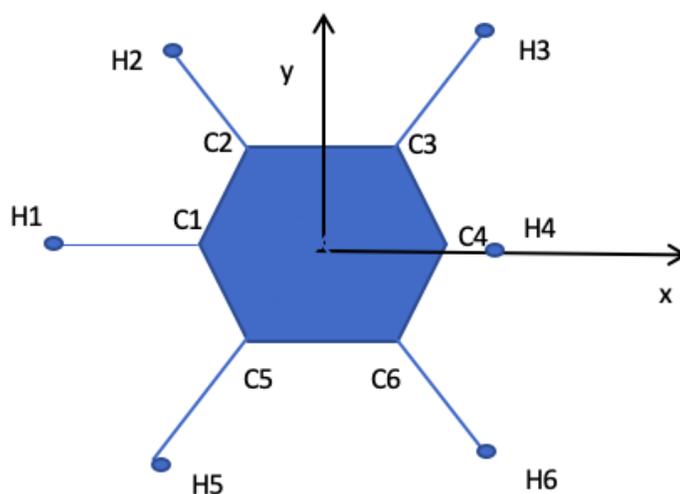
Consideremos una lámina de grafeno de la cual seleccionamos un anillo de átomos de carbono como se muestra en la Figura 1 (sección marcada con la línea punteada). Conocemos que el valor del enlace  $C - C = 1.516 \text{ \AA}$ , además todos los enlaces por los que cruza la línea punteada quedarán sueltos para evitar esta acción es necesario colocar algunos átomos de H, provocando que el valor del enlace tome un valor de  $H - C = 1.08 \text{ \AA}$ .



*Figura A1.- Representación esquemática de la metodología para la creación de puntos cuánticos de grafeno.*

Nos quedaremos con una estructura de benceno representada en la Figura A2, en los vértices del hexágono ubicaremos 6 átomos de carbono, mientras que los puntos

azules representan átomos de H. En esta sección describiremos como obtener las coordenadas para esa estructura, ya que en los casos de estructuras con más anillos de átomos de carbono el proceso es idéntico per considerando una mayor cantidad de átomos.



**Figura A2.- Representación esquemática del benceno. En los vértices del hexágono ubicaremos 6 átomos de carbono, mientras que los puntos azules representan átomos de H.**

Si colocamos un sistema de coordenadas de referencia, cuyo origen se encuentre en el centro del hexágono, entonces podemos conocer de manera sencilla las posiciones de cada uno de los átomos colocados en los vértices. La distancia que existe entre el centro y los átomos de carbono es de 1.516 Å y lo único que cambia es la dirección en la cual se encuentra cada uno de esos átomos, de acuerdo con el sistema de referencia elegido la variación es en múltiplos de 60°. Los valores de las coordenadas de esos se en listan a continuación:

Átomo	Coordenada en x (Å)	Coordenada en y (Å)
C1	-1.516	0
C2	-0.758	1.313
C3	0.758	1.313
C4	1.516	0
C5	-0.758	-1.313
C6	0.758	-1.313

**Tabla A1.- Coordenadas de los átomos de Carbono que conforman un anillo de los modelos empleados.**

Con estos valores podemos generar el anillo de átomos de C que conforman a la estructura de benceno. Por último, debemos agregar los átomos de H los cuales se deben encontrar a una distancia de 1.08 Å a partir de las coordenadas mostradas en la Tabla 1, los valores de estas coordenadas son:

Átomo	Coordenada en x (Å)	Coordenada en y (Å)
H1	-2.596	0
H2	-1.298	2.248
H3	1.298	2.248
H4	2.596	0
H5	-1.298	-2.248
H6	1.298	-2.248

**Tabla A2.- Coordenadas de los átomos de Carbono que conforman un anillo de los modelos empleados.**

Para la creación de los modelos de GQDs el procedimiento es muy similar con la diferencia que debemos considerar una mayor cantidad de átomos, pero en esencia es la misma metodología.

Dentro del programa SIESTA se deben colocar estos datos ya que son los parámetros más importantes y mínimos necesarios para poder llevar a cabo un cálculo de las diferentes propiedades. Una perspectiva más detallada se puede encontrar en el Capítulo 2 de esta tesis.

## Referencias

- [1] World of Carbon – Interactive Nano-visualisation in Science & Engineering Education (IN-VSEE)». Archivado desde el original el 5 de octubre de 2008. Consultado el 9 de octubre de 2008.
- [2]. I. N. Martín (2011) Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. *ARBOR Ciencia, Pensamiento y Cultura* **187** extra 2011: 115-131.
- [3] Nanomaterials. Edited by: Mohammed Muzibur Rahman. Intech. EUA.2011
- [4]. Prato, M., [60] Fullerene chemistry for materials science applications. *Journal of Materials Chemistry*, 1997. 7(7): p. 1097-1109.
- [5] Ultrananocrystalline Diamond, (Eds: O. A. Shenderova, D. M. Gruen), William Andrew, Norwich, UK 2006.
- [6] L. F. Trueb, *J. Appl. Phys.* 1968, 39, 4707.
- [7] G. Burkhard, H. Tamura, Y. Tanabe, A. B. Sawaoka, K. Yamada, *Appl. Phys. Lett.* 1995, 66, 3131.
- [8] O.A. Shenderova, V.V. Zhirnov, D. W. Brenner, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 2002, 27, 227.
- [9] Pena Benítez, I., V. Rodríguez González, and R. Martínez Orozco, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE GRAFENO.
- [10]. Geim, A.K. and K.S. Novoselov, The rise of graphene. *Nature materials*, 2007. 6(3): p. 183-191.
- [11]. Martín, N., Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. *Arbor*, 2011. 187(Extra\_1): p. 115-131.
- [12]. Geim, A.K., Graphene: status and prospects. *Science*, 2009. 324(5934): p. 1530-1534.
- [13]. Mayorov, A.S., et al., Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature. *Nano letters*, 2011. 11(6): p. 2396-2399.
- [14]. Lee, C., et al., Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008. 321(5887): p. 385-388.
- [15]. Hummers Jr, W.S. and R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1958. 80(6): p. 1339-1339.

- [16]. Nair, R.R., et al., Fluorographene: A Two-Dimensional Counterpart of Teflon. *Small*, 2010. 6(24): p. 2877-2884.
- [17]. Castro Neto, A.H., The carbon new age. *Materials Today*, 2010. 13(3): p. 12-17.
- [18]. González Carmona, J., M. Hernández Vozmediano, and F. Guinea, *Electrónica del grafeno*. 2010.
- [19]. Herráez, A., Las asombrosas estructuras del carbono: fullerenos, grafenos y nanotubos.
- [20]. Martín, N., Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. *Arbor*, 2011. 187(Extra\_1): p. 115-131.
- [21]. Kroto, H.W., et al., C<sub>60</sub>: buckminsterfullerene. *Nature*, 1985. 318(6042): p. 162-163.
- [22]. Bertolini, J.E. Los premios Nobel entre 1996 y 2006. in *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. 2007: Real Sociedad Española de Química.
- [23]. Powell, W., et al., Nomenclature for the C<sub>60</sub>-I<sub>h</sub> and C<sub>70</sub>-D<sub>5h</sub> (6) fullerenes (IUPAC Recommendations 2002). *Pure and applied chemistry*, 2002. 74(4): p. 629-695.
- [24]. Cox, B.J., N. Thamwattana, and J.M. Hill, Mechanics of atoms and fullerenes in single-walled carbon nanotubes. I. Acceptance and suction FIME-UANL Página 51 energies. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Science*, 2007. 463(2078): p. 461-477.
- [25]. Cai, W., et al., Synthesis and solid-state NMR structural characterization of <sup>13</sup>C-labeled graphite oxide. *Science*, 2008. 321(5897): p. 1815-1817.
- [26] S. R. Patel et al, *Phys. Rev. Lett.* 80, 4522 (1997).
- [27] L. P. Kouwenhoven et al, in *Mesoscopic Electron Transport*, edit. by L. L. Sohn, L. P. Kouwenhoven, G. Schön (Kluwer Series E345) p. 105-214 (1997).
- [28] [https://www.academia.edu/9287625/CONFINAMIENTO\\_CUA\\_NTICO\\_1](https://www.academia.edu/9287625/CONFINAMIENTO_CUA_NTICO_1)
- [29] MASI, C.G. Hybrid approach to system design. Estados Unidos. *Revista Control Engineering*. Febrero 2008. P.58.
- [30] Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. March 2014. *Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología* 5(1) DOI:10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167.
- [31] de-Jong, K. P. (2009). *Synthesis of solid catalysts*. Weinheim: Wiley-VCH. Dyson, P. J., y Mingos, D. M. P. (1999). *Gold: Progress in chemistry, biochemistry and technology*. Wiley, Chichester.

- [32] Sergeev, G. B. (2006). *Nanochemistry*. Amsterdam: Elsevier.
- [33] Ershov, G. G. (1997). *Russian Chemical Reviews*, 66, 93-106.
- [34] Zhu, H., Zhang, C., y Yin, Y. (2004). "Rapid synthesis of copper nanoparticles by sodium hypophosphite reduction in ethylene glycol under microwave irradiation". *Journal of Crystal Growth*, 270, 722-728.
- [35] CRESPI. Valentino et al. Top-down vs. Bottom-up methodologies in multi-agent sytem desing. Recelved. 18 May 2007 / Accepted: 14 December 2007 / Published online: 5 January 2008 Springer Science \* Business Media, 2008. P.1
- [36] Gersten, B. «Solvothermal Synthesis of Nanoparticles».
- [37] Byrappa, K; Yoshimura, Masahiro (12 de octubre de 2008). *Handbook of Hydrothermal Technology*. Cambridge University Press.
- [38] Extraido de [www.nrel.gov](http://www.nrel.gov).
- [39] G. Lister, "The drive for energy efficient lidghting," *Optics and Photonics News*, Vol. 15, (1), pp. 20-25 (2004).
- [40] Mako Bessho, Keiichi Shimizu, "Latest trends in LED lighting" *Electronics and Communications in Japan*, Vol. 95, Issue 1, In Press (2012).
- [41] Martín, N., Sobre fullerenos, nanotubos de carbono y grafenos. *Arbor*, 2011. 187(Extra\_1): p. 115-131.
- [42] D. M. Guldi, N. Martín,(eds.) *Carbon Nanotubes and Related Structures. Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications*. 1. Edition - February **2010**.
- [43] Fernández M. *Grafenos preparados por métodos químicos: Características y aplicaciones*. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo (España). 2013.
- [44] Botas C, Pérez-Mas A, Álvarez P, Blanco C, Santamaría R, Granda M, Menéndez, R. *Carbon* 63 (2013) 576–578.
- [45] Stankovich S, Pine R, Chen X, Wu N, Nguyen S, Ruoff R. *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006) 155-158.
- [46]. Elias, D., et al., Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*, 2009. 323(5914): p. 610-613.
- [47]. Loh, K.P., et al., The chemistry of graphene. *Journal of Materials Chemistry*, 2010. 20(12): p. 2277-2289.

- [48] Gao W. Synthesis, Structure, and Characterizations. Graphene Oxide Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications. Ed. Springer International. 2015.
- [49] Zanella, O (2012). «Metodologías para la síntesis de nanopartículas: Controlando forma y tamaño». *Mundo Nano* 5: 69-81.
- [50] Gersten, B. «Solvothermal Synthesis of Nanoparticles».
- [51] Vij D.R. 1998. “Luminescence of solids”. Plenum. Primera edición. New York. Cap.15.
- [52] Waldman, G. 1983. “Introduction to light: The physics of light, vision and color”. Prentice- Hall, Englewood Cliffs, N.J. Capítulo 2.
- [53] Nakasawa, E. 1999. “Absorption and emission of light”. En: S. Shionoya y W. M. Yen. “Phosphors Handbook”. CRC Press, New York. 11-20 p.
- [54] Mochizuki S., S. Minami, F. Fujishiro. 2005. “The reversible UV-laser-light-induced spectral change and origin of the 2.4eV luminescence band in SrTiO<sub>3</sub>”. *Journal of Luminiscence*. 112: 264-270 p.
- [55] Smith E. and Dent G. **2005** “Modern Raman Spectroscopy – A practical approach” John Wiley & Sons England.
- [56] Nakamoto K. **1986**. “**Infrared and Raman Spectra**”, Wiley-Interscience, New York, 4<sup>a</sup>ed.
- [57] Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. **2001** “Principios de análisis instrumental” 5ta Edición Ed. Mc Graw Hill España.
- [58] Willard H. H. **1971**. “Métodos instrumentales de análisis” 4ta edición Editorial Continental, México.
- [59] Landsberg G.R., Mandelstam L., 1928. *Rus. J. Phys. Chem.*, **60**, 335.
- [60] © 2019 Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE) [DOI: 10.1117/1.JNP.13.046011]
- [61] Bergh, J., Löfström, J., Interpolation Spaces. An Introduction. Springer–Verlag, 1976.
- [62] Rudin, W., Real and Complex Analysis. McGraw–Hill, Nueva York, 1987 (tercera edición).
- [63] química cuántica y espectroscopia E. San Fabián 20 enero 2021. Universidad de Alicante.
- [64] I. N. Levine, Química Cúantica (Pearson Educacion, Madrid, 2001).

- [65] J. Bertran, G. Branchadell, M. Moreno, y M. Sodupe, *Química Cúantica: Fundamentos y aplicaciones computacionales* (Ed. Síntesis, Madrid, 2000).
- [66] *A Primer in Density Functional Theory. Lecture Notes in Physics.* C. Fiolhais, F. Noguera, M. Marques. Ed. Springer. 2003.
- [67] *DENSITY FUNCTIONAL THEORY. A Practical Introduction.* DAVID S. SHOLL. Georgia Institute of Technology, JANICE A. STECKEL. National Energy Technology Laboratory. Wiley. 2009.
- [68\*] Density functional theory calculations of the radial breathing mode in graphene quantum dots Miguel Ojeda Martínez,<sup>a,\*</sup> Arturo Nascir Pérez Martínez,<sup>a</sup> Víctor Manuel Rentería Tapia,<sup>a</sup> Jose Luis Cuevas Figueroa,<sup>b</sup> Duncan John Mowbray,<sup>b</sup> and Celso Velásquez Ordoñez<sup>a</sup> <sup>a</sup>Universidad de Guadalajara, Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología CUValles, Ameca, Jalisco, México .
- [68] Maurer, R.J., Freysoldt, C., Reilly, A.M., Brandenburg, J.G., Hofmann, O.T., Björkman, T., Lebègue, S., and Tkatchenko, A.: ‘Advances in density-functional calculations for materials modeling’, *Annual Review of Materials Research*, 2019, 49, pp. 1-30.
- [69]. Hummers Jr, W.S. and R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1958. 80(6): p. 1339-1339.
- [70]. Moser, J., A. Barreiro, and A. Bachtold, Current-induced cleaning of graphene. *Applied Physics Letters*, 2007. 91(16): p. 163513-163513-3.
- [71]. Elias, D., et al., Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane. *Science*, 2009. 323(5914): p. 610-613.
- [72] J.G. Zhu, Y. Zheng and Gary A. Prinz, “Ultrahigh density vertical magnetoresistive random access memory”*J. Appl. Phys.* 87, p.6668 (2000).
- [73] Yimin Guo, P. Wang, M.M. Chen, C. Horng, T. Min, L. Hong, O. Voegeli, R. Tong, P. Chen, S. Le, J. Chen, T. Zhong, L. Yang, G. Liu, Y. Chen, S. Shi, K. Yang and D. Tsang, “MRAM array with coupled soft-adjacent magnetic layer”*J. Appl. Phys.* 97, p.506 (2005).
- [74]. Nair, R., et al., Fine structure constant defines visual transparency of graphene. *Science*, 2008. 320(5881): p. 1308-1308.
- [75] Mei Q, Zhang K, Guan G, Liu B, Wang S, Zhang Z. Highly efficient photoluminescent graphene oxide with tunable surface properties. *Chem Commun* 2010;46(39):7319–21.
- [76] Galande C, Mohite AD, Naumov AV, Gao W, Ci L, Ajayan A, et al. Quasi-molecular fluorescence from graphene oxide. *Sci Rep* 2011; 1:85.

- [77] Chien C-T, Li S-S, Lai W-J, Yeh Y-C, Chen H-A, Chen IS, et al. Tunable photoluminescence from graphene oxide. *Angew Chem Int Ed* 2012;51(27):6662–6.
- [78] Schomacker, K., Delaney, J., and Champion, P.: ‘Measurements of the absolute Raman cross sections of benzene’, *The Journal of chemical physics*, 1986, 85, (8), pp. 4240-4247.
- [79] Ferrari, a. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., ... Geim, a. K. (2006a). Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical Review Letters*.
- [80] Malard, L. M., Pimenta, M. a., Dresselhaus, G., & Dresselhaus, M. S. (2009). Raman spectroscopy in graphene. *Physics Reports*, 473(5-6), 51–87. <http://doi.org/10.1016/j.physrep.2009.02.003>.
- [81] Marquina, J., Power, C., & González, J. (2010). Espectroscopía Raman del grafeno monocapa y el grafito: acoplamiento electrón fonón y efectos no adiabáticos Raman spectroscopy in monolayer graphene and graphite : *Revista Tumbaga*, (5), 183–190.
- [82] Ni, Z., Wang, Y., Yu, T., & Shen, Z. (2008). Raman spectroscopy and imaging of graphene. <http://doi.org/10.1007/s12274-008-8036-1>.
- [83] Nomani, M. W. K., Shishir, R., Qazi, M., Diwan, D., Shields, V. B., Spencer, M. G., ... Koley, G. (2010). Highly sensitive and selective detection of NO<sub>2</sub> using epitaxial graphene on 6H-SiC. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 150(1), 301–307. <http://doi.org/10.1016/j.snb.2010.06.069>.
- [84] L. P. Kouwenhoven et al, in *Mesoscopic Electron Transport*, edit. by L. L. Sohn, L. P. Kouwenhoven, G. Schön (Kluwer Series E345) p. 105-214 (1997).
- [85] Jüstel, T., Nikol, H. & Ronda, C. New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays. *Angewandte Chemie - International Edition* 37, 3084–3103 (1998).
- [86] Donell, B. M. O., Sandoval, J. D. & Paukste, F. Fuentes Luminosas. in *Iluminacion Eficiente* (2002).
- [87] Lenert, A.; et al. (2014). "A nanophotonic solar thermophotovoltaic device". *Nature Nanotechnology*. 9: 126–130. Bibcode:2014NatNa...9..126L. doi:10.1038/nnano.2013.286.
- [88] Boriskina, S.V.; Chen, G. (2014). "Exceeding the solar cell Shockley–Queisser limit via thermal up-conversion of low-energy photons". *Optics Communications*. 314:7178. arXiv:1310.5570 . Bibcode:2014OptCo.314...71B. doi:10.1016/j.optcom.2013.10.042.
- [89] Tyuterev, V., and Vast, N.: ‘Murnaghan’s equation of state for the electronic ground state energy’, *Computational materials science*, 2006, 38, (2), pp. 350-353.
- [90] Itoh, M., Kotani, M., Naito, H., Sunada, T., Kawazoe, Y., and Adschiri, T.: ‘New metallic carbon crystal’, *Physical review letters*, 2009, 102, (5), pp. 055703

- [91] Shai, M., Mosuang, T., and Rammutia, K.: ‘Molecular dynamics simulations of bilayer graphene’.
- [92] Wang, J.-T., Nie, S., Weng, H., Kawazoe, Y., and Chen, C.: ‘Topological nodal-net semimetal in a graphene network structure’, *Physical review letters*, 2018, 120, (2), pp. 026402.
- [93] Kheyri, A., and Nourbakhsh, Z.: ‘First principle calculations of thermodynamic properties of pure graphene sheet and graphene sheets with Si, Ge, Fe, and Co impurities’, *Chinese Physics B*, 2016, 25, (9), pp. 093102.
- [94] Mann, S., Rani, P., Kumar, R., Dubey, G.S., and Jindal, V.: ‘Thermodynamic properties of pure and doped (B, N) graphene’, *RSC Advances*, 2016, 6, (15), pp. 12158-12168.
- [95] Mohr, M., Maultzsch, J., Dobardžić, E., Reich, S., Milošević, I., Damnjanović, M., Bosak, A., Krisch, M., and Thomsen, C.: ‘Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering’, *Physical Review B*, 2007, 76, (3), pp. 035439.
- [96] Li, Y., Shu, H., Wang, S., and Wang, J.: ‘Electronic and optical properties of graphene quantum dots: the role of many-body effects’, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119, (9), pp. 4983-4989.
- [97] Bourgeois, E., Fernández-Serra, M.-V., and Blase, X.: ‘Radial breathing mode in silicon nanowires: An ab initio study’, *Physical Review B*, 2010, 81, (19), pp. 193410.
- [98] Schomacker, K., Delaney, J., and Champion, P.: ‘Measurements of the absolute Raman cross sections of benzene’, *The Journal of chemical physics*, 1986, 85, (8), pp. 4240-4247

# Journal of Nanophotonics

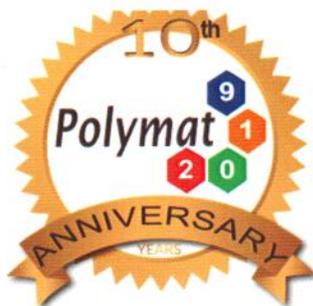
Nanophotonics.SPIEDigitalLibrary.org

## Density functional theory calculations of the radial breathing mode in graphene quantum dots

Miguel Ojeda Martínez  
Arturo Nascir Pérez Martínez  
Víctor Manuel Rentería Tapia  
Jose Luis Cuevas Figueroa  
Duncan John Mowbray  
Celso Velásquez Ordoñez

**SPIE.**

Miguel Ojeda Martínez, Arturo Nascir Pérez Martínez, Víctor Manuel Rentería Tapia, Jose Luis Cuevas Figueroa, Duncan John Mowbray, Celso Velásquez Ordoñez, "Density functional theory calculations of the radial breathing mode in graphene quantum dots," *J. Nanophoton.* **13**(4), 046011 (2019), doi: 10.1117/1.JNP.13.046011.



**We deliver the present  
ATTESTATION to:**

*Arturo Nascir Pérez Martínez, María Luisa Ojeda Martínez,  
Miguel Ojeda Martínez, Víctor Manuel Pretería Tapia, Celso  
Velasquez Ordóñez, Enrique Barrera Calva, Arturo Ayón.*

**For their participation with the  
POSTER  
presentation entitled:**

**“GRAPHENE OXIDE QUANTUM DOTS IN  
THE ENERGY CONVERSION OF A SOLAR  
PHOTOVOLTAIC SYSTEM”**

in the

**International Conference on Polymers and Advanced  
Materials “Polymat-2019” & International Conference on the  
Chemistry of Pincer Compounds  
Huatulco, Mexico. October 20-25, 2019.**

A handwritten signature in black ink, appearing to read "ERNESTO RIVERA GARCIA". Below the signature, the word "POLYMAT" is written in a stylized, blocky font.

**Prof. Ernesto Rivera Garcia  
President of the Organizing Committee**



## Graphene oxide with the addition of different values of Ag nanoparticles

**A. Nascir Pérez, M. Ojeda M., V. M. Renteria T., M. Luisa Ojeda and C. Velasquez O.**  
Universidad de Guadalajara, Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología de CUValles  
Depto., de Ciencias Naturales y Exactas, Carretera Guadalajara-Ameca Km. 45.5, 46600, Ameca, Jal,  
México

E-mail: *nascir\_samad@hotmail.com*

**Abstract.** In this work, the synthesis of graphene oxide (GO) were performed also we incorporate different Ag nanoparticles concentration with the aim to improve the properties of this material due to the assembled of metallic nanoparticles. In our case we choose Ag nanoparticles since that have a good reflectivity of light and the possibility to increment the Raman intensity by effects of the surface plasmon resonance. The synthesis of the GO and the Ag nanoparticles were achieved by the Hummers method and chemical reduction, respectively. Five samples of graphene oxide were obtained, with the addition of different values of Ag nanoparticles in those samples were 0  $\mu\text{L}$ , 5  $\mu\text{L}$ , 10  $\mu\text{L}$ , 15  $\mu\text{L}$  y 50  $\mu\text{L}$ . All samples were characterized by some spectroscopy techniques evaluating the absorption, structure and composition. We found that the Raman intensity increment for the sample of 15  $\mu\text{L}$  of Ag nanoparticles, that effect could be related to the surface plasmon resonance of these nanoparticles.



## Certificado

**BÜCHI Latinoamérica en colaboración con  
Equipar certificar**

**Arturo Nascir Pérez Martínez**

---

Ha atendido el seminario virtual de 4 sesiones con una duración total de 8 horas

### **Rotavapor® Master Academy**

Impartido en el mes de Mayo del año 2020

Contenido del seminario:

- Historia del Rotavapor®
- El concepto de destilación al vacío
- Partes que integran un sistema
- Parámetros de operación
- La termodinámica del equipo
- La regla del  $\Delta 20$
- Instalación del Equipo, video
- Diferentes usos del Rotavapor®
- Accesorios y sensores
- Problemas comunes y soluciones
- Mantenimiento general
- 50 Secretos del Rotavapor®

Ciudad de México Junio, 2020

*Fernando Hilerio*

Fernando Hilerio  
BÜCHI Latin America  
Business Development  
Manager



**HULT PRIZE**  
LEADING A GENERATION TO  
CHANGE THE WORLD

This Certificate Recognizes the Participation of

*Mtro. Arturo Nascir Pérez Martínez*

as a judge at

Hult Prize at UdeG

on

November 29th 2019



*Bill Clinton*

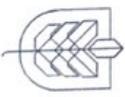
**Bill Clinton**  
42nd President of the United States  
Clinton Global Initiative

*Ahmad Ashkar*

**Ahmad Ashkar**  
Founder and CEO  
Hult Prize Foundation

*Stephen Hodges*

**Stephen Hodges**  
President  
Hult International Business School



**HULT**  
INTERNATIONAL  
BUSINESS SCHOOL



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

El Centro Universitario de los Valles

extiende la presente

## CONSTANCIA

a

**Arturo Nascir Pérez Martínez, Miguel Ojeda Martínez, Víctor Manuel Rentería  
Tapia, Celso Velásquez Ordoñez, Enrique Barrera Calva, Arturo Ayón**

Por su participación con el cartel "Emisión de fotoluminiscencia en puntos cuánticos de grafeno en dependencia del tamaño", en el 1er Encuentro de Cuerpos Académicos en Ciencias e Ingenierías, organizado por los CA y Posgrados de la División de Estudios Científicos y Tecnológicos del Centro Universitario de los Valles de la Universidad de Guadalajara, llevado a cabo los días 30 y 31 de octubre de 2019.

**A T E N T A M E N T E**

**Piensa y trabaja**

Ameca, Jalisco a 31 de octubre de 2019

**Dr. José Guadalupe Salazar Estrada**  
Secretario Académico

  
**Dr. José Guadalupe Rosas Elguera**  
Director de División

  
**Dr. Celso Velásquez Ordoñez**  
Jefe de Departamento