

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE NANOPUNTOS
FLUORESCENTES DE CARBONO MEDIANTE IRRADIACIÓN LÁSER**

Fís. ERIKA MARIA JAIMES CANDELA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
MAESTRÍA EN FÍSICA
BUCARAMANGA
2017**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE NANOPUNTOS
FLUORESCENTES DE CARBONO MEDIANTE IRRADIACIÓN LÁSER**

Fís. ERIKA MARIA JAIMES CANDELA

Trabajo de grado para optar al título de Magíster en Física

DIRECTOR

RAFAEL CABANZO HERNANDEZ

Físico, MSc.

CO-DIRECTOR

ENRIQUE MEJIA OSPINO

Doctor en Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE FÍSICA

MAESTRÍA EN FÍSICA

BUCARAMANGA

2017

AGRADECIMIENTOS

A mi director, Msc. Rafael Cabanzo por sus aportes, su tiempo, su confianza al permitirme ingresar en el grupo de investigación y crecer profesionalmente.

Al Dr. Enrique Mejía por sus recomendaciones, siempre valiosas, y sus preguntas.

A mi compañero en el laboratorio, Ivan Gómez que, a través de su estancia en el Instituto para la Ciencia de Materiales de Barcelona, obtuvo las imágenes TEM de mis nanopartículas.

A mis compañeros de laboratorio por hacer agradables las jornadas de trabajo.

A mi familia, en especial a mi madre, por su apoyo incondicional.

Gracias.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES	18
1.1 NANOPUNTOS FLUORESCENTES	18
1.1.1 Puntos cuánticos semiconductores (SQDs).	19
1.1.2 Nanopuntos fluorescentes de Carbono	20
1.1.3 Mecanismos de Fluorescencia	21
1.2 SÍNTESIS DE NANOPUNTOS DE CARBONO	26
1.2.1 Síntesis Solvotérmica/Hidrotérmica	27
1.2.2 Síntesis hidrotérmica asistida por microondas	28
1.2.3 Métodos electroquímicos	28
1.2.4 Ablación láser en líquidos LASiS	29
1.2.5 Mecanismo básico de formación de nanopartículas por ablación láser en medio líquido	31
1.3 APLICACIONES DE LOS NANOPUNTOS DE CARBONO	34
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZA- CIÓN	34
2.1 MONTAJE EXPERIMENTAL LASIS	37
2.2 MATERIALES Y REACTIVOS	38
2.3 SÍNTESIS POR RUTAS TOP-DOWN Y BOTTOM-UP	38
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	39

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
3.1 NANOPUNTOS DE CARBONO A PARTIR DE GRAFITO	43
3.1.1 Espectroscopia de absorción UV-Vis.	44
3.1.2 Fluorescencia en régimen estacionario.....	46
3.1.3 Rendimiento Cuántico.	48
3.1.4 Caracterización por Microscopías SEM y TEM	50
3.1.5 Caracterización por Espectroscopia FT-IR.	53
3.1.6 Caracterización por Espectroscopia Raman.	55
3.1.7 Caracterización por Espectroscopia XPS.	56
3.2 NANOPUNTOS DE CARBONO A PARTIR DE BENCENO	57
3.2.1 Espectroscopia de absorción UV-Vis.....	59
3.2.2 Fluorescencia en régimen estacionario.	59
3.2.3 Rendimiento cuántico.	60
3.2.4 Caracterización por Microscopias SEM y TEM.	61
3.2.5 Caracterización por Espectroscopia FT-IR.	63
3.2.6 Caracterización por Espectroscopia Raman.	64
3.2.7 Caracterización por Espectroscopia XPS.	65
4. CONCLUSIONES	67
5. RECOMENDACIONES	69
BIBLIOGRAFIA	70
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
ANEXOS	78

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Modelo de Punto cuántico de semiconductores con núcleo y coraza.	19
Figura 2. Fluorescencia característica de los SQDs con dependencia de la longitud de onda de emisión con el tamaño y bandas estrechas.	20
Figura 3. (a) Modelo de Punto cuántico de Grafeno de una capa (GQD). (b) Modelo de Punto cuántico de Carbono (CQD). (c) Modelo de Punto de carbono (CND).	21
Figura 4. Tipos de bordes en GQDs: armchair (rojo), zigzag (azul) e híbrido (amarillo), demarcados sobre una red hexagonal de carbonos.	23
Figura 5. Efecto de la hibridación. (a) seis moléculas de benceno unidas por carbonos sp ² , emisión a 439,5nm y (b) seis moléculas de benceno unidas por carbonos sp ³ , emisión a 264,5nm.....	24
Figura 6. (a) Mecanismos de fluorescencia para GQDs y CQDs. (b) Mecanismo de fluorescencia para CND.....	25
Figura 7. Representación gráfica de las etapas de la ablación láser de sólidos en medio líquido: absorción del pulso láser, formación del plasma y emisión de la onda de choque.....	32
Figura 8. Metodología usada para la obtención de nanopuntos de carbono.....	36
Figura 9. Montaje experimental para la síntesis por ablación láser.....	37
Figura 10. (a) Etanol. (b) CNDs en etanol irradiados a 532nm durante 60 minutos y 60mJ. (c) CNDs excitada con radiación UV.....	44
Figura 11. Espectro de absorción UV-Vis de la muestra M12 antes (rojo) y después (negro) de haber sido evaporado el solvente y vuelto a dispersar en etanol.....	45
Figura 12. Espectro de fluorescencia de la muestra M12. Inserto se muestran las longitudes de onda de excitación y los máximos de emisión.....	47

Figura 13. Área integrada de fluorescencia versus absorbancia para la referencia Coumarina 120 y muestra M12.....	50
Figura 14. Imagen SEM de grafito en polvo, (a) antes y (b) después del tamizar y exfoliar.....	51
Figura 15. Micrografía SEM de la muestra M12.....	51
Figura 16. Micrografía TEM de la muestra M12.....	52
Figura 17. Distribución de tamaños de puntos de carbono en M12.....	52
Figura 18. Espectro FTIR-ATR de la muestra M07.....	54
Figura 19. Espectro FTIR-ATR de la muestra M12.....	54
Figura 20. Espectro Raman de la muestra M12.....	55
Figura 21. Espectro general XPS para la muestra M12.....	56
Figura 22. Deconvolución de espectros de alta resolución en las regiones correspondientes a los elementos C1s, O1s.....	57
Figura 23. Cambio de color del sistema en las diferentes etapas de preparación: (a) Benceno. (b) Benceno y óxido de níquel antes y (c) después de la irradiación. (d) Separación parcial del material carbonáceo y benceno que contiene NPC.....	58
Figura 24. Carbonización del benceno en proceso de síntesis y solución que contiene los CNDs.....	58
Figura 25. Espectro UV-Vis de la muestra M25.....	59
Figura 26. Espectro de Fluorescencia de la muestra M25.....	60
Figura 27. Área integrada de fluorescencia vs absorbancia para la muestra M25.....	61
Figura 28. Micrografía SEM precipitado.....	61
Figura 29. Análisis EDS de precipitado.....	62
Figura 30. Micrografía TEM de puntos de carbono M25 y distribución de tamaños.....	62

Figura 31. Espectro FTIR-ATR de muestra M25.....	63
Figura 32. Espectro Raman M25.....	64
Figura 33. Espectro general XPS para muestra M25.....	65
Figura 34. Deconvolución de espectros de alta resolución en las regiones correspondientes a los elementos C1s, O1s.....	66

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Identificación de las muestras sintetizadas por ablación láser de grafito en etanol.	39
Tabla 2. Señales UV-Vis observadas en muestras sintetizadas por ablación láser de grafito en etanol.	45
Tabla 3. Resultados de las bandas de fluorescencia para las muestras sintetizadas por ablación láser de grafito en etanol.	48
Tabla 4. Identificación de las bandas IR para las muestras sintetizadas a 532nm.....	53
Tabla 5. Identificación de las bandas IR	63

LISTA DE ANEXOS

	pág.
ANEXO A. Resultados espectroscopia de absorción UV-Vis por síntesis a partir de grafito.....	78
ANEXO B. Espectros de fluorescencia por síntesis a partir de grafito, de las muestras con láser 532nm y durante 60 minutos de irradiación.	82
ANEXO C. Espectros de fluorescencia con mayor emisión para cada muestra, agrupados por longitud de onda y tiempo de irradiación.....	84
ANEXO D. Gráficas área integrada de fluorescencia versus absorbancia, para el cálculo de rendimiento cuánticos.....	86
ANEXO E. Espectros FTIR-AT de las muestras sintetizadas a partir de grafito con longitud de onda 532nm y durante 60 minutos de irradiación.....	90

RESUMEN

TITULO: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA DE NANOPUNTOS FLUORESCENTES DE CARBONO MEDIANTE IRRADIACIÓN LÁSER*

AUTOR: JAIMES CANDELA, Erika María**

PALABRAS CLAVES: caracterización, síntesis láser, nanopuntos de carbono, fluorescencia.

DESCRIPCIÓN:

Se sintetizaron nanopuntos fluorescentes de carbono que absorben en la región ultravioleta y emiten en el rango azul del espectro visible, usando la técnica ablación láser en medio líquido. El método permitió la síntesis a partir de las rutas *top-down* y *bottom-up*. En la ruta *top-down* se tomó como precursor el grafito y como solvente se utilizó el etanol. Se obtuvieron 24 muestras a partir de la variación de los parámetros experimentales: Energía del pulso láser, longitud de onda y tiempo de irradiación. El máximo valor para el rendimiento cuántico de fluorescencia obtenido es 2,4%. Para la ruta *bottom-up*, se utilizó como precursor el benceno con óxido de níquel como catalizador durante la irradiación láser y se obtuvieron nanopuntos con rendimiento cuántico de 5,2%. En ambas rutas, la separación de las nanopartículas se realizó por centrifugación a distintas velocidades y utilizando filtros de 100nm de tamaño de poro.

Las propiedades ópticas de los nanopuntos de carbono se determinaron por espectroscopia de absorción UV-Vis y fluorescencia en régimen estacionario. Las micrografías TEM permitieron determinar la forma circular y el diámetro, con valores entre 2 – 6nm. La caracterización por espectroscopia IR permitió conocer los grupos funcionales que se encuentran en la superficie. El espectro Raman permitió la identificación de las bandas D y G propias de los nanomateriales de carbono y el desorden estructural a partir de la relación entre bandas. El análisis cuantitativo de la composición se realizó por espectroscopia XPS.

* Trabajo de grado.

** Facultad de ciencias. Escuela de Física. Maestría en Física. Director: Rafael Cabanzo Hernandez, MSc. Física.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND SPECTROSCOPY CHARACTERIZATION OF FLUORESCENCE CARBON NANODOTS BY LASER IRRADIATION

AUTHOR: JAIMES CANDELA, Erika María

KEYWORDS: carbon nanodots, characterization, laser synthesis, fluorescence.

DESCRIPTION:

Fluorescent Carbon nanodots (C-NDs) were synthesized using laser ablation in liquid solution. The C-NDs obtained in this work absorb in the ultraviolet spectral region and emit in the blue range of the visible spectrum. Laser ablation allows to synthesize C-NDs from top-down and bottom-up approaches. For top-down approach, we used graphite as precursor of the synthesis of C-NDs. While, for bottom up approach it was used benzene as precursor. In both methodologies, second harmonic (532 nm) of Nd:YAG pulsed laser was used to irradiate the mixture of reaction. We obtained C-NDs with fluorescence quantum yield of 2.4 and 5.2% when was used top-down and bottom-up approaches, respectively. Finally, spectroscopic characterization of the C-NDs were carried out using infrared (FTIR), Raman, ray-x photoelectron, UV-Vis and fluorescence spectroscopy. Also, TEM micrograph was obtained to study the morphology of the C-NDs.

* Master thesis.

** Faculty of Sciences. School of Physics. Master in Physics. Director: Rafael Cabanzo Hernandez, MSc. Physics.

INTRODUCCIÓN

La tecnología de nanocristales semiconductores inicia a principios de los años 80 con los trabajos de Louis Brus en los laboratorios Bell y por Alexander Efros y Alexei Ekimov del Instituto Ioffe en San Petersburgo. En los últimos años se ha convertido en uno de los más importantes y excitantes campos de vanguardia en física, química, ingeniería y biología. La nanotecnología surge por la necesidad de disminuir el tamaño de los componentes electrónicos que permitan aprovechar las propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas que se dan a escala cuántica y se ha incorporado en la cotidianidad a través de su aplicación en medicina, tecnologías de la comunicación e informática, sector energético, textil, cosmética, entre otros [1].

En la búsqueda de nuevos nanomateriales, una buena parte de las investigaciones se desarrollan en torno al carbono ya que sus formas de hibridación generan diferentes alótropos con propiedades electrónicas, mecánicas y fisicoquímicas muy definidas. Existe interés en los nanomateriales de carbono con hibridación sp^2 debido a sus características especiales: la fuerza en el enlace covalente entre los átomos vecinos de la red hexagonal, que hace a estas estructuras muy estables frente a procesos de caracterización o procesamiento; la nube electrónica que surge de los electrones p_z perpendiculares a la red hexagonal forman los estados deslocalizados π , que colectivamente forman las bandas de energía de valencia y conducción, siendo responsables de las propiedades eléctricas; y la simplicidad de un sistema formado por un solo tipo de átomo en una estructura hexagonal periódica [2].

Entre los nanomateriales de carbono con hibridación sp^2 el grafeno es el que despierta mayor interés ya que es un material muy duro, resistente, muy buen conductor, flexible y ligero. Fue aislado experimentalmente en el 2004 por Geim y Novoselov mediante el proceso de exfoliación micromecánica de grafito y con el estudio de las propiedades ópticas y electrónicas se hicieron merecedores del premio Nobel de Física en el año 2010 [3]. El grafeno se define como una estructura laminar

plana de un átomo de grosor compuesta por átomos de carbono que forman una red hexagonal bidimensional y es el bloque estructural básico para construcción de nanocintas, nanotubos y puntos cuánticos. Una nanocinta de grafeno es una tira de grafeno de ancho nanométrico cortada en una dirección particular de la red hexagonal, cuyas propiedades electrónicas dependen de la estructura de bordes y ancho. Un nanotubo de carbono se obtiene al enrollar una hoja de grafeno, cuyas propiedades electrónicas y de transporte dependen de su quiralidad y diámetro. Los puntos cuánticos, que pueden ser de grafeno (GQDs) o carbono (CQDs), son sistemas fluorescentes, con diámetros menores a 20nm, que despiertan un especial interés por las propiedades asociadas con el confinamiento cuántico, efectos de borde y grupos funcionales en su superficie. Se espera que los puntos cuánticos de grafeno y carbono ofrezcan una alternativa más ecológica respecto a los puntos cuánticos semiconductores, ya que elimina el uso de metales de transición en el proceso de síntesis; son resistentes al fotoblanqueamiento, solubles, inertes y biocompatibles [4], características que los hacen aptos para aplicaciones en biomedicina [5], [6], energía [7] y medio ambiente [8]. Para lograr mayor calidad en estas nanoestructuras, es necesario obtener alto rendimiento cuántico, estrecha banda de fluorescencia y comprender los mecanismos de fluorescencia que permitan una emisión controlada de la longitud de onda.

Existen dos conceptos asociados a la síntesis de nanopartículas. El primero de ellos es el término top-down, que abarca todos los métodos que buscan la miniaturización de la materia, por lo tanto, un material que inicialmente tiene unas dimensiones de milímetros, puede reducirse en al menos una de sus dimensiones a micrómetros y luego a nanómetros, y ese cambio conlleva a que el material presente nuevas propiedades. El segundo concepto se encuentra en el término bottom-up, que abarca los métodos que buscan el crecimiento átomo a átomo, hasta llegar a tener un material de dimensiones nanométricas. Los distintos métodos reportados para obtener nanopuntos fluorescentes de carbono se clasifican en una de estas

rutas dependiendo del material precursor y algunos de ellos son: síntesis hidrotérmica [10], métodos electroquímicos[11], por microondas [12], pirólisis [13], ablación láser[14], etc. Entre los métodos de síntesis, la ablación láser se destaca por ser un método versátil, rápido y compatible con los 12 principios de la química verde [15], que ha sido ampliamente usada en síntesis de nanopartículas metálicas [16] y de carbono, tales como GQDs [17], CQDs [14], CNDs [18] y fullerenos [19].

Teniendo en cuenta la importancia de los puntos cuánticos de grafeno y carbono para el avance de la tecnología, las expectativas de aplicación y la disponibilidad del láser pulsado Nd:YAG en el laboratorio, en este trabajo de grado se investiga la síntesis de nanopartículas fluorescentes de carbono a partir de ablación láser en medio líquido, por ruta top-down tomando como precursor grafito en hojuelas y ruta bottom-up a partir de una mezcla benceno y óxido de níquel, y se caracterizan a través de técnicas que permiten conocer las propiedades ópticas y estructurales de los nanopuntos.

1. MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES

1.1 NANOPUNTOS FLUORESCENTES

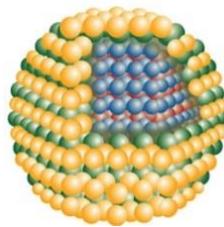
El trabajo con estructuras nanométricas fluorescentes inició a principios de los años 80 con las investigaciones realizadas por Louis Brus. Él observó la dependencia del ancho de la brecha de energía prohibida con el tamaño de las partículas semiconductoras y desarrolló estudios electrónicos en nanocristales de Cadmio Selenio[20]. Paralelamente, Alexander Efros y Alexei Ekimov desarrollaron una técnica para el crecimiento de nanocristales en matrices dieléctricas y realizaron estudios de las propiedades ópticas y electrónicas bajo confinamiento cuántico [21]. Las nanoestructuras de carbono aparecen en el 2004 al purificar mediante electroforesis nanotubos de carbono [22] y en el 2008 se observaron los efectos de confinamiento cuántico al fabricar puntos cuánticos de grafeno por litografía de haz de electrones [23].

Inicialmente, el término punto cuántico fue asignado a los nanocristales de semiconductores con un radio cercano o menor al radio de Bohr del excitón del semiconductor; luego, se hizo extensivo a las nanopartículas de carbono fluorescentes; aun cuando los mecanismos de generación de la fluorescencia no estuviesen bien identificados y se sospechara que el confinamiento cuántico no era el único mecanismo. Cayuela y colaboradores [24], muestran que en las diferentes publicaciones existe gran variedad de nombres y notaciones para identificar las nanoestructuras y adicionalmente hay discrepancias entre la nomenclatura utilizada por los diferentes grupos de trabajo. Por tal razón, identifican que solo hay cuatro nanoestructuras y proponen una clasificación. Esta clasificación parte de la definición de “punto” como aquellas estructuras de dimensiones nanométricas y “punto cuántico” como estructuras donde el confinamiento de electrones en las tres dimensiones espaciales lleva a la cuantización del espectro de energía. A partir de estas definiciones, los

nanopuntos fluorescentes se clasifican en: puntos cuánticos semiconductores (SQDs), puntos cuánticos de grafeno (GQDs), puntos cuánticos de carbono (CQDs) y puntos de carbono (CND).

1.1.1 Puntos cuánticos semiconductores (SQDs). Los puntos cuánticos de semiconductores son nanocristales aproximadamente esféricos con tamaños en el rango de 2-20nm formados por miles de átomos o moléculas. Generalmente, son sistemas binarios (CdS, CdSe, GaAs) compuestos de un núcleo de material semiconductor y una coraza de otro semiconductor con diferente brecha de energía prohibida, como se observa en la figura 1. Son considerados como átomos artificiales en los cuales los niveles de energía son discretos como resultado del efecto de confinamiento cuántico y sus propiedades electrónicas son más sensibles a las variaciones de tamaño, geometría y composición que sus análogos macroscópicos. En los SQDs el ancho de la brecha de energía prohibida se puede ajustar variando el tamaño del punto, siendo más ancha en cristales de menor tamaño. Después de la absorción de un fotón con energía mayor que la brecha de energía prohibida, se promueve un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, creando un par electrón-hueco, la recombinación del excitón produce emisión de un fotón (fluorescencia) cuya frecuencia depende del tamaño de la brecha de energía prohibida, así, los puntos cuánticos pequeños emiten en azul y conforme el punto incrementa su tamaño la emisión se va corriendo hacia el rojo.

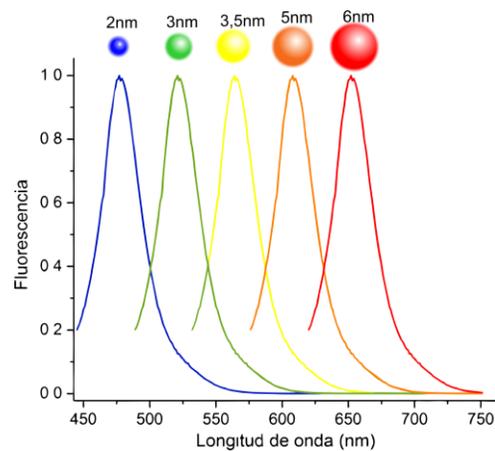
Figura 1. Modelo de Punto cuántico de semiconductores con núcleo y coraza.



Fuente: [25]

En principio, variando el tamaño se pueden obtener SQDs con emisión en cualquier longitud de onda del espectro visible, figura 2. Este tipo de fluorescencia recibe nombres como fluorescencia intrínseca, transición HOMO-LUMO o recombinación electrón-hueco. Los SQDs se caracterizan por tener bandas de emisión estrechas (FWHM<40nm) y su máximo es independiente de la longitud de onda de excitación [24].

Figura 2. Fluorescencia característica de los SQDs con dependencia de la longitud de onda de emisión con el tamaño y bandas estrechas.



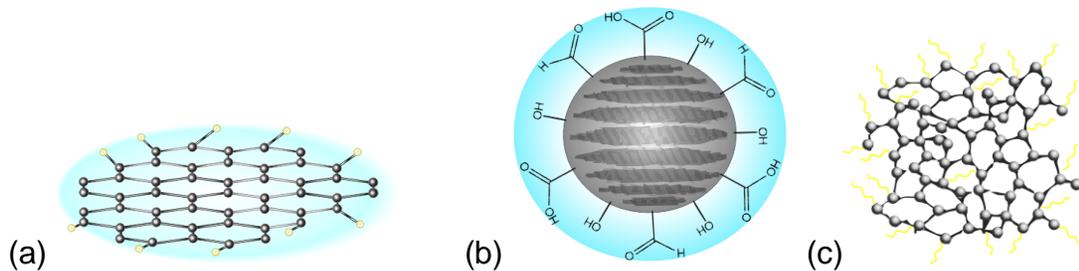
Fuente: [27].

1.1.2 Nanopuntos fluorescentes de Carbono. Las estructuras nanométricas de carbono se clasifican en tres grupos: Puntos cuánticos de grafeno (GQDs), puntos cuánticos de carbono (CQDs) y nanopuntos de carbono (CND).

Los puntos cuánticos de grafeno son estructuras formadas por láminas de grafeno con tamaños en el rango de 2-20nm, que se encuentran apiladas en un máximo de 5 capas, por tanto, son estructuras laminares, cristalinas y con hibridación tipo sp^2 , figura 3a.

Los puntos cuánticos de carbono (CQD) son nanopartículas esféricas con diámetro menor a 10nm formados por un núcleo de carbono con hibridación sp^2 y sp^3 y una superficie pasivada, figura 3b; y los puntos de carbono (CND) que son aproximadamente esféricos, con tamaños menores a 10nm formados por un núcleo con estructura compuesta principalmente por carbono con hibridación sp^3 donde no se presentan efectos de confinamiento cuántico, figura 3c.

Figura 3. (a) Modelo de Punto cuántico de Grafeno de una capa (GQD). (b) Modelo de Punto cuántico de Carbono (CQD). (c) Modelo de Punto de carbono (CND).



Todas las nanopartículas de carbono exhiben un porcentaje de oxígeno en su superficie, en mayor proporción los CQDs y CND [28] que los hacen hidrofílicos y está relacionado con su alta biocompatibilidad y baja toxicidad.

1.1.3 Mecanismos de Fluorescencia. La fluorescencia de los GQDs, CQDs y CNDs se caracteriza por: la dependencia del máximo de intensidad en la emisión con la longitud de onda de excitación; tener fluorescencia en el rango visible (generalmente entre 400 – 550nm) al ser excitados con radiación en el rango ultravioleta y tener bandas con FWHM entre 60nm a 100nm. Estas características están relacionadas con el origen de la fluorescencia que en las nanoestructuras de carbonos es la combinación de los mecanismos intrínsecos como el confinamiento, forma y

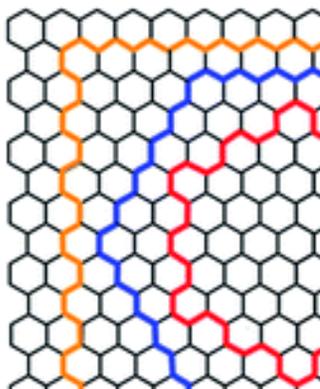
efectos de borde, con los mecanismos extrínsecos como las trampas emisivas formadas por grupos funcionales que se encuentra en la superficie de los puntos.

El grafeno es un material con características electrónicas excepcionales, su brecha de energía prohibida es cero, los portadores de carga se comportan como si no tuvieran masa efectiva por tanto el excitón del grafeno prístino tienen un radio de Bohr infinito, la fragmentación del material genera cambios en la brecha de energía prohibida por lo cual, será diferente de cero, dependiente del tamaño y alcanza un máximo valor para el benceno de 6,81 eV [29]. Al igual que en SQDs la fluorescencia de estas nanopartículas son dependientes del cambio que sufre la brecha de energía prohibida al cambiar el tamaño [30].

En un estudio teórico, Chen y colaboradores [29] realizaron cálculos por TDDFT (time-dependent density functional theory) de las propiedades optoelectrónicas de GQDs prístinos con diferentes tamaños, bordes, forma, localización de grupos funcionales y heterogeneidad en la hibridación de la red. Chen mostró que hay dependencia en la longitud de onda de emisión con el tamaño del punto cuántico. Para estructuras con borde tipo zigzag y con tamaños: 0.92nm, 1.05nm, 1.39nm, 1.85nm y 2.37nm la emisión se da a 399.5nm, 492.3nm, 572.4nm, 765.2nm y 999.5nm respectivamente. Existen resultados experimentales que parecen contradecir estas predicciones, donde GQDs prístinos con tamaños promedio de 2nm sintetizados por rutas top-down, exhiben una fluorescencia verde o azul [31][32], en estos casos se presume que hay una desorganización de la red sp^2 causada por procesos exfoliativos. En los estudios experimentales realizados en GQDs prístinos sintetizados por rutas bottom-up, los resultados concuerdan con lo predicho mediante los cálculos DFT [33][34]. En CQDs también se ha observado la dependencia de la fluorescencia con el tamaño. Li y colaboradores sintetizaron CQDs por método electroquímico y observaron la variación del máximo en la banda de fluorescencia. Emisiones con longitud de onda para el máximo en 350nm para puntos con un tamaño promedio

de 1.2nm, ~500nm para puntos con tamaños entre 1,5nm - 3nm y ~800nm para puntos con tamaño promedio de 3.8nm [35].

Figura 4. Tipos de bordes en GQDs: armchair (rojo), zigzag (azul) e híbrido (amarillo), demarcados sobre una red hexagonal de carbonos.

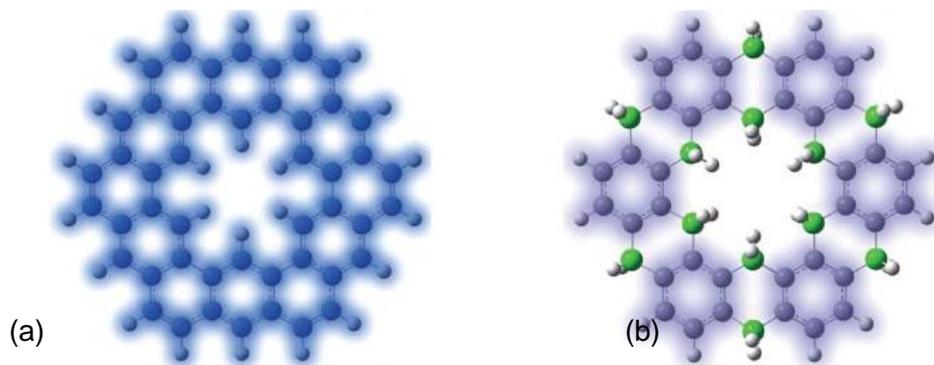


Además del tamaño, al cortar el grafeno a lo largo de diferentes direcciones cristalográficas, se pueden obtener bordes tipo *armchair*, *zigzag* o híbridos, figura 4, que tienen un rol importante para determinar las propiedades ópticas, electrónicas y magnéticas de los GQDs [28]. En el estudio por TDDFT realizado por Chen se observó que en GQDs de igual tamaño, puntos con bordes tipo zigzag tienen bandas de energía prohibida más estrechas respecto a puntos con borde tipo armchair, y en consecuencia hay un corrimiento al azul en la emisión de puntos con borde armchair.

El efecto que producen los grupos funcionales en la fluorescencia de GQDs, se estudió al funcionalizar los bordes con grupos $-OH$ o $-COOH$, donde se observa corrimiento al rojo en la emisión respecto a GQDs prístinos de igual tamaño. Al ubicar estos grupos perpendiculares a la superficie (plano basal) el corrimiento al rojo es mayor [29]. Y finalmente, en la figura 5 se muestra que, para estructuras con igual número de anillos bencénicos, pero con heterogeneidad en la hibridación de la red,

se observa que hay un fuerte corrimiento al azul en la emisión, porque los fragmentos con hibridación sp^2 aislados por carbonos sp^3 , hacen que los electrones π queden confinados dentro de estos dominios y dominen la emisión.

Figura 5. Efecto de la hibridación. (a) seis moléculas de benceno unidas por carbonos sp^2 , emisión a 439,5nm y (b) seis moléculas de benceno unidas por carbonos sp^3 , emisión a 264,5nm.

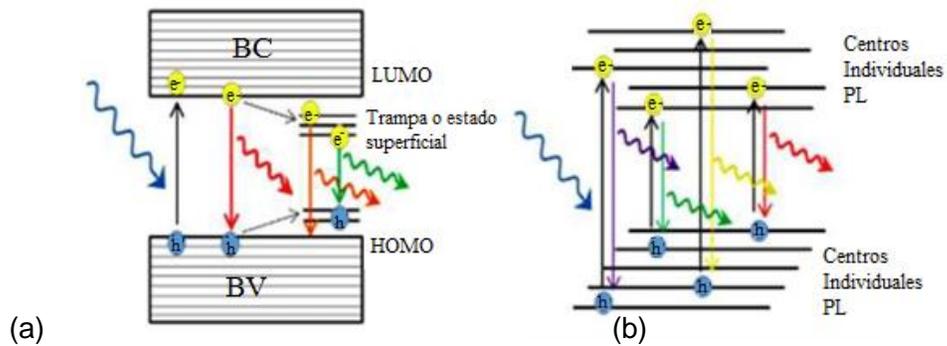


Fuente: [29].

En otros estudios experimentales del comportamiento de la fluorescencia de GQDs, se observa el efecto de la forma y tamaño. Kim y colaboradores [36] realizaron desoxidación térmica de láminas de óxido de grafeno y mediante procesos de filtrado y diálisis, obtuvieron GQDs con diámetros entre 5 a 35 nm. Para puntos con diámetros menores a 17nm observaron predominio en la forma circular o elíptica y bordes híbridos, para puntos con diámetros mayores a 17nm la forma predominante fue poligonal con bordes *armchair*. Después de caracterizar tamaño, forma y bordes por HRTEM, obtuvieron los espectros de absorción y fluorescencia. En los espectros de absorción, para láminas de grafeno, las transiciones $\pi - \pi^*$ se observan en 270nm de longitud de onda y en los puntos cuánticos estas transiciones sufren un corrimiento al azul, y aparecen alrededor de 222nm. Este cambio hacia energías más altas es consistente con los efectos de confinamiento esperados al reducir el

tamaño. En los espectros de fluorescencia observaron dependencia de la longitud de onda del máximo de emisión con el tamaño; para puntos menores a 17nm la longitud de onda del máximo de emisión aumenta cuando el diámetro de los puntos aumenta, pero para puntos mayores a 17nm, se observó un comportamiento “anómalo” ya que la longitud de onda del máximo de fluorescencia decrece al aumentar el diámetro de los puntos. Este comportamiento es atribuido al cambio en los bordes de las nanopartículas de híbridos a *armchair* [36].

Figura 6. (a) Mecanismos de fluorescencia para GQDs y CQDs. (b) Mecanismo de fluorescencia para CND.



Fuente: [24].

Existen también estudios donde la fluorescencia en GQDs no tiene variaciones significativas al variar el tamaño y número de capas. Xu y colaboradores [37] sintetizaron por método hidrotérmico, GQDs con diámetros entre 10nm a 35nm y con una distribución de alturas entre 2nm a 8nm, que sugiere formaciones entre 3 y 12 capas, e investigaron el comportamiento de la fluorescencia. Encontraron que, a pesar de la diferencia en tamaño y número de capas, todos los espectros mostraron que la banda de fluorescencia tiene la misma forma y ubicación espectral, es decir, no varía la longitud de onda del máximo de emisión. Esto sugiere que la fluorescencia de estos GQDs es causada por los estados superficiales [37] que crean trampas emisivas en la brecha de energía prohibida, dominando y disminuyendo la energía de emisión, como se observa en la figura 6a.

La mayoría de los GQDs y CQDs presentan este tipo de fluorescencia, razón por la cual sus bandas son anchas, dependientes de la longitud de onda de excitación y con un decrecimiento en la intensidad de la emisión a medida que la longitud de onda de excitación se incrementa [24]. Para CNs que tienen una estructura compuesta principalmente por carbonos con hibridación sp^3 , la fluorescencia está gobernada por emisores individuales localizados en la superficie de la nanopartícula, con emisiones a diferentes longitudes de onda, figura 6b, que producen bandas de emisión de la fluorescencia con anchos a altura media superiores a 100nm [24].

1.2 SÍNTESIS DE NANOPUNTOS DE CARBONO

La optimización en los procesos de síntesis para conseguir puntos cuánticos con rendimientos cuánticos más altos, mayor producción, uniformidad en el tamaño y bandas de emisión más estrechas, se refleja en la variedad de rutas de síntesis exploradas en los artículos publicados. Estas rutas se pueden clasificar como métodos *top-down* donde se busca que un material macroscópico se divida en partes más pequeñas y los métodos *bottom-up* donde la formación de nanopartículas se alcanza a partir de precursores atómicos o moleculares [38].

Para los métodos *top-down* se usan materiales que son fuentes naturales de carbono como el grafito [18], carbón [39], láminas de grafeno [18], nanotubos de carbono [40], fullerenos [41] y grafito pirolítico altamente orientado HOPG [42][43]. El óxido de grafeno (GO), aunque involucre un proceso de síntesis previo, es también un buen candidato para síntesis de GQDs o CQDs, ya que la separación entre láminas en este material ($\sim 6,25 \text{ \AA}$) es mayor respecto al grafito ($3,35 \text{ \AA}$) debido a la presencia de grupos funcionales como los epóxidos, hidroxilos, ceto y carboxilos, que a su vez favorecen el rompimiento de las láminas bajo procesos de reducción [10].

Los métodos *bottom-up* son una ruta que usa el autoensamblaje molecular, en el cual la complementariedad química y la compatibilidad estructural son claves para la obtención de nuevos materiales [38]. Para la síntesis de nanopuntos fluorescentes de carbono se puede utilizar precursores que puedan carbonizarse, siendo cada vez más reportado la síntesis a partir de biomasa [8], [44], [45].

1.2.1 Síntesis Solvotérmica/Hidrotérmica. Es un método para preparar materiales como metales, semiconductores, cerámicos y polímeros. El proceso involucra el uso de un solvente a presiones moderadas y temperaturas que faciliten la interacción de los precursores durante la síntesis en un recipiente cerrado (autoclave). En la síntesis hidrotérmica el solvente es agua [46]. Nanotubos de carbono, nanodiamantes, CNDs, CQDs y GQDs han sido sintetizadas por técnicas solvotérmicas e hidrotérmicas.

Pan y colaboradores fueron los primeros en incorporar un proceso hidrotérmico para la síntesis de GQDs [10]. El proceso parte de láminas de grafeno obtenidas por reducción térmica de óxido de grafeno. Estas láminas son previamente oxidadas en ácido sulfúrico y ácido nítrico que disminuye el tamaño (50nm-2µm) e incrementa el espaciado interlaminar al introducir en los bordes y plano basal grupos funcionales C=O/COOH, OH y C-O-C que hace a las láminas solubles en agua. Luego somete la muestra a un tratamiento hidrotérmico a 200°C, donde hay desoxidación y disminución de tamaño formando GQDs con diámetro promedio 9,6nm, alturas entre 1nm a 2nm, máximo de emisión de la fluorescencia en 430nm al excitar en 320nm y rendimiento cuántico de fluorescencia de 6,9%.

Para la obtención de CNDs por ruta *bottom-up* en procesos hidrotérmicos, se han usado precursores como el jugo de naranja donde el tratamiento hidrotérmico se da a 120°C por 150 minutos. Aquí hay carbonización de la mayor parte de los constituyentes tales como sacarosa, glucosa, fructosa, ácido cítrico y ácido ascórbico. Las

partículas fueron separadas por centrifugación y se obtuvieron partículas de tamaño promedio 2,5nm con máximo de emisión en 455nm [44].

1.2.2 Síntesis hidrotérmica asistida por microondas. La síntesis con microondas ofrece un calentamiento rápido, selectivo, localizado y uniforme, logrando que las reacciones que se dan en el proceso hidrotérmico ocurran en menos tiempo. El mecanismo de transferencia de energía de la radiación microonda son la rotación dipolar y la conducción iónica [47]. Como el calentamiento afecta directamente a las moléculas, asegura una reducción de las reacciones secundarias, la síntesis de productos más puros y rendimientos cuánticos más altos. CNDs obtenidos a partir de ácido cítrico y urea en agua destilada fueron calentados en un microondas 750W por 5 minutos, después de un proceso de purificación y centrifugación, fueron obtenidas partículas esféricas entre 1 a 5nm [48]. GQDs dopados con Boro y con rendimiento cuántico de 21%, fueron obtenidos en una solución libre de ácidos, a partir de bórax y óxido de grafeno, sometida a 230°C por 30 minutos en microondas [49].

1.2.3 Métodos electroquímicos. Para la formación de CNDs por procesos de oxidación en métodos electroquímicos, son esenciales los grupos OH⁻ que se encuentran en un ambiente alcalino. CNDs de tamaño promedio 2nm, fueron sintetizados en una celda electroquímica que consistía de una barra de grafito que actúa como electrodo, un contraelectrodo de platino y una solución buffer de fosfato [11].

GQDs de 3nm a 5nm con fluorescencia en el verde, fueron sintetizados por corte electroquímico de una película de grafeno (5mmx10mm) que tuvo un tratamiento previo con plasma O₂ que lo hace más hidrofílico y se usó como un electrodo en una solución buffer de fosfato [50].

1.2.4 Ablación láser en líquidos LASiS. El método ablación láser en solución líquida (LASiS), es una técnica versátil y limpia para la producción de nanopartículas. Se focaliza el haz láser sobre un blanco que se encuentra sumergido en un líquido, una solución con precursores o una solución con partículas; para obtener partículas con propiedades físico-químicas diferentes. Para la producción de nanoestructuras por LASiS, se deben considerar varios factores que influyen en la interacción del láser con la materia, como el estado físico del blanco, sus propiedades electrónicas (conductor, semiconductor, o aislante), los parámetros del pulso láser y las condiciones del medio: presión y temperatura, solvente.

Ya-Ping Sun y colaboradores en el 2006 [51], son los primeros en reportar la síntesis de puntos de carbono por ablación láser. En su trabajo, focalizan el haz de un láser Nd:YAG (1064nm, 10Hz) sobre una pastilla de grafito en una atmósfera de vapor de agua. La muestra, que inicialmente no exhibía fluorescencia, es tratada con una solución acuosa de ácido nítrico y pasivada con PEG 1500. Realizaron centrifugación y obtuvieron un sobrenadante colorido y homogéneo que contiene los puntos de carbono con especies de PEG 1500 unidas a su superficie, fluorescencia con máximo de emisión en 455nm al excitar con 400nm y rendimientos cuánticos de fluorescencia entre 4 y 10%.

En 2011 Sheng-Liang Hu y colaboradores [14] reportan la síntesis de CQDs con tamaños promedio de 3nm, 8nm y 13nm al irradiar grafito en polvo con tamaño promedio de 2 μ m en PEG 1500. Usaron un láser Nd:YAG y mantuvieron fijos parámetros como la longitud de onda (1064nm), el tiempo de irradiación (4 horas) e irradiancia (5×10^6 W/cm²), pero realizaron variaciones en el ancho del pulso láser de 0,3ms, 0,9ms y 1,5ms. La solución resultante se centrifugó a 5000rpm y se caracterizó el sobrenadante que contenía los CQDs, con máximo de emisión entre 490nm a 520nm cuando la longitud de onda de excitación varía entre 365nm a 485nm, y rendimientos cuánticos de fluorescencia 1,2%, 6,25% y 12,2%. En un trabajo similar realizado por los mismos investigadores [52], irradian el grafito en tres solventes

diferentes: PEG200, hidrato de diamina y dietanolamina, con 2 horas de irradiación, encontrando corrimiento en la longitud de onda de emisión de la fluorescencia para cada uno de los solventes.

Hai Zhu y colaboradores [18], reportan la síntesis de GQDs y CNDs por ablación láser (1064nm, 10Hz, 6ns, 30 minutos) de láminas de grafeno y grafito en polvo en etanol. Las nanopartículas fueron separadas por centrifugación a 15000 rpm y se esterificó sus grupos carboxilo al calentar las muestras a 80°C por 24 horas. Los GQDs sintetizados tienen un tamaño promedio de 5nm y alturas entre 0,7 a 1,5nm. Los CNDs sintetizados tienen alturas de 3,2nm.

En una ruta bottom-up, Habiba y colaboradores [17], reportan la síntesis de GQDs a partir de la irradiación (1064nm, 10Hz, 10ns, 30mJ/pulso) de benceno con óxido de Níquel (II). La mezcla de GQDs, ONi y benceno se centrifuga a 5000 rpm por 15 minutos, quedando los GQDs en el sobrenadante. Se separan los GQDs del benceno por rotoevaporación y se disuelve en agua desionizada. La solución en agua se centrifuga a 10000 rpm y se filtra mediante filtro jeringa de 0,05micras. Los GQDs sintetizados por este método tienen un diámetro entre 2nm a 6nm y una altura promedio de 1,5nm que corresponden a 2 capas, con máximo de fluorescencia en 450nm y rendimiento cuántico de 5,5%.

Paola Russo y colaboradores [43], reportan la síntesis de GQDs y grafeno poroso al irradiar un blanco de HOPG en agua. La ablación se realizó con un láser de 35fs, 1kHz, 800nm, por 20 minutos con variación en la fluencia entre 20 J/cm² a 30 J/cm², delgadas películas negras se forman y cubren la superficie y la solución se torna gris. Los GQDs sintetizados tienen un tamaño de 2nm a 5nm, por HRTEM se observa una separación entre franjas de 0,23nm, que corresponden al plano (11 $\bar{2}$ 0) de una estructura hexagonal, y emiten con un máximo de fluorescencia en 297nm al excitar a 270nm. En las muestras irradiadas con fluencias en el rango de 5 J/cm²

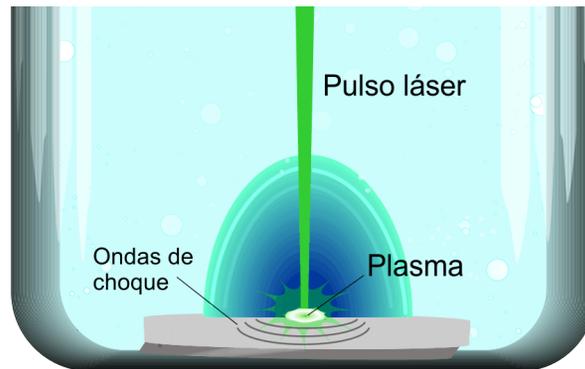
a 12 J/cm^2 reportan la formación de políines (C_6 y C_8), que son compuestos orgánicos con enlaces alternantes simples y triples, mientras que para fluencias mayores a 20 J/cm^2 , se obtiene GQDs sin cantidades detectables de políines. Estiman la producción de GQDs en 16 mg L^{-1} después de 20 minutos de irradiación.

Huiwu y colaboradores[53], reportan la síntesis de CNDs al irradiar (Nd:YAG 1064nm) por 30 minutos tolueno en atmósfera de Argón, con variaciones de energía de 100mJ, 200mJ, 300mJ y 350mJ, manteniendo el área de irradiación y ancho temporal del pulso en 8ns. Se encontró que el tamaño promedio de los puntos aumenta con la fluencia del pulso láser: 3nm, 7nm, 14nm y 17nm. La fluorescencia mostró dependencia con la longitud de onda de excitación, pero en todos los casos su emisión fue en el rango azul, entre 350 a 450nm.

1.2.5 Mecanismo básico de formación de nanopartículas por ablación láser en medio líquido. La síntesis de nanomateriales por ablación láser en medio líquido (LASiS) se da en tres etapas: absorción del pulso láser por el material, expansión del plasma y emisión de una onda de choque, ver figura 7. Los mecanismos que se dan durante la absorción del pulso láser, son independientes del medio en el que se da el proceso de ablación. Caso contrario se presenta durante la expansión del plasma, ya que si la ablación se da en el vacío o en gases, el plasma puede expandirse libremente, mientras que un medio líquido lo confinará [54].

Absorción del pulso láser: La energía del láser interactúa con el material durante el tiempo que dura el pulso láser (τ), y a través de procesos térmicos y/o químicos [55]. Actualmente, no hay un conocimiento preciso de los procesos en la ablación láser, ya que se deben considerar múltiples variables como el estado físico del material, su conductividad, parámetros del haz láser, defectos en la estructura cristalina, tiempos de relajación y tiempos excitación de las especies involucradas, sin embargo, el resultado de la interacción láser-materia se puede categorizar en mecanismos fototérmicos, fotoquímicos y fotofísicos [55].

Figura 7. Representación gráfica de las etapas de la ablación láser de sólidos en medio líquido: absorción del pulso láser, formación del plasma y emisión de la onda de choque.



En los mecanismos fototérmicos hay un cambio de fase debido al incremento en la temperatura y entalpía del sistema. La energía absorbida induce excitación dentro del área focalizada del pulso láser, si el tiempo para que la energía cinética del electrón pueda ser liberada como energía térmica a la red, es decir, el tiempo de termalización (τ_T) es menor que el tiempo necesario para iniciar cualquier reacción química (τ_R), entonces se considera que el proceso es fototérmico $\tau_T \ll \tau_R$. En este mecanismo, la temperatura del volumen definido por la focalización del láser y los parámetros del material, es superior a 10^4 K, por lo que cambian las propiedades ópticas del medio al introducir no linealidades en el proceso de interacción. Como consecuencia, se crean nuevos caminos para las reacciones químicas, materiales con microestructuras, fases, morfologías de superficies y características de evaporación diferentes.

En el mecanismo fotoquímico los procesos de termalización son lentos $\tau_T \geq \tau_R$ y la temperatura del sistema permanece igual durante la irradiación. Esta condición, $\tau_T \geq \tau_R$, se cumple con frecuencia en reacciones químicas entre moléculas excitadas o con la superficie del sustrato, para transferencia fotoelectrónica y quimisorción de especies sobre la superficie de un sólido, para desorciones de especies desde las

superficies, etc. En pulsos láser del orden de femtosegundos y nanosegundos, se da ionización directa y la formación del plasma produce ionización por efecto túnel, ionización multifotónica y la desintegración explosiva de la red a través de la repulsión electrónica (explosión de Coulomb).

Cuando hay contribución de los mecanismos térmico y fotoquímico, el mecanismo se conoce como fotofísico.

Expansión del plasma: Después de terminado el pulso láser, el tiempo de vida para la pluma es del orden de ns. Los pulsos mayores a 10^{-11} s, tendrán un solapamiento espacial y temporal con el plasma, que le permite al plasma absorber energía, aumentando la temperatura, el tiempo de vida y apantallando la cantidad de energía que incide en el blanco.

En LASiS los procesos de generación, transformación y condensación de la pluma del plasma tienen lugar bajo condiciones de confinamiento originado por el líquido. Este confinamiento influye en las propiedades termodinámicas (densidad de especies, temperatura y presión) y la evolución cinética de la pluma del plasma, porque el calentamiento que genera el pulso láser alterna abruptamente con el enfriamiento debido a la expansión de la pluma y al calor que se intercambia con el solvente [54].

Los estados termodinámicos con alta presión, temperatura y densidad de especies, favorecen cuatro clases de reacciones químicas entre las especies que se dan:

- En el plasma inducido por el láser entre el material ablacionado del blanco, que debido a las altas temperaturas y presiones están en nuevas fases metaestables.
- En el plasma, pero que resulta de la interacción entre moléculas del solvente que han sido excitadas, con el material ablacionado del blanco.
- En la interfaz plasma-líquido, entre especies ablacionadas y las moléculas del líquido.

- En el líquido. Las altas presiones en el plasma harán que las especies ablacionadas pasen por la interfaz del plasma y lleguen al líquido, donde habrá reacciones químicas entre las especies ablacionadas con las moléculas del líquido.

La última parte de la evolución de la pluma del plasma, es el enfriamiento, condensación y liberación de energía a la solución líquida. Durante la condensación el material puede depositarse sobre la superficie del sólido (coating) o dispersarse en el líquido, que produce la síntesis de pequeñas partículas que flotan sobre la superficie debido a su gran tensión superficial. La liberación de energía genera cavitación, las cuales se expanden en el líquido y colapsan en una escala de tiempo del orden de cientos de microsegundos, con la emisión de una segunda onda de choque [56].

Emisión de la onda de choque: Una onda de choque es una onda de presión que viaja en un medio e implica una discontinuidad abrupta en densidad y temperatura a lo largo del frente de onda. En procesos de ablación laser, una onda de choque se propaga en el material y en el líquido con velocidades del orden de 10^3m/s . La energía de la onda de choque generada en ablación láser es del orden de 10-50% de la energía del pulso. La propagación calienta el líquido y el material y puede producir el desprendimiento de material del cráter que se forma [56].

1.3 APLICACIONES DE LOS NANOPUNTOS DE CARBONO

Las aplicaciones más destacadas de las nanoestructuras de carbono se dan en el campo de la biomedicina, energía y medio ambiente.

En el campo de la biomedicina, características como su baja toxicidad, solubilidad y tamaño biológico les permite atravesar membranas celulares y la unión uno a uno

a células específicas, para aplicaciones de bio-imagen in vitro e in vivo [57][5], seguimiento de fármacos o moléculas [6] y detección de ADN [58], [59].

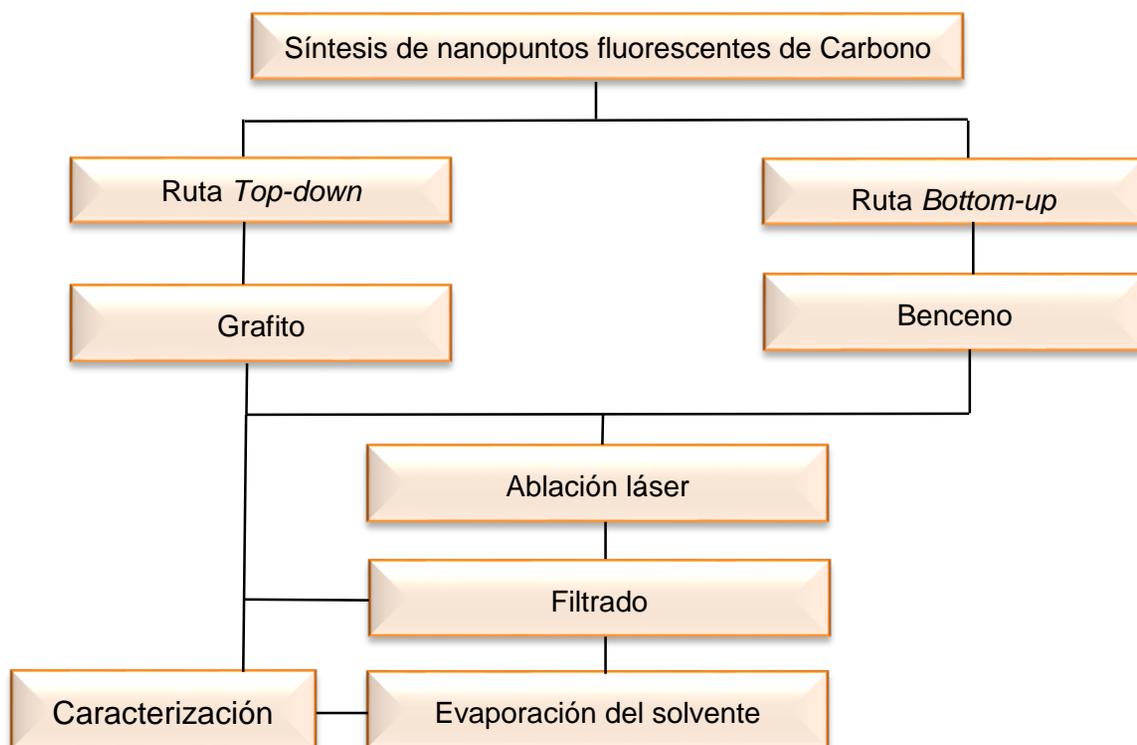
En el campo de la energía, las aplicaciones fotovoltaicas y fotocatalíticas que buscan mayor eficiencia a partir de mejorar la capacidad para capturar la luz solar, ha llevado a la investigación de los GQDs y CQDs en esta área, por sus características como ancho espectro de absorción, grandes coeficientes de absorción, buena solubilidad en solventes polares y capacidad para convertir los fotones de más alta energía a fotones de menor energía [7], [60].

Para aplicaciones en medio ambiente, los métodos de detección por fluorescencia proveen ventajas tales como rápida respuesta, alta sensibilidad, simplicidad y fácil operación. En el caso de CQDs y GQDs la fluorescencia puede ser apagada o incrementada en presencia de cationes, aniones o grupos químicos específicos, ya que las diferentes estructuras intrínsecas tienen fenómenos diferentes de apagamiento como el efecto de filtro interno (IFE) o FRET [61]. En este campo, GQDs dopados con Nitrógeno pueden ser empleado para detectar Fe^{3+} [31], cuando está funcionalizado con grupo amino pueden usarse para detectar Cu^{2+} [62] y sintetizado a partir de pirolisis de ácido cítrico puede detectar Cl^- [63]. En el caso de CNDs, se ha reportado el apagamiento de fluorescencia ante la presencia de AgNPs y recuperada en presencia de glifosato [45].

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

El trabajo experimental realizado durante el proyecto comprende: el montaje de la técnica ablación láser en medio líquido, la selección de los parámetros de irradiación, la selección de los materiales precursores, la síntesis por ruta *top-down* y *bottom-up*, la separación de las nanoestructuras y la caracterización espectroscópica. En la figura 8 se presenta el esquema general de trabajo. Los solventes usados en la ruta *top-down* fueron el etanol, polietilenglicol 200 (PEG200) y agua, sin embargo, no fue fácil la caracterización cuando se trabajaba con PEG200 debido a que las señales eran solapadas con las del solvente, la ablación realizada en agua requería tiempos de irradiación superiores a 3 horas, por lo que finalmente se trabajó con etanol que al ser un solvente más volátil facilita la caracterización de la muestra. El solvente orgánico usado en la ruta *bottom-up* fue el benceno.

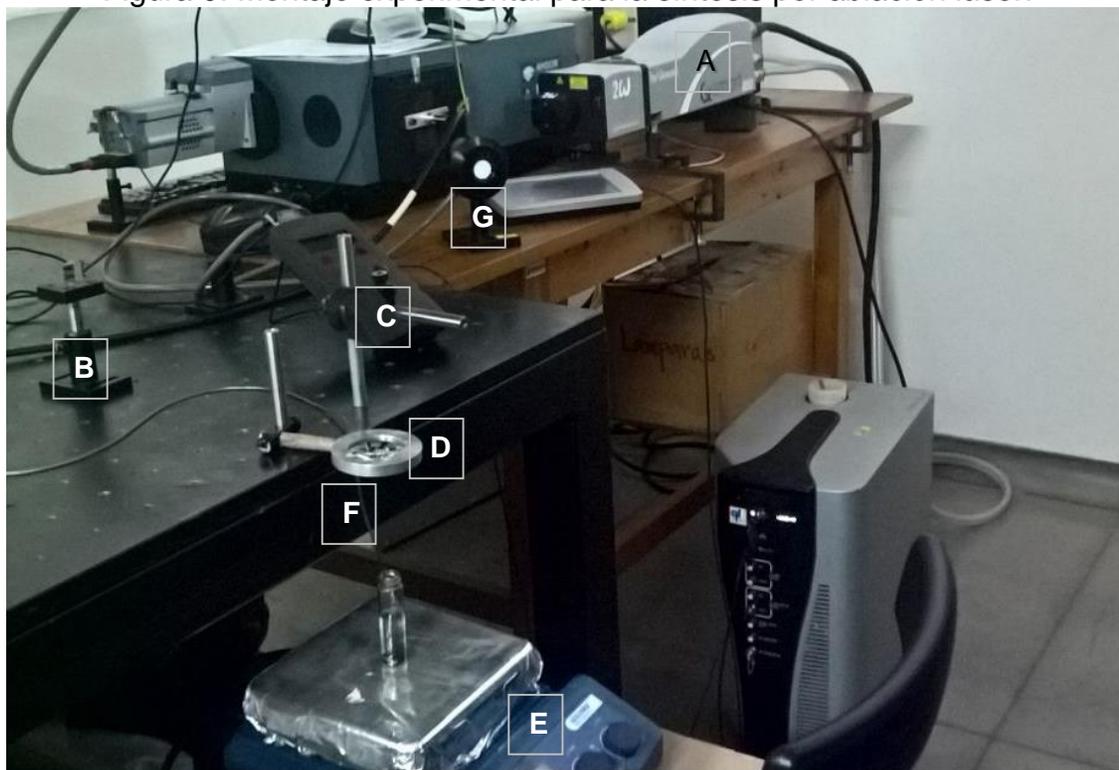
Figura 8. Metodología usada para la obtención de nanopuntos de carbono.



2.1 MONTAJE EXPERIMENTAL LASIS

La síntesis de nanopartículas por la técnica ablación láser en medio líquido se desarrolló en el Laboratorio de Espectroscopia Atómico-Molecular (LEAM), del Parque Tecnológico de Guatiguará, y el montaje experimental se observa en la figura 9. Consta de un láser Quantel Q-Smart 850 Nd:YAG (A) con emisión a longitudes de onda de 532nm y 1064nm, ancho temporal de 6ns, 10Hz, energía por pulso hasta 850mJ para emisión en 1064nm y 360mJ para emisión a 532nm, la energía por pulso puede regularse al incrementar el retardo temporal entre la descarga de la lámpara y Q-switch. El montaje cuenta con dos prismas (B, C) para redirigir el haz, una lente de cuarzo (D) de distancia focal 10cm, un agitador magnético (E), una manguera (F) que da un flujo continuo de Nitrógeno para crear una atmósfera inerte y evitar la combustión de los solventes orgánicos utilizados y un medidor de energía OPHIR NOVA (G).

Figura 9. Montaje experimental para la síntesis por ablación láser.



2.2 MATERIALES Y REACTIVOS

Se utilizó grafito en hojuelas grado espectroscópico que fue adquirido de Johnson Matthey Chemicals Products, Inglaterra. El Etanol 96%, EMSURE® y el Benceno EMPLURA®, son adquiridos de laboratorios Merck, Alemania. El Óxido de Níquel (II), Green, Ni 78,5%, mesh powder, de laboratorios Alfa Aesar, Estados Unidos. Los reactivos se utilizaron sin procesos adicionales de purificación. El agua MiliQ de resistividad 18,2 Ω fue adquirida en el laboratorio de Instrumentación Química, UIS. El proceso de separación de las nanopartículas se realizó con una centrífuga marca HERMLE Labortechnik GmbH Ref:311.00 V02 y filtros jeringa con membrana Supor® de 100nm de Pall Corporation.

2.3 SÍNTESIS POR RUTAS TOP-DOWN Y BOTTOM-UP

Para la síntesis de los nanopuntos fluorescentes de carbono por ruta top-down se empleó grafito en hojuelas como material precursor. Las hojuelas tienen una distribución de tamaño heterogéneo, en imagen obtenida por SEM, figura 14a, se observan tamaños de partículas entre 30 μ m a 90 μ m. Para disminuir el tamaño de las hojuelas, el material fue tamizado en una malla con tamaño de poro de 25 μ m. Se toman 0,1g de grafito tamizado y se dispersan en 4ml de etanol, se realiza un proceso exfoliativo mediante la aplicación de pulsaciones ultrasonido: 20kHz, 300W, pulsos con ciclos de encendido/apagado (on/off) 1s:2s durante 15 minutos. En la imagen obtenida por SEM se observa que el tamizado y la exfoliación produce tamaños más homogéneos de las hojuelas de grafito y menores a 35 μ m, figura 14b. Se realiza la ablación del grafito en etanol durante 30 y 60 minutos, variando la energía del pulso láser entre 10 y 60mJ y se trabaja con dos longitudes de onda 532nm y 1064nm. En total se obtienen 24 muestras que se identifican en la tabla 1.

Tabla 1. Identificación de las muestras sintetizadas por ablación láser de grafito en etanol.

Longitud de onda 532nm			Longitud de onda 1064nm		
E (mJ)	30 minutos	60 minutos	E (mJ)	30 minutos	60 minutos
10	M01	M07	10	M13	M19
20	M02	M08	20	M14	M20
30	M03	M09	30	M15	M21
40	M04	M10	40	M16	M22
50	M05	M11	50	M17	M23
60	M06	M12	60	M18	M24

Para la síntesis por ruta bottom-up, se utilizó 0,025g de óxido de Níquel (II) en 12 mL de benceno. La mezcla se irradió bajo agitación magnética en atmósfera de Nitrógeno por 30 minutos, con longitud de onda de 1064nm y energía por pulso de 35mJ/pulso. Durante la irradiación se observa la formación de material carbonáceo.

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Espectroscopia de absorción UV-Vis: esta espectroscopia ofrece información sobre las transiciones electrónicas entre orbitales de enlace que ocurren en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético. La caracterización de las muestras se realizó en el Laboratorio de Instrumentación Química de la UIS, con un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-2401-PC. Para obtener el espectro se realizó un barrido espectral de 200-600nm para cada una de las muestras, empleando una celda de cuarzo con paso óptico de 1 cm. La corrección de línea base se efectuó tomando agua mili-Q o etanol como blanco, según la muestra.

Espectroscopia de Fluorescencia: permite analizar las transiciones radiativas que se dan desde el primer estado singulete excitado al estado fundamental del sistema

fisicoquímico en estudio. Para la adquisición de los espectros se empleó un espectrofluorímetro PTI/3211 que se controla a través del software FelixGX y está ubicado en el Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Molecular (LEAM) del Parque Tecnológico de Guatiguará de la UIS (PTG). Para obtener el espectro se depositan 3mL de muestra en una celda de cuarzo de cuatro caras pulidas de 10mmx10mm. La longitud de onda de excitación se selecciona teniendo en cuenta el espectro de absorción ya adquirido.

Espectroscopia Infrarroja: la técnica consiste en analizar la radiación infrarroja que es absorbida por las moléculas debido a la interacción de la radiación incidente con los modos vibracionales del sistema. La intensidad de absorción dependerá de las variaciones que produce la oscilación en el momento dipolar. El equipo utilizado para registrar los espectros fue el espectrofotómetro Thermo Scientific iS50-FT-IR, en modo ATR, que pertenece al Laboratorio de Espectroscopia del PTG. El barrido espectral se hizo en el intervalo de $400\text{-}4000\text{cm}^{-1}$, para mejorar la relación señal/ruido el espectro se adquirió como el promedio de 64 barridos. Para el análisis, se depositaron $200\mu\text{L}$ de muestra sobre una laminilla de cuarzo y se evapora el solvente para obtener una película.

Espectroscopia Raman: esta técnica permite obtener información a partir de la pequeña porción de luz que se dispersa inelásticamente, debido a la interacción con los modos vibracionales, cuando sobre el material incide un haz de luz monocromático. Los cambios en la frecuencia de la luz dispersada son característicos del material e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Los espectros Raman fueron adquiridos en el Laboratorio de Espectroscopía PTG adjunto a la vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE), empleando un Microscopio confocal Raman LabRAM HR Evolution, Horiba Scientific (YOBIN IVON). Para obtener una superficie plana, $100\mu\text{L}$ de la muestra se depositaron mediante spin coating a 600rpm por 2 minutos sobre una laminilla de cuarzo. Los espectros se tomaron en la región de $300\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$.

Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X: es una técnica cuantitativa de análisis superficial capaz de determinar la estequiometría, estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Los espectros XPS se obtienen irradiando con rayos X de energía conocida y al mismo tiempo midiendo la energía cinética y el número de electrones emitidos, por efecto fotoeléctrico, de la superficie del material analizado.

Los espectros XPS se registraron con un equipo XPS SPECS PHOIBOS 150, 2D-DLD, con una fuente de rayos X del Al K α (FOCUS 500) operado en 200W. La presión en la cámara de análisis es 1×10^{-7} Pa. El equipo pertenece al Laboratorio de Ciencias de Superficie del PTG adjunto a la vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE). El tratamiento de datos fue realizado con el programa CasaXPS (Casa Software Ltd. UK). Para la preparación de la muestra se depositó 200 μ L sobre una cinta de cobre y se permite la evaporación del solvente en la estufa a 50°C.

Microscopía electrónica de barrido: permite la caracterización superficial de materiales por interacciones con el rayo de electrones, dando información morfológica sobre las partículas del material analizado, permite examinar homogeneidad y distribución de tamaños de partículas y realizar análisis elemental. Las muestras fueron caracterizadas en el laboratorio de Microscopía del PTG adjunto a la vicerrectoría de Investigación y Extensión (VIE), con un equipo SEM, Quanta FEG 650. Las muestras fueron depositadas sobre una cinta adhesiva de carbono que se pega sobre el soporte portamuestras. Para información semi-cuantitativa elemental se usa el Detector EDAX APOLO X, para realizar análisis EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy) y el software EDX Genesis.

Microscopía electrónica de Transmisión: esta técnica utiliza un haz de electrones y lentes electromagnéticas para obtener imágenes con resolución del orden de nanómetros. Las imágenes TEM se tomaron utilizando un equipo TEM 120KV JEOL

1210, cámara ORIUS 831 SC 600, GATAN en el Instituto para la Ciencia de Materiales de Barcelona. La preparación de las muestras se llevó a cabo depositando una gota de una dispersión del material suspendido en etanol sobre una rejilla de oro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este proyecto está dirigido a obtener nanoestructuras fluorescentes como GQDs, CQDs o CNDs, por lo tanto, para la ruta top-down se sigue el método propuesto por Zhu [18] que reporta la síntesis de CNDs a partir de la ablación láser de grafito en etanol y para la ruta bottom-up se sigue el método propuesto por Habiba [17] que reporta la síntesis de GQDs a partir de la ablación láser de Benceno y NiO.

Como no se realizó caracterización con técnicas que permitieran distinguir el tipo de nano-estructura obtenida (GQD, CQD y/o CND) a partir de la estructura cristalina (HR-TEM, XRD o AFM), de aquí en adelante se referirá como nanopuntos de carbono (NPC) a las nano-estructuras sintetizadas.

3.1 NANOPUNTOS DE CARBONO A PARTIR DE GRAFITO.

Al realizar ablación láser sobre grafito se obtienen diferentes clases de nanopartículas dependiendo del solvente y parámetros de irradiación.

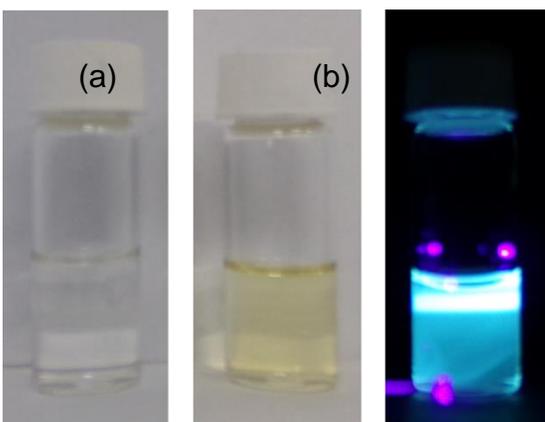
Para la síntesis por ruta top-down se hacen variaciones en los parámetros del láser: energía, longitud de onda y tiempo de irradiación. Para simplificar la presentación de resultados, la discusión se realiza para la muestra M12 que de acuerdo a la tabla 1 corresponde a irradiación durante 60 minutos, longitud de onda de 532nm y energía por pulso de 60mJ; los datos correspondientes a las otras muestras se presentan en los anexos.

Para separar las partículas de mayor tamaño, la suspensión se somete a centrifugación de 12000rev/min por 30 minutos, luego el sobrenadante se centrifuga a 16000 rev/min durante una hora, con lo que se logra una separación de partículas de tamaño micrométrico. El sobrenadante de la segunda centrifugación se pasa por

un filtro jeringa de 100nm de poro para eliminar las NPC de mayor tamaño de la solución.

En la figura 10b se observa que la solución final que contiene las nanopartículas toma un color amarillento respecto al solvente inicial, figura 10a, y exhibe fluorescencia bajo irradiación con luz led UV como se observa en la figura 10c. El cambio de coloración se observa levemente en la muestra irradiada con 10mJ durante 30 minutos y se intensifica en las muestras al aumentar el tiempo y energía de irradiación. El cambio en la coloración está relacionado a la formación de NPC [12] y el aumento en su intensidad puede estar asociado a mayor formación de nanopuntos.

Figura 10. (a) Etanol. (b) CNDs en etanol irradiados a 532nm durante 60 minutos y 60mJ. (c) CNDs excitada con radiación UV.



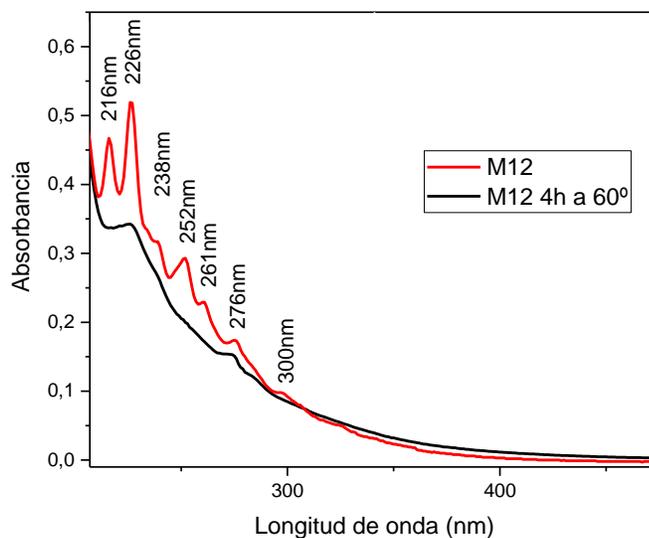
3.1.1 Espectroscopia de absorción UV-Vis. En todos los espectros UV-Vis se observan las bandas de absorción en 226nm atribuido a transiciones $\pi-\pi^*$ de los enlaces C=C y 276nm originado en transiciones $n-\pi^*$ de los enlaces C=O, originada por la presencia del oxígeno característico en estas estructuras [64]. Dependiendo de la energía, tiempo de irradiación y longitud de onda, aparecen otras bandas en 216nm, 252nm, señales más débiles en 238nm, 261nm y un hombro alrededor de

300nm. Para las muestras irradiadas con el láser en 1064nm, la señal en 261nm es muy débil y la de 238nm desaparece. La tabla 2 relaciona las bandas de absorción en cada muestra.

Tabla 2. Señales UV-Vis observadas en muestras sintetizadas por ablación láser de grafito en etanol.

	532nm							1064nm						
	Bandas λ (nm)							Bandas λ (nm)						
	216	226	238	252	261	276	300	216	226	252	261	276	300	
M01		X				X		M13	X	X	X		X	
M02		X				X		M14		X			X	
M03	X	X	X	X	X	X		M15		X			X	
M04	X	X	X	X	X	X	X	M16	X	X	X		X	
M05	X	X	X	X	X	X	X	M17	X	X	X		X	X
M06	X	X	X	X	X	X	X	M18	X	X	X	X	X	X
M07		X				X		M19		X			X	
M08	X	X		X	X	X		M20	X	X	X		X	
M09	X	X	X	X	X	X	X	M21	X	X	X	X	X	X
M10	X	X	X	X	X	X	X	M22	X	X	X		X	
M11	X	X	X	X	X	X	X	M23	X	X	X	X	X	
M12	X	X	X	X	X	X	X	M24	X	X	X	X	X	X

Figura 11. Espectro de absorción UV-Vis de la muestra M12 antes (rojo) y después (negro) de haber sido evaporado el solvente y vuelto a dispersar en etanol.

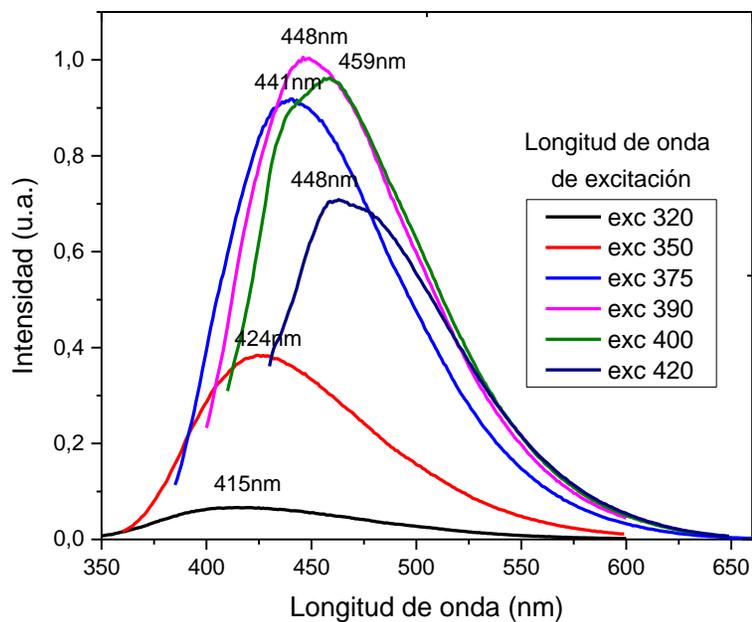


Para probar la estabilidad de las estructuras que generan las señales, se evaporan las muestras en el horno a 60°C por 4 horas, se adiciona 3ml de etanol y se adquiere nuevamente el espectro de absorción UV-Vis. En el nuevo espectro se conservan únicamente las bandas de absorción en 226nm y 276nm. Las bandas eliminadas en el proceso de calentamiento, se originan en las cadenas de átomos de carbonos unidas por enlaces alternantes simples y triples (poliinos) que se han reportado en procesos de ablación láser del grafito [65] y son poco estables. Este comportamiento, en el que se eliminan bandas por calentamiento se observa en todas las muestras sintetizadas con energías mayores a 20mJ. Los espectros de la muestra M12 antes y después de ser sometido a un tratamiento de calor se observa en la figura 11 y los espectros de absorción de todas las muestras se presentan en el anexo A.

3.1.2 Fluorescencia en régimen estacionario. Para cada una de las muestras se obtuvo el espectro de fluorescencia. En el anexo B se presentan los espectros de las muestras sintetizadas con láser 532nm durante 60 minutos. Las muestras se diluyen hasta obtener un valor máximo de absorción alrededor de 0,3 para la longitud de onda de excitación y evitar el efecto de filtro interno. Para encontrar la máxima emisión en la fluorescencia, las muestras se excitan a diferentes valores de longitud de onda en el rango de 300nm a 420nm. Los espectros de fluorescencia de M12 se presentan en la figura 12, donde se observa un comportamiento de la emisión dependiente con la longitud de onda de excitación, que es característico de CQDs, GQDs y CNDs [24] y está asociado con poca uniformidad en la distribución de tamaños y/o trampas emisivas originadas en los diferentes grupos funcionales que se encuentran en la superficie [28]. También se observa que el máximo de emisión está en 448nm al excitar a 390nm, y que M12 fue la muestra cuyo máximo de emisión está localizado a una mayor longitud de onda, comportamiento que se asocia con presencia de nanopartículas de mayor tamaño.

En la tabla 3 se relaciona, para las 24 muestras, la longitud de onda de excitación que genera el espectro de fluorescencia de mayor intensidad, el valor de la longitud de onda del máximo del espectro de emisión, el ancho a altura media (FWHM) y el rendimiento cuántico. Se encuentra que para la síntesis con menor energía se obtiene una menor longitud de onda en la emisión, y para 60mJ la emisión es a mayor longitud de onda, sin embargo, el corrimiento al rojo al aumentar la energía no es progresivo, pues se observan iguales comportamientos en la emisión para muestras sintetizadas con diferente energía. El ancho a altura media (FWHM) en las bandas de emisión entre 60nm a 100nm son características de estructuras donde dominan los mecanismos de emisión por estados superficiales [24]. Para las muestras sintetizadas se encontraron anchos entre 60nm a 97nm y donde se observa que las emisiones con mayor longitud de onda tienen un mayor FWHM.

Figura 12. Espectro de fluorescencia de la muestra M12. Inserto se muestran las longitudes de onda de excitación y los máximos de emisión.



En el anexo C se presentan los espectros que corresponden al máximo de fluorescencia para cada una de las muestras sintetizadas agrupadas por longitud de onda y tiempo de irradiación, donde se observa la dependencia en la emisión con la longitud de onda de excitación.

Tabla 3. Resultados de las bandas de fluorescencia para las muestras sintetizadas por ablación láser de grafito en etanol.

Longitud de onda 532nm										
		t irradiación : 30 minutos				t irradiación : 60 minutos				
E(mJ)		λ_{EXCIT} (nm)	λ_{EMI-} SION(nm)	FWHM (nm)	QY (%)	60 min	λ_{EXCIT} (nm)	λ_{EMI-} SION(nm)	FWHM (nm)	QY (%)
10	M01	300	352	71	---	M07	300	357	70	---
20	M02	312	367	76	1,2*	M08	350	400	87	1,5*
30	M03	315	367	70	1,6*	M09	350	403	87	1,6*
40	M04	350	399	83	1,5*	M10	335	385	77	1,4*
50	M05	350	399	83	1,8*	M11	365	421	98	2,1
60	M06	350	410	89	2,0	M12	390	448	97	2,4
Longitud de onda 1064nm										
10	M13	290	340	60	---	M19	300	352	68	---
20	M14	315	364	70	---	M20	335	390	76	1,6*
30	M15	315	370	71	1,5*	M21	350	398	81	1,9*
40	M16	335	384	74	1,7*	M22	335	383	75	1,7*
50	M17	335	374	70	1,5*	M23	335	385	77	1,7*
60	M18	375	428	89	2,0	M24	360	410	91	2,2

*Calculado tomando como referencia Antraceno en etanol.

3.1.3 Rendimiento Cuántico. El rendimiento cuántico de la fluorescencia (Φ_F) es la razón entre los fotones absorbidos por la muestra y los fotones emitidos posteriormente. El método que se sigue en este trabajo de grado para calcular el rendimiento cuántico es el método comparativo de Williams y colaboradores [66]. Williams propone tomar una solución estándar que emita en el mismo rango del espectro que la muestra, y comparar las emisiones producidas en longitudes de onda

con idénticas absorbancia, bajo la premisa que a iguales absorbancias igual número de fotones absorbidos.

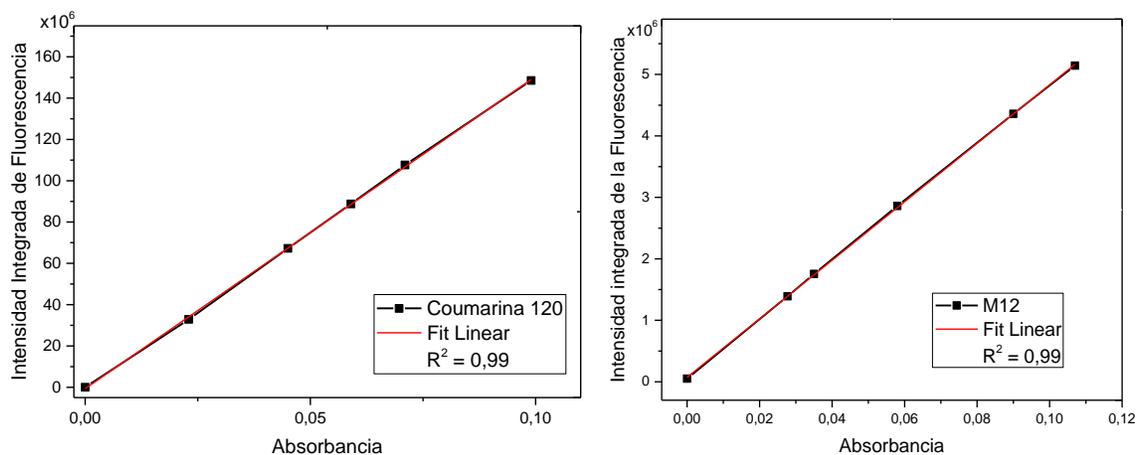
El procedimiento consiste en preparar 5 soluciones de la referencia y la muestra ajustando la absorbancia a valores entre 0.02 a 0.1. Para cada una de ellas se adquiere el espectro de fluorescencia y se mide el área bajo la curva en el mismo rango espectral. Se realiza una gráfica del área bajo la curva versus la absorbancia para la muestra y estándar, y a partir de las pendientes (m), los índices de refracción (η) y el rendimiento cuántico de la muestra utilizada como referencia, se calcula el rendimiento cuántico de la muestra problema aplicando la fórmula:

$$\Phi_X = \Phi_{ref} \left(\frac{m_X}{m_{ref}} \right) \left(\frac{\eta_X^2}{\eta_{ref}^2} \right) \quad (1)$$

Donde el subíndice X se refiere a la muestra y el subíndice ref a la referencia.

En este trabajo se tomó como referencias Coumarina 120 y Antraceno. La Coumarina 120 en metanol tiene un rendimiento cuántico de 0,73 con emisión en 430nm cuando se excita a 355nm [67], el Antraceno en etanol tiene un rendimiento cuántico de 0,27 con emisión en 400nm al excitar a 365nm [68]. Los valores de los rendimientos cuánticos calculados para cada muestra se presentan en la tabla 3. La figura 13 muestra la gráfica de intensidad integrada versus absorbancia para la referencia y la muestra M12. El rendimiento cuántico para la muestra M12 es 0,024 y el área se calculó en la región de 400nm a 535nm. En el anexo D se presentan las gráficas de intensidad integrada versus absorbancia para el antraceno y todas las muestras relacionadas en la tabla 3.

Figura 13. Área integrada de fluorescencia versus absorbancia para la referencia Coumarina 120 y muestra M12.



3.1.4 Caracterización por Microscopías SEM y TEM. Para observar los cambios de las hojuelas del grafito con el proceso de tamizado y exfoliación con ultrasonido, se toman imágenes SEM. En las figuras 14(a) y (b) se observa la disminución en el tamaño y la homogenización de las hojuelas. Después de la irradiación láser del grafito en etanol, la solución obtenida se centrifuga a 12000rev/min.

Para separar las partículas de mayor tamaño, el sobrenadante se centrifuga a 16000rev/min, se toma el precipitado para análisis por SEM donde se observan partículas de tamaños entre 70nm a 11 μ m, figura 15. Solo el sobrenadante de la muestra M12 se analiza por TEM, figura 16, donde se observan partículas con tamaños promedio de 3nm, figura 16, en su mayoría circulares y oscuras, lo que descarta la formación de QDs que son de pocas capas y se esperarían observar con tonalidades claras. Para CQDs con tamaños mayores a 3nm, se espera fluorescencia intrínseca entre 500nm a 800nm [35]. Sin embargo, la fluorescencia está alrededor de 448nm, lo que sugiere que la fluorescencia está gobernada por estados superficiales.

Figura 14. Imagen SEM de grafito en polvo, (a) antes y (b) después del tamizar y exfoliar.

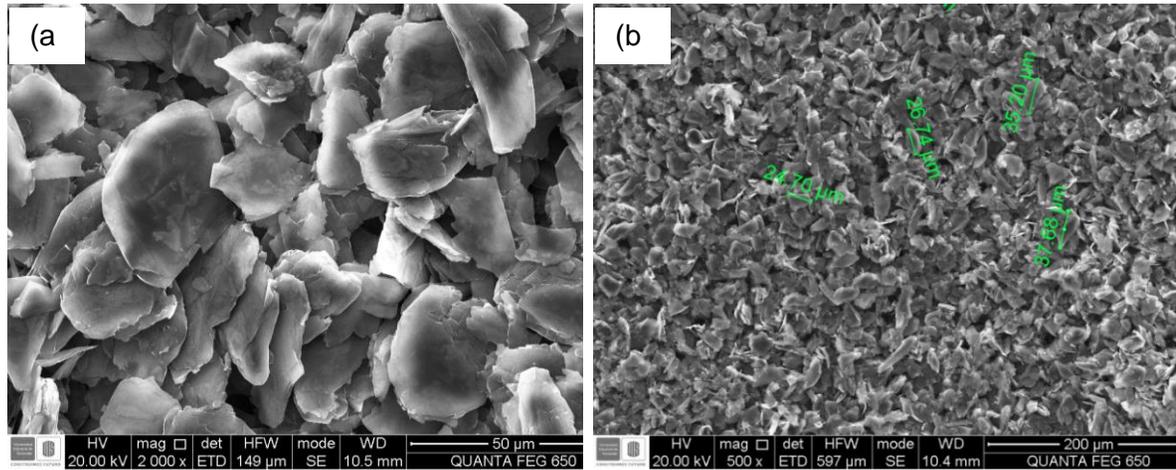


Figura 15. Micrografía SEM de la muestra M12.

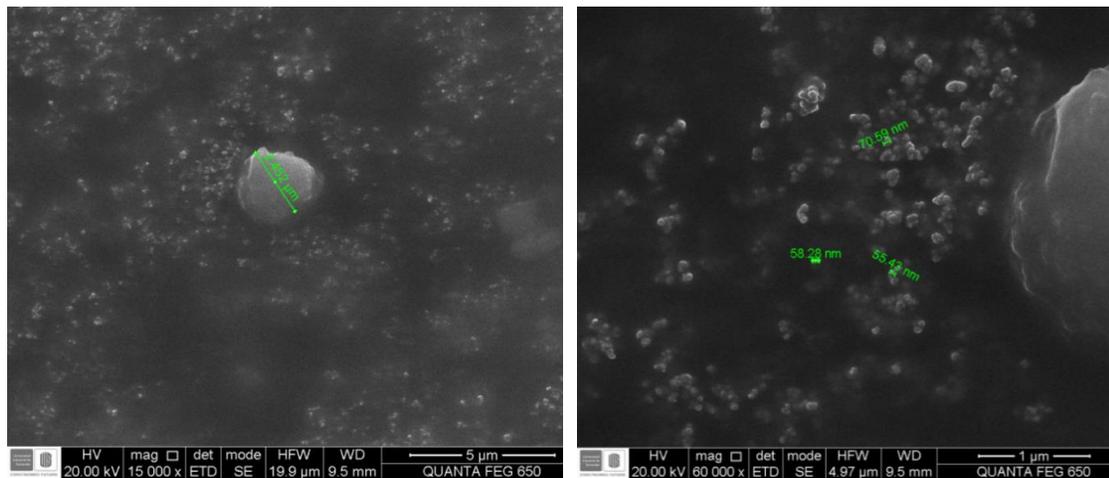


Figura 16. Micrografía TEM de la muestra M12.

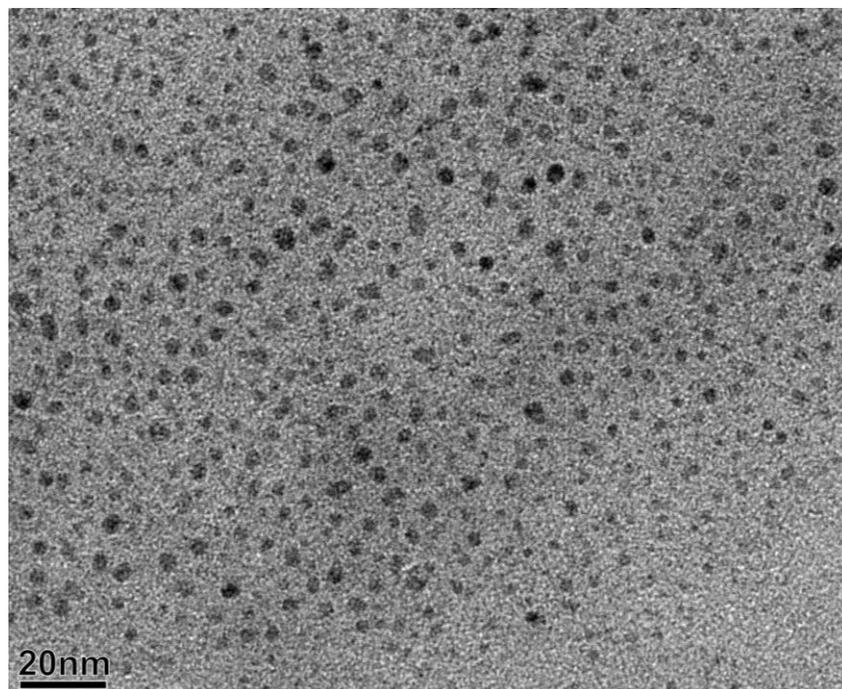
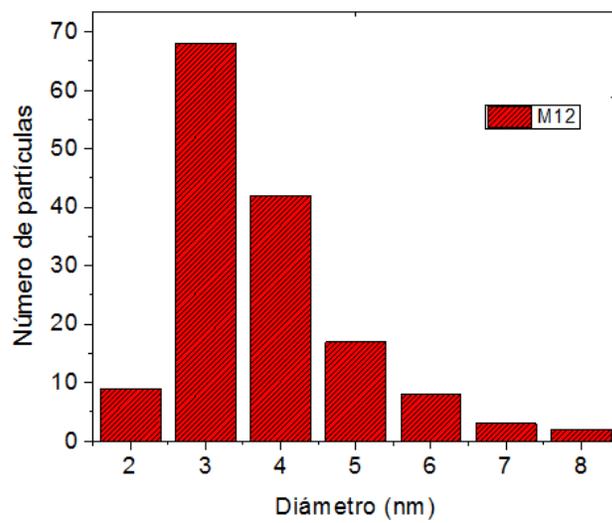


Figura 17. Distribución de tamaños de puntos de carbono en M12.



3.1.5 Caracterización por Espectroscopia FT-IR. En el análisis por espectroscopia infrarroja se identifican los grupos funcionales sobre la superficie de las nanopartículas de carbono. En la tabla 4 se presentan las señales identificadas para las muestras sintetizadas bajo irradiación con longitud de onda 532nm durante 60 minutos.

Tabla 4. Identificación de las bandas IR para las muestras sintetizadas a 532nm.

Banda	Modo vibracional	Posición (cm ⁻¹)					
		M07 (10mJ)	M08 (20mJ)	M09 (30mJ)	M10 (40mJ)	M11 (50mJ)	M12 (60mJ)
1	Tensión O-H	---	---	3390	3430	3376	3400
2	Tensión en enlaces =C-H	3068	3076	3074	3068	---	---
3	Tensión en enlaces CH ₃ CH ₂	2957, 2925, 2872, 2957					
4	Tensión en enlaces C=O	1725	1727	1725	1726	1724	1726
5	Tensión en enlaces C=C de los anillos aromáticos	1599, 1579	1600, 1579	1600, 1580	1600, 1580	1642	1601
6	Tijereteo C-H	1460	1461	1461	1462	1452	1457
7	Flexión simétrica CH ₃	1379	1380	1380	1379	1390	1379
8	Tensión C-O	1270	1271	1272	1272	1296	1276
9	Tensión C-O	1120	1120	1121	1120	---	---
10	C-O-C tensión anti simétrica	1070, 949	946	1069, 936	1069, 954	953	1070, 925
11	Flexión fuera del plano de los anillos aromáticos	740	742	743	741	760	---

Para el espectro IR de la muestra irradiada con 10mJ, figura 18, se observan bandas estrechas e intensas, característico de sistema moleculares pequeños, estas mismas características se observan en los espectros irradiados a 20mJ, 30mJ y 40mJ, ver anexo E. En los espectros de muestras irradiada a 50mJ (anexo E) y 60mJ, figura 19, se observa un acomplejamiento en las estructuras que se forman, las bandas son anchas, disminuye la intensidad todos los picos, excepto en la región de 900cm⁻¹, donde la banda asociada a tensión en los grupos C-O-C se hace más ancha y aumenta en intensidad.

Figura 18. Espectro FTIR-ATR de la muestra M07

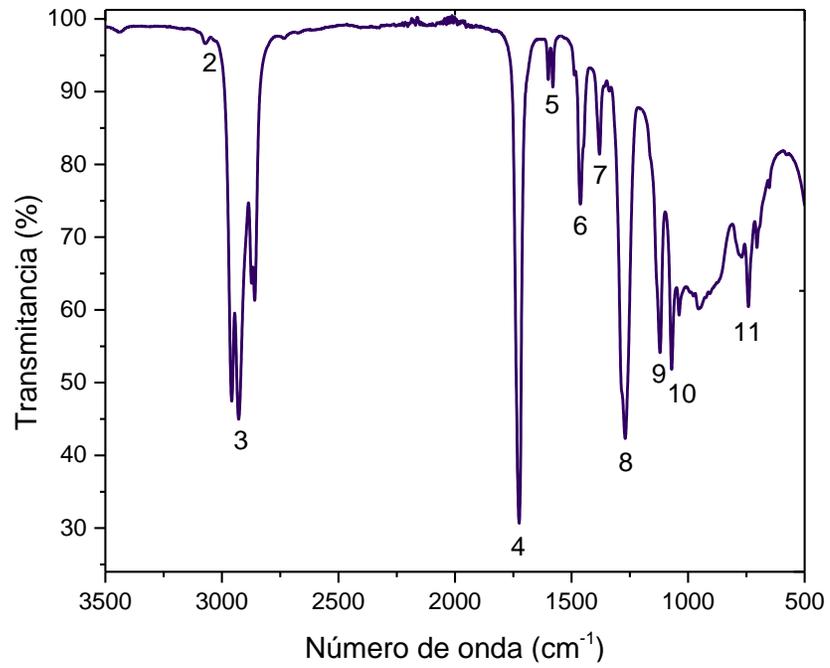
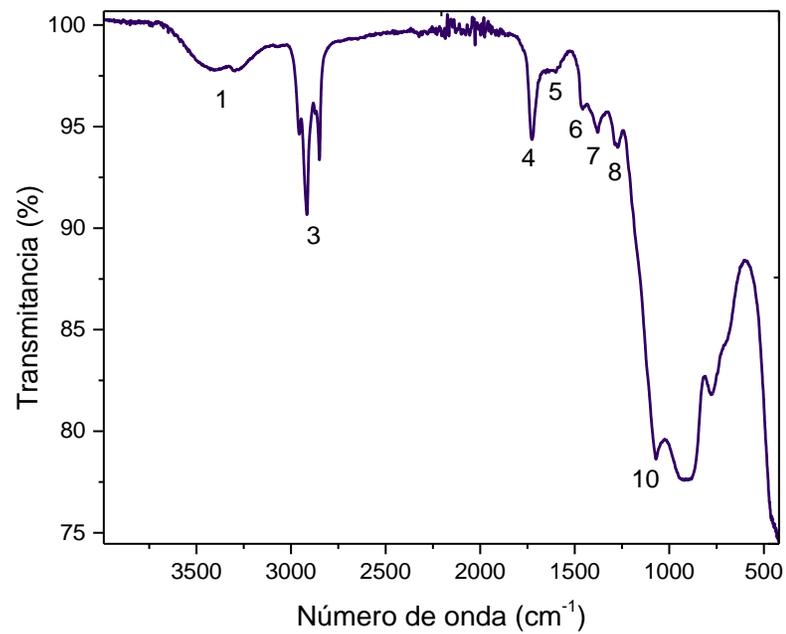
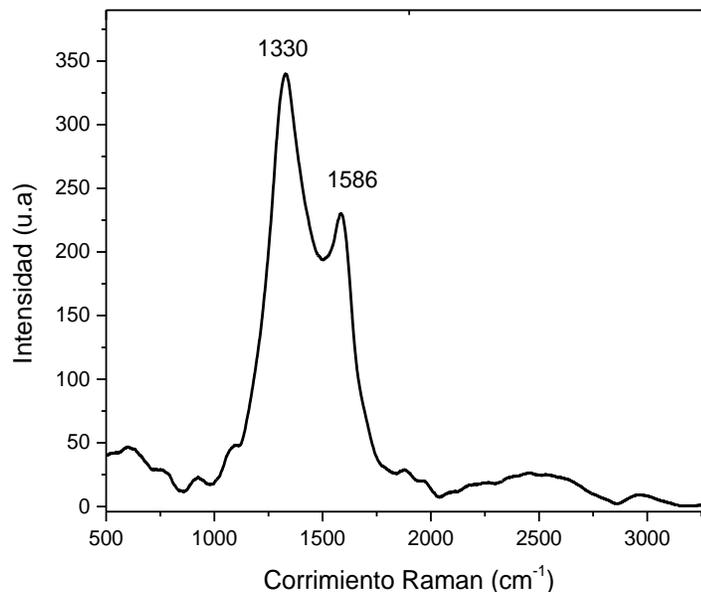


Figura 19. Espectro FTIR-ATR de la muestra M12.



3.1.6 Caracterización por Espectroscopia Raman. El espectro Raman se tomó con el láser de 785nm, 10 scans, 25% de la energía y tiempo de integración de 40 segundos, focalizando con lente 100X. Para las muestras sintetizadas con baja energía no se obtuvo el espectro Raman característico de las nanoestructuras de carbono. Para la muestra M12 el espectro se presenta en la figura 20, donde se observa la banda D en 1330cm^{-1} que surge debido a la generación de nuevos enlaces con hibridación sp^3 (desorden) y la banda G en 1586cm^{-1} que surge de las vibraciones en el plano de los anillos aromáticos (hibridación sp^2). En el caso de grafito y asociado al número de capas, aparece la banda 2D alrededor de 2700cm^{-1} , que no es visible en este espectro. Se puede observar una mayor intensidad de la banda D, que está asociada con carbonos con hibridación tipo sp^3 , que da una relación de desorden estructural I_D/I_G de 1,478; por lo que se puede esperar que las estructuras sintetizadas sean CQDs o CNDs, sin embargo, existen reportes de GQDs donde la relación de bandas es mayor a 1,0 [10][43].

Figura 20. Espectro Raman de la muestra M12.



3.1.7 Caracterización por Espectroscopia XPS. En la figura 21 se observa el espectro general de la muestra M12 obtenido mediante la técnica XPS, en la que se identifica la presencia de carbono en 284,6eV con un porcentaje de 72,49% y Oxígeno en 532,8eV con un porcentaje de 27,51%. En la figura 22 se observan los espectros de alta resolución en la zona del carbono (C1s) y Oxígeno (O1s). La deconvolución de la señal C1s, permite la identificación, según bases de datos [69], de los enlaces C-C (284,8eV), C=O (288,5eV) y C-O (286,7eV), donde FWHM para cada banda es 2,3eV. La señal del O1s puede deconvolucionarse en tres picos, el primero asociado al oxígeno que está doblemente enlazado al carbono en un grupo éster (C=O)-O-R (531,2eV), el segundo asociado al oxígeno con enlace sencillo al carbono de un grupo C-O-C o C-OH (532,79eV) y el tercero asociado al oxígeno con enlace sencillo a los carbonos (C=O)-O-R (534,2eV), para cada banda de la señal de oxígeno el FWHM es 2,4eV.

Figura 21. Espectro general XPS para la muestra M12.

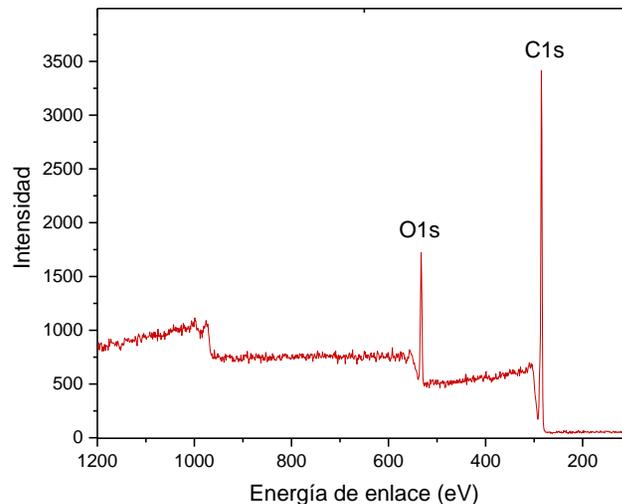
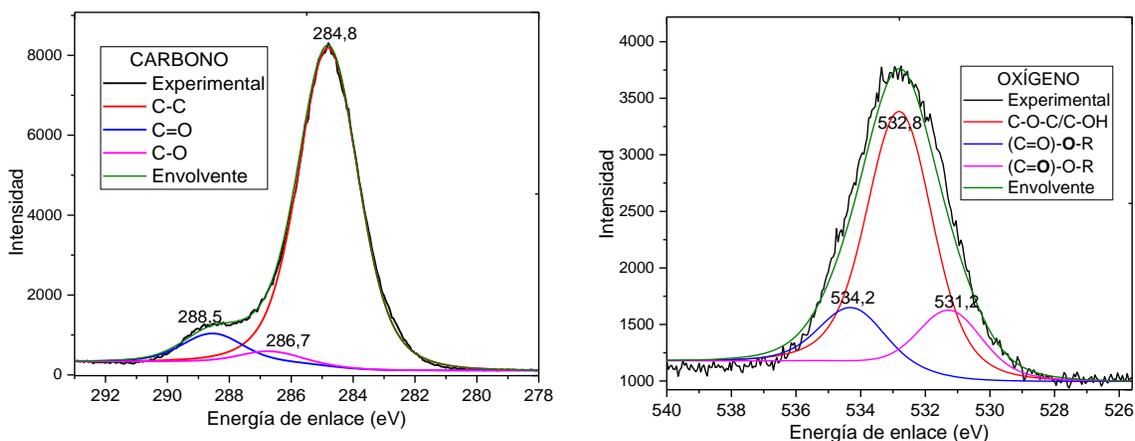


Figura 22. Deconvolución de espectros de alta resolución en las regiones correspondientes a los elementos C1s, O1s.



3.2 NANOPUNTOS DE CARBONO A PARTIR DE BENCENO

La irradiación de benceno (30 minutos, 1064nm y 35mJ/pulso) produce la formación de material carbonáceo entre los que se encuentran NPC. En la figura 23 se observa el cambio de color del sistema en las diferentes etapas de preparación: (a) benceno puro, (b) mezcla de benceno y ONi antes de ser irradiado; (c) sistema obtenido después de la irradiación y (d) sedimentación parcial después de 15 minutos de haber sido suspendida la agitación magnética.

El benceno se elimina por evaporación y el residuo, figura 24(a), que contiene el material carbonáceo y NiO, se dispersa en 3ml etanol. Para separar las nanopartículas y eliminar el NiO, la solución se pone en baño de ultrasonido por dos horas a temperatura ambiente, luego, se centrifuga a 12000rev/min durante 45 minutos, se separa el sobrenadante y se centrifuga a 16000 rev/min durante una hora. Se toma el sobrenadante y se pasa por un filtro jeringa de 100nm. La solución final, figura

24(b), tiene un color amarillento, se identifica como M25 y se caracteriza por las diferentes técnicas. El precipitado de la segunda centrifugación, se analiza por SEM.

Figura 23. Cambio de color del sistema en las diferentes etapas de preparación: (a) Benceno. (b) Benceno y oxido de níquel antes y (c) después de la irradiación. (d) Separación parcial del material carbonáceo y benceno que contiene NPC.

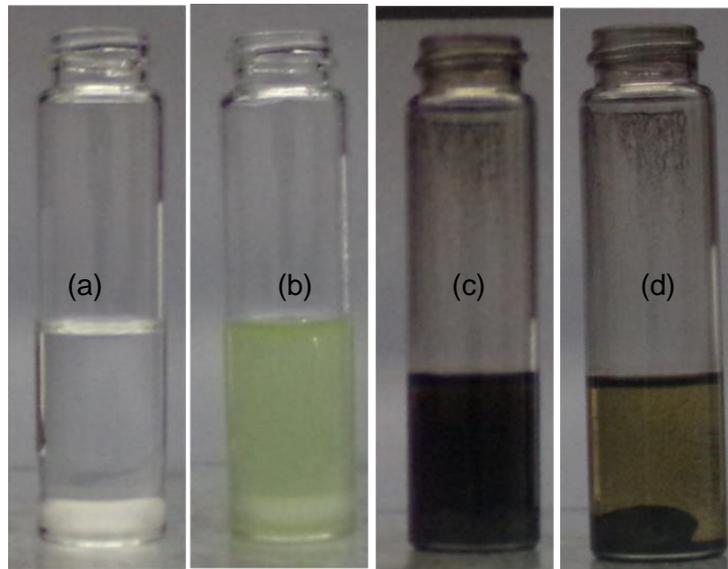
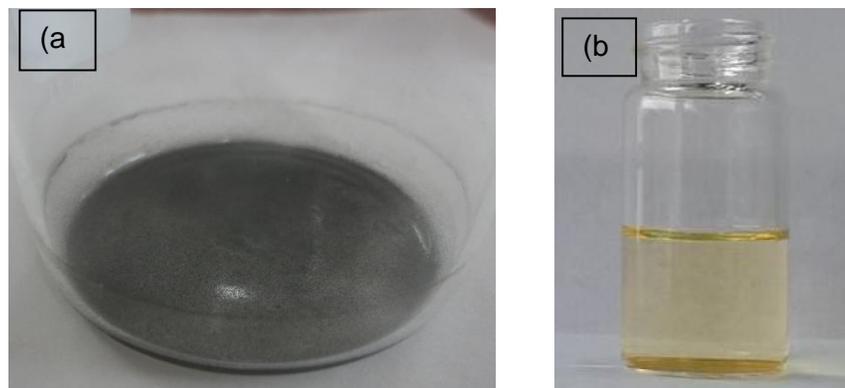
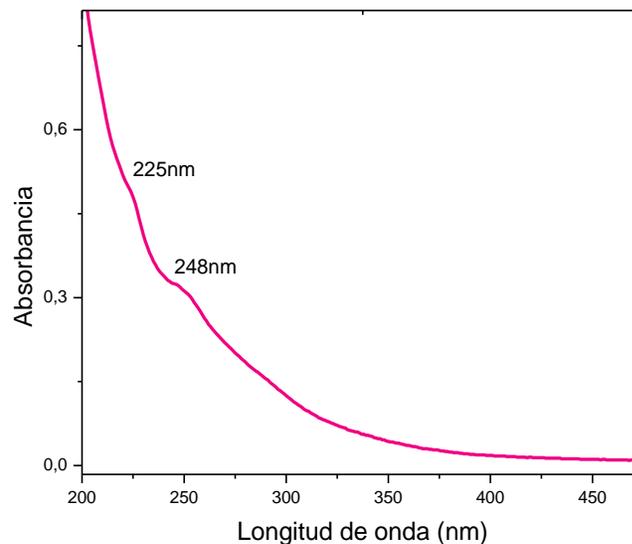


Figura 24. Carbonización del benceno en proceso de síntesis y solución que contiene los CNDs.



3.2.1 Espectroscopia de absorción UV-Vis. En el espectro UV-Vis se observa absorción en la región UV, con dos hombros en 225nm y 248nm debido a las transiciones aromáticas $\pi-\pi^*$, figura 25. Las dos señales pueden generarse por la presencia de dos grupos de nanopartículas de diferente tamaño [36]. Se observa absorción en la región superior a 270nm, pero no una señal definida que pueda ser asociadas a transiciones $n-\pi^*$ de los enlaces C=O, comportamiento que es atribuido a las características de pasivación de la superficie de los puntos [51].

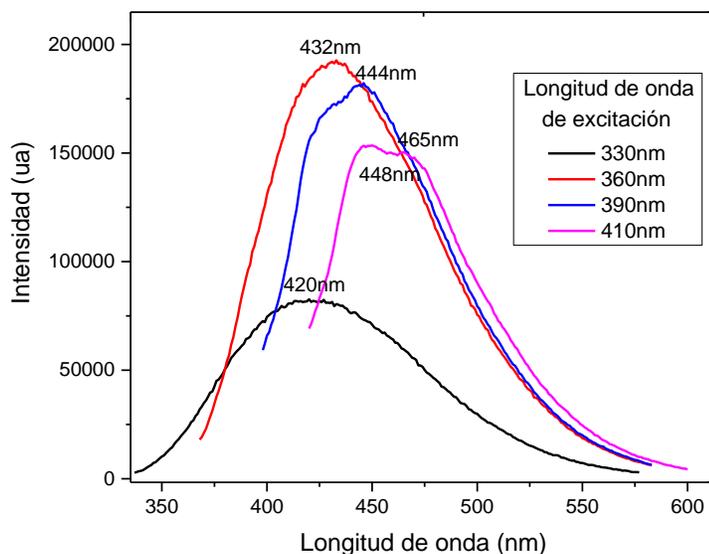
Figura 25. Espectro UV-Vis de la muestra M25.



3.2.2 Fluorescencia en régimen estacionario. El espectro de fluorescencia muestra la dependencia en la emisión con la longitud de onda de excitación, figura 26. A medida que se incrementa la longitud de onda de excitación, aumenta la longitud de onda de emisión, pero la diferencia entre estos dos valores se reduce. Para una excitación a 410nm, se observan máximos en la emisión a 448nm y 465nm. Este comportamiento es característico de los CNDs, debido a que su fluorescencia está gobernada por mecanismos extrínsecos. Se observa que para excitación a 360nm se encuentra la máxima intensidad en la emisión a 432nm y ancho a altura

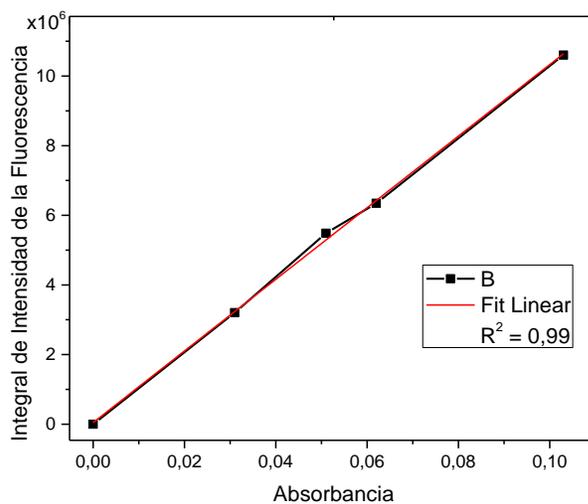
media (FWHM) de 98nm. Aunque el máximo en la emisión de la fluorescencia tiene un valor similar a la emisión de las partículas sintetizadas a partir de grafito, no implica que las características estructurales y los grupos funcionales que están pasivando su superficie sean iguales.

Figura 26. Espectro de Fluorescencia de la muestra M25.



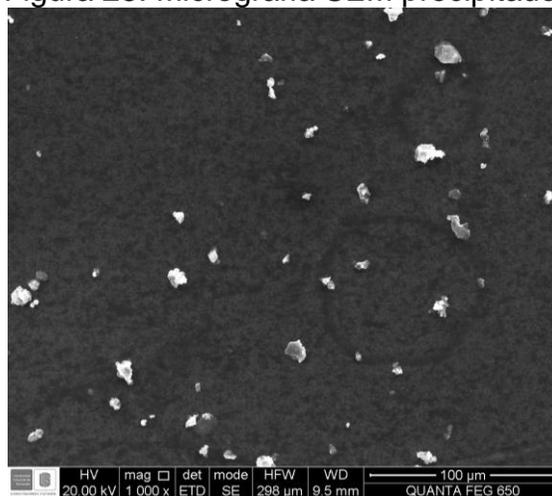
3.2.3 Rendimiento cuántico. Se siguió el procedimiento anteriormente planteado, por tal razón, se prepararon soluciones con absorbancias de 0.018, 0.031, 0.051, 0.062 y 0.103 para $\lambda=360\text{nm}$. Se adquirió el espectro de fluorescencia y se calculó el área en el espectro obtenido en el rango 390nm a 530nm. Al utilizar la ecuación (1) se obtiene rendimiento cuántico de fluorescencia de 0,052; valor que es superior al obtenido en la síntesis a partir de grafito. La gráfica del área integrada de fluorescencia versus absorbancia se presenta en la figura 27.

Figura 27. Área integrada de fluorescencia vs absorbancia para la muestra M25.



3.2.4 Caracterización por Microscopias SEM y TEM. En la caracterización por SEM del precipitado de la centrifugación final se observan partículas de tamaños entre 2µm y 13µm, figura 28. Al hacer análisis elemental se encuentran residuos de Níquel, figura 29. El acercamiento en la imagen a las partículas de tamaño micro-métrico permite observar que los aglomerados carbonáceo tienen una organización laminar, figura 29.

Figura 28. Micrografía SEM precipitado.



En la imagen TEM del sobrenadante, figura 30, se observan nanopartículas de forma circular, oscuras y de 4nm de tamaño promedio, figura 30. Nuevamente, las múltiples capas que poseen las nanoestructuras que se están formando, se reflejan en el marcado contraste de los puntos en las imágenes, sugiriendo la formación de CQDs o CNDs.

Figura 29. Análisis EDS de precipitado.

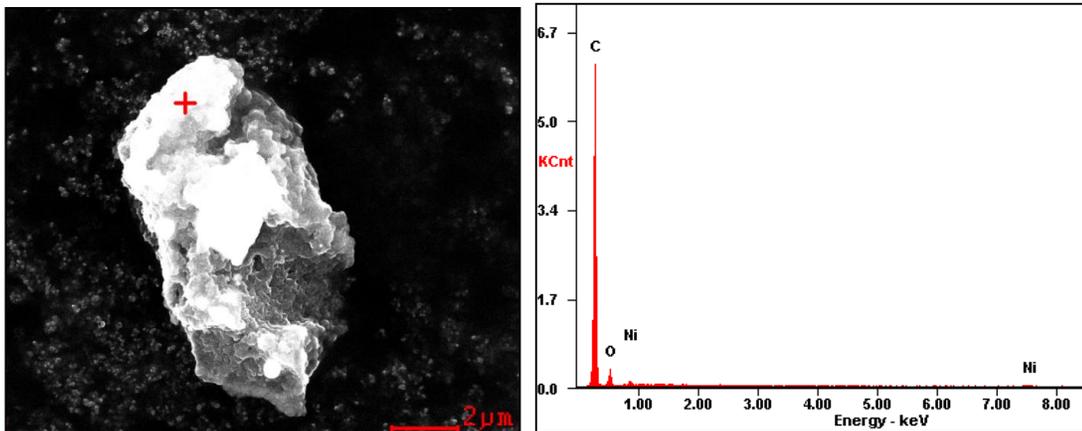
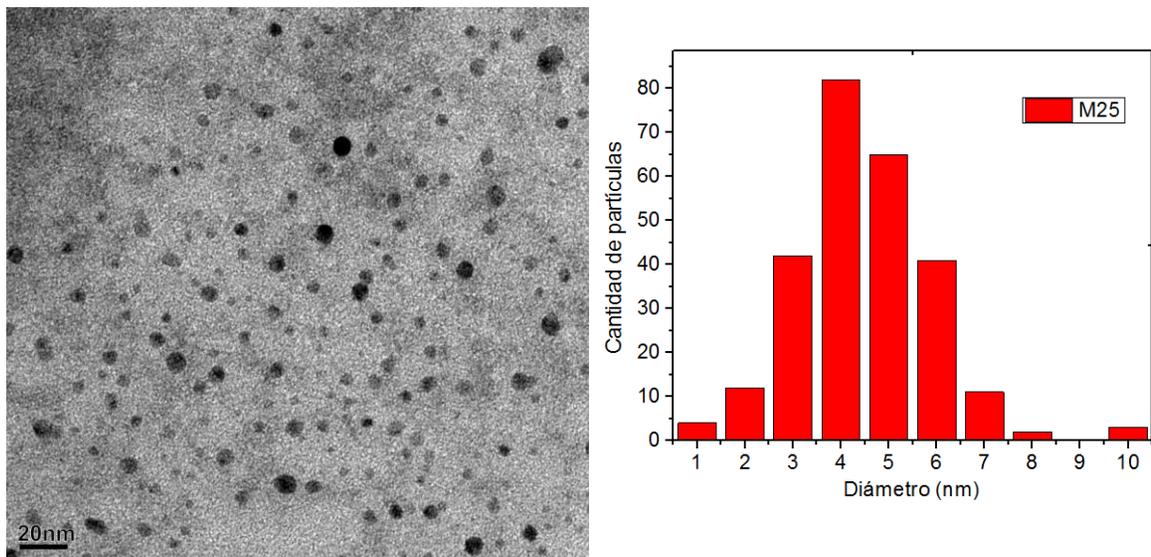


Figura 30. Micrografía TEM de puntos de carbono M25 y distribución de tamaños.

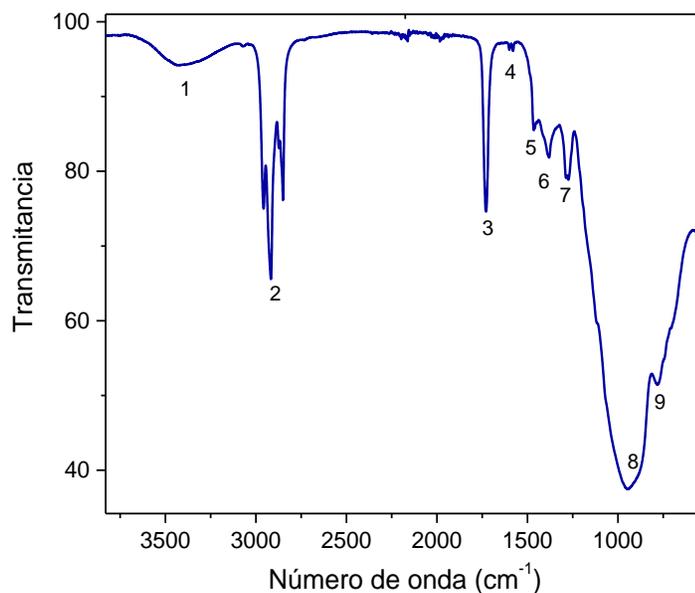


3.2.5 Caracterización por Espectroscopia FT-IR. El espectro obtenido por espectroscopia infrarroja de la muestra M25 se observa en la figura 31 y la identificación de las bandas se presenta en la tabla 5. En este espectro se observa una banda ancha en la región que corresponde a enlaces de grupos C-O-C y una señal con menos intensidad de enlaces C=O.

Tabla 5. Identificación de las bandas IR.

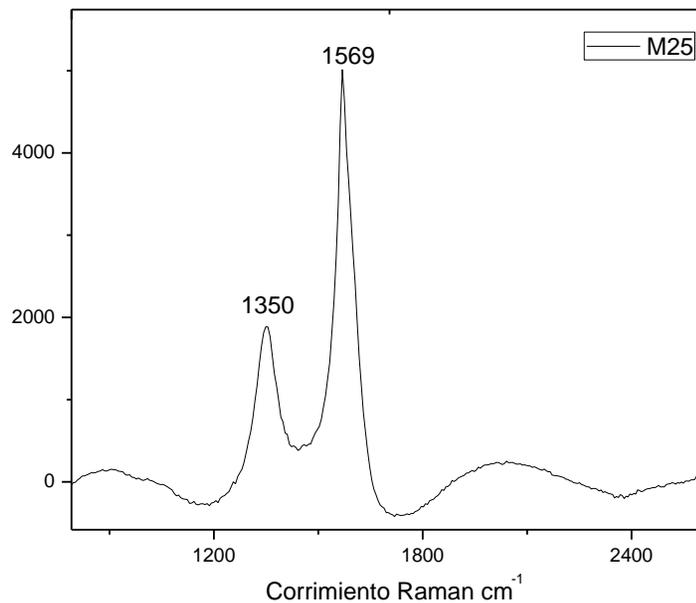
Banda	Modo vibracional	Posición (cm ⁻¹)
1	Tensión O-H	3415
2	Tensión en enlaces CH ₃ CH ₂	2950, 2917, 2872, 2850
3	Tensión en enlaces C=O	1728
4	Tensión enlaces C=C de los anillos aromáticos	1600, 1578
5	Tijereteo C-H	1466
6	Flexión simétrica CH ₃	1385
7	Tensión C-O	1278
8	C-O-C tensión anti simétrica	938
9	Flexión fuera del plano	775

Figura 31. Espectro FTIR-ATR de muestra M25.



3.2.6 Caracterización por Espectroscopia Raman. El espectro Raman que se observa en la figura 32 se tomó con el láser de 532nm, 10 scans, 25% de la energía, tiempo de integración de 20 segundos y focalizando con lente 100X. En el espectro se observa la banda D en 1350cm^{-1} que surge debido a la generación de nuevos enlaces con hibridación sp^3 (desorden) y la banda G en 1569cm^{-1} que surge de las vibraciones en el plano de los anillos aromáticos (hibridación sp^2). La banda G aparece a un menor número de onda respecto a los NPC sintetizados a partir de grafito, el corrimiento a menores valores está relacionado al aumento en la masa de las estructuras que generan la señal, lo que es coherente con los resultados del TEM, donde el tamaño de partícula aumenta en un nanómetro. La relación de desorden estructural I_D/I_G de 0,376 disminuye significativamente respecto a los NPC sintetizados a partir de grafito; por lo que se puede esperar que las estructuras sintetizadas sean CQDs o GQDs.

Figura 32. Espectro Raman M25.



3.2.7 Caracterización por Espectroscopia XPS. En la figura 33 se observa el espectro general de la muestra M25 obtenido por XPS, en la que se identifica la presencia de carbono en 284,6eV con un porcentaje de 84,41% y oxígeno en 532,8eV con un porcentaje de 15,58%, la señal de cobre se debe a la cinta sobre la que es depositada la muestra para realizar el análisis. No se observa señal de níquel, confirmando su eliminación en el proceso de sonicación y centrifugado. En la figura 34, se observan los espectros de alta resolución en la zona del carbono (C1s) y oxígeno (O1s). La deconvolución de la señal C1s, permite la identificación, según bases de datos [69], de los enlaces C-C (284,6eV), C=O (286,9eV y 288,3eV) y C-O (285,7eV), donde FWHM es 1,067eV para todas las bandas. La señal del O1s puede deconvolucionarse en tres picos, el primero asociado al oxígeno que está doblemente enlazado al carbono (C=O)-O-R (531,16eV), el segundo asociado al oxígeno con enlace sencillo al carbono de un grupo C-O-C o C-OH (532,35eV) y el tercero asociado al oxígeno con enlace sencillo a los carbonos (C=O)-O-R (533,87eV), donde FWHM es 2,93eV para todas las bandas. Al igual que en el espectro FT-IR la señal es más intensa para los enlaces C-O-C.

Figura 33. Espectro general XPS para muestra M25.

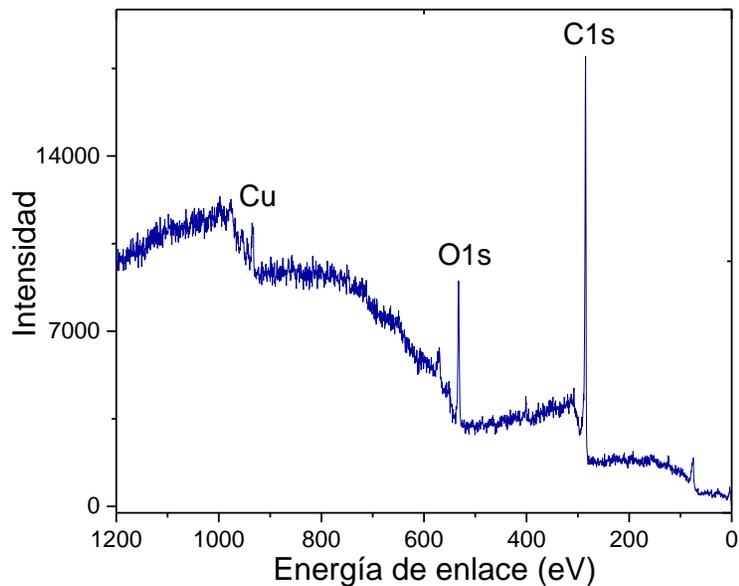
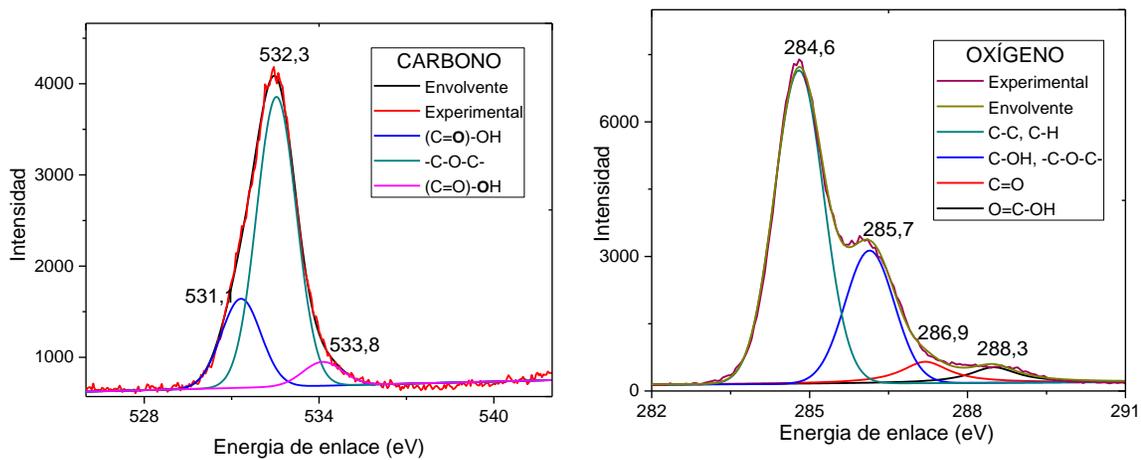


Figura 34. Deconvolución de espectros de alta resolución en las regiones correspondientes a los elementos C1s, O1s.



4. CONCLUSIONES

El objetivo principal de este trabajo de grado fue la exploración de la técnica ablación láser en medio líquido como método para sintetizar nanopuntos fluorescentes de Carbono (NPC) y realizar la caracterización mediante las técnicas espectroscópicas disponibles.

Se establecieron dos procedimientos de síntesis de NPC, mediante ablación láser a través de las rutas *top-down* (grafito-etanol) y *bottom-up* (benceno-NiO).

Para la ablación láser de grafito en etanol, se encontraron parámetros de energía, longitud de onda y tiempo de irradiación que permiten obtener NPC, que absorben en la región ultravioleta, entre 200-400nm, y emiten en la región azul del espectro visible con un rendimiento cuántico máximo de 2,4%.

Se observó que el máximo de emisión en las bandas en los espectros de fluorescencia tiende a sufrir corrimiento al rojo a medida que se incrementa la energía de irradiación, y que el ancho a altura media (FWHM) de las bandas es mayor cuando la emisión se presenta a mayor longitud de onda.

El espectro IR permite observar que irradiaciones con energías menores a 50mJ producen estructuras con comportamiento molecular (bandas delgadas y bien definidas) y a mayor energía se observan bandas anchas que pueden atribuirse a procesos de mayor acomplejamiento de la estructura. Este mismo comportamiento se observa en el espectro Raman, para las muestras sintetizadas con energías menores no se observan, claramente, las bandas características D y G. Para la muestra sintetizada a mayor energía se obtiene una relación I_D/I_G de 1.478, que mide el grado de desorden estructural.

A partir de las micrografías TEM se pudo observar que en la muestra sintetizada a 60mJ, 532nm y 60 minutos de irradiación, producen NPC circulares, homogéneos, con un diámetro promedio de 3nm y su composición elemental, determinada por espectroscopia XPS, es principalmente carbono (72,49%) y oxígeno (27,51%).

Para obtener NPC con rendimientos cuánticos (QY) más altos a partir de grafito, es necesario irradiar durante una hora con energía de 60mJ. Con estos parámetros, la irradiación a 532nm produce NPC con mayor QY respecto a irradiaciones con 1064nm. En energías menores a 50mJ, las muestras con valores más altos de QY se obtienen irradiando a 1064nm.

En la síntesis por ablación láser de benceno con óxido de níquel se trabajó con parámetros experimentales reportados, encontrando que esta ruta produce NPC que absorben en la región ultravioleta, entre 200-400nm, y emiten en la región azul del espectro visible con un rendimiento cuántico de 5,2%.

Los NPC presentan un menor desorden estructural, con relación I_D/I_G de 0,376. El espectro IR tiene un comportamiento similar a las muestras sintetizadas con mayor energía por ruta *top-down* (bandas anchas). En las micrografías TEM se observó que esta ruta también produce NPC circulares, homogéneos, pero con diámetros promedio de 4nm y con menor cantidad de oxígeno en su composición (15,58%), determinada a partir del espectro XPS, y que asigna una composición de (84,41%) para el carbono.

5. RECOMENDACIONES

- Utilizar técnicas de caracterización como HRTEM (*High-resolution transmission electron microscopy*) y AFM (*Atomic force microscope*) que permitan estudiar la estructura de los nanopuntos obtenidos y clasificarlos como GQDs, CQDs o CNDs.
- Explorar el dopaje, durante la irradiación láser, de los NPC con heteroátomos, como Nitrógeno, Boro, Azufre, Flúor, entre otros, para mejorar el rendimiento cuántico de fluorescencia.
- A pesar de obtener rendimientos cuánticos bajos, es posible desarrollar proyectos de investigación dirigidos a la aplicación de los NPC como detectores por fluorescencia o marcadores luminosos en un cultivo celular.
- Aunque por la composición de los nanopuntos sintetizados, carbono, oxígeno e hidrógeno, podrían clasificarse como material biocompatible, es necesario evaluar la biotoxicidad ya que la morfología y propiedades de la superficie pueden ser responsables de la toxicidad de las nanopartículas.

BIBLIOGRAFIA

AMENDOLA, Vincenzo and MENEGHETTI, Moreno. What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 9, p 3027–3046.

CAYUELA, Angelina; Soriano, M. Laura; Carrillo-Carrión, Carolina and Valcárcel, Miguel. Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency. *Chem. Commun.* 2016, vol 52, p 1311-1326.

EKIMOV, Alexander; EFROS, Alexeis and ONUSHCHENKO L. Quantum Size Effect in Semiconductor Microcrystals, *Solid State Commun.*, 1985, vol. 56, no. 11, pp. 921–924.

GARCIA, Hermenegildo. Preparación y propiedades fotofísicas de materiales gráficos y puntos cuánticos basados en carbono. Aplicaciones en nanotecnología. Tesis doctoral química. Valencia. Universidad Politécnica de Valencia. 2016.

HABIBA, Khaled; MAKAROV, Vladimir; AVALOS, Javier; GUINEL, Maxime; WEINER, Brad and MORELL, Gerardo. Luminescent graphene quantum dots fabricated by pulsed laser synthesis. *Carbon.* 2013, vol 64, p 341–350.

HU, Shengliang; LIU, Jun; YANG, Jinlong and WANG, Yanzhong, Laser synthesis and size tailor of carbon quantum dots. *J. Nanoparticle Res.* 2011, vol. 13, no. 12, p 7247–7252.

SK, Mahasin; ANANTHANARAYANAN, Arundithi; HUANG, Lin; LIM, Kok and CHEN, Peng. Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots, *J. Mater. Chem. C.* 2014, vol. 2, no. 34, p. 6954.

WANG, Youfu and HU, Aiguo. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications, *J. Mater. Chem. C.* 2014, vol. 2, no. 34, p. 6921.

ZHANG, Wenfei; ZHU, Hai and YU, Sui. Realization of lasing emission from graphene quantum dots using titanium dioxide nanoparticles as light scatterers. *Nanoscale*, 2013, vol 5, p 1797.

ZHU, Shoujun; SONG, Yubin; ZHAO, Xiaohuan; SHAO, Jieren. ZHANG, Junhu and YANG, Bai. The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective. *Nano Res.* 2015, vol 8, no. 2, p 355–381.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. S. SANJAY AND A. C. PANDEY, A Brief Manifestation of Nanotechnology, *Chem. Mater. Sci.*, vol. 62, pp. 47–63, 2017.
- [2] A. JORIO, R. SAITO, G. DRESSELHAUS, and M. S. DRESSELHAUS, Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems. .
- [3] K. S. NOVOSELOV et al., Electric field effect in atomically thin carbon films., vol. 306, no. 5696. 2004.
- [4] Z. ZHANG, J. ZHANG, N. CHEN, and L. QU, Graphene quantum dots: an emerging material for energy-related applications and beyond, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 10, p. 8869, 2012.
- [5] S. ZHU et al., Strongly green-photoluminescent graphene quantum dots for bioimaging applications., *Chem. Commun. (Camb).*, vol. 47, no. 24, pp. 6858–6860, 2011.
- [6] I. MATAI, A. SACHDEV, and P. GOPINATH, Self-assembled hybrids of fluorescent carbon dots and PAMAM dendrimers for epirubicin delivery and intracellular imaging, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 21, pp. 11423–11435, 2015.
- [7] J. E. PELAYO, A. ZAZUETA, R. LOPEZ-DELGADO, E. SAUCEDO, and R. RUELAS, Silicon solar cell efficiency improvement employing the photoluminescent , down- shifting effects of carbon quantum dots, *Mater. Renew. Sustain. Energy*, vol. 5, no. 2, pp. 2–5, 2016.
- [8] N. WANG, Y. WANG, T. GUO, T. YANG, M. CHEN, and J. WANG, Green preparation of carbon dots with papaya as carbon source for effective fluorescent sensing of Iron (III) and Escherichia coli, *Biosens. Bioelectron.*, vol. 85, pp. 68–75, 2016.
- [9] J.-J. ZHU, J.-J. LI, H.-P. HUANG, and F.-F. CHENG, Quantum Dots for DNA Biosensing, *Quantum*, pp. 9–25, 2013.
- [10] D. PAN, J. ZHANG, Z. LI, and M. WU, Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots, *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 6, pp. 734–738, 2010.
- [11] L. ZHENG, Y. CHI, Y. DONG, J. LIN, and B. WANG, Electrochemiluminescence of water-soluble carbon nanocrystals released electrochemically from graphite, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 13, pp.

4564–4565, 2009.

- [12] A. SAHASRABUDHE, S. PANT, M. CHATTI, B. MAITI, P. DE, and S. ROY, One step, microwave assisted green synthesis of biocompatible carbon quantum dots and their composites for visible light photocatalysis, *AIP Conf. Proc.*, vol. 1591, pp. 353–355, 2014.
- [13] P. ATIENZAR, A. PRIMO, C. LAVORATO, R. MOLINARI, and H. GARCÍA, Preparation of graphene quantum dots from pyrolyzed alginate, *Langmuir*, vol. 29, no. 20, pp. 6141–6146, 2013.
- [14] S. HU, J. LIU, J. YANG, Y. WANG, and S. CAO, Laser synthesis and size tailor of carbon quantum dots, *J. Nanoparticle Res.*, vol. 13, no. 12, pp. 7247–7252, 2011.
- [15] V. AMENDOLA and M. MENEGHETTI, What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 15, no. 9, pp. 3027–3046, 2013.
- [16] T. TSUJI, T. HAMAGAMI, T. KAWAMURA, J. YAMAKI, and M. TSUJI, Laser ablation of cobalt and cobalt oxides in liquids: influence of solvent on composition of prepared nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 243, no. 1–4, pp. 214–219, 2005.
- [17] K. HABIBA, V. I. MAKAROV, J. AVALOS, M. J. F. GUINEL, B. R. WEINER, and G. MORELL, Luminescent graphene quantum dots fabricated by pulsed laser synthesis, *Carbon N. Y.*, vol. 64, pp. 341–350, 2013.
- [18] H. ZHU, W. ZHANG, and S. F. YU, Realization of lasing emission from graphene quantum dots using titanium dioxide nanoparticles as light scatterers, *Nanoscale*, vol. 5, no. 5, p. 1797, 2013.
- [19] Y. ARATONO, A. WADA, K. AKIYAMA, S. KITAZAWA, K. HOJOU, and H. NARAMOTO, Formation of fullerene (C 60) by laser ablation in superfluid helium at 1 . 5 K, vol. 408, pp. 247–251, 2005.
- [20] R. ROSSETTI, S. NAKAHARA, and L. E. BRUS, Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution, *J. Chem. Phys.*, vol. 79, no. 2, p. 1086, 1983.
- [21] A. I. EKIMOV, A. L. EFROS, and A. A. ONUSHCHENKO, Quantum Size Effect in Semiconductor Mircrocrystals, *Solid State Commun.*, vol. 56, no. 11, pp. 921–924, 1985.

- [22] X. XU et al., "Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 40, pp. 12736–12737, 2004.
- [23] L. A. PONOMARENKO et al., "Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots," *Science (80-.)*, vol. 320, no. 5874, pp. 356–358, 2008.
- [24] A. CAYUELA, M. L. SORIANO, C. CARRILLO-CARRIÓN, and M. VALCÁRCEL, Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency, *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 7, pp. 1311–1326, 2016.
- [25] MICHAEL GREENWOOD, Are Quantum Dots on the Brink of Their Big Break? May 2007, *Photonics Spectra*, 2007. [Online]. Available: <https://www.photonics.com/Article.aspx?AID=29421>. [Accessed: 23-Jan-2017].
- [26] A. P. ALIVISATOS, Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots, *Science (80-.)*, vol. 271, no. 5251, pp. 933–937, 1996.
- [27] "Quantum Dots — Quantum Dot Pioneers." [Online]. Available: <http://www.nanosysinc.com/what-we-do/quantum-dots/>. [Accessed: 23-Jan-2017].
- [28] S. ZHU, Y. SONG, X. ZHAO, J. SHAO, J. ZHANG, and B. YANG, The photoluminescence mechanism in carbon dots (graphene quantum dots, carbon nanodots, and polymer dots): current state and future perspective, *Nano Res.*, vol. 8, no. 2, pp. 355–381, 2015.
- [29] P. CHEN, M. A. SK, A. ANANTHANARAYANAN, L. HUANG, and K. H. LIM, Revealing the tunable photoluminescence properties of graphene quantum dots, *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 34, p. 6954, 2014.
- [30] H. LI et al., Water-soluble fluorescent carbon quantum dots and photocatalyst design, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 26, pp. 4430–4434, 2010.
- [31] A. ANANTHANARAYANAN et al., Facile synthesis of graphene quantum dots from 3D graphene and their application for Fe³⁺ sensing, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 20, pp. 3021–3026, 2014.
- [32] X. T. ZHENG, A. THAN, A. ANANTHANARAYA, D. H. KIM, and P. CHEN, Graphene quantum dots as universal fluorophores and their use in revealing regulated trafficking of insulin receptors in adipocytes, *ACS Nano*, vol. 7, no. 7, pp. 6278–6286, 2013.

- [33] X. YAN, X. CUI, and L. S. LI, Synthesis of large, stable colloidal graphene quantum dots with tunable size, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 17, pp. 5944–5945, 2010.
- [34] M. L. MUELLER, X. YAN, J. A. MCGUIRE, and L. S. LI, Triplet states and electronic relaxation in photoexcited graphene quantum dots, *Nano Lett.*, vol. 10, no. 7, pp. 2679–2682, 2010.
- [35] X. HE, H. LI, Y. LIU, H. HUANG, Z. KANG, and S.-T. LEE, Water soluble carbon nanoparticles: Hydrothermal synthesis and excellent photoluminescence properties, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 87, no. 2, pp. 326–332, 2011.
- [36] M.-K. K. and B. H. H. SUNG KIM, SUNG WON HWANG, Anomalous Behaviors of Visible Luminescence from Graphene Quantum Dots: Interplay between Size and Shape, *ACS Nano*, vol. 6, pp. 8203–8208, 2012.
- [37] Q. XU et al., Single-Particle Spectroscopic Measurements of Fluorescent Graphene Quantum Dots Single-Particle Spectroscopic Measurements of Fluorescent Graphene Quantum Dots, no. 12, pp. 10654–10661, 2013.
- [38] S. ZHANG, Building from the bottom up, *Mater. Today*, vol. 6, no. 5, pp. 20–27, 2003.
- [39] R. YE et al., Coal as an abundant source of graphene quantum dots., *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 2943, 2013.
- [40] L. LIN, ChemComm Creating high yield water soluble luminescent graphene quantum dots via exfoliating and disintegrating carbon nanotubes and graphite flakes , vol. 48, no. 82, 2012.
- [41] J. LU, P. S. E. YEO, C. K. GAN, P. WU, and K. P. LOH, Transforming C60 molecules into graphene quantum dots., *Nat. Nanotechnol.*, vol. 6, no. 4, pp. 247–252, 2011.
- [42] M. QIAN et al., Production of few-layer graphene through liquid-phase pulsed laser exfoliation of highly ordered pyrolytic graphite, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 258, no. 22, pp. 9092–9095, 2012.
- [43] P. RUSSO, A. HU, G. COMPAGNINI, W. W. DULEY, and N. Y. ZHOU, Femtosecond laser ablation of highly oriented pyrolytic graphite: a green route for large-scale production of porous graphene and graphene quantum dots, *Nanoscale*, vol. 6, no. 4, p. 2381, 2014.

- [44] S. SAHU, B. BEHERA, T. K. MAITI, and S. MOHAPATRA, Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents, *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 70, p. 8835, 2012.
- [45] L. WANG et al., Facile, green and clean one-step synthesis of carbon dots from wool: Application as a sensor for glyphosate detection based on the inner filter effect, *Talanta*, vol. 160, pp. 268–275, 2016.
- [46] B. B. GERSTEN, *Solvothermal Synthesis of Nanoparticles*, vol. 5, pp. 13–17.
- [47] D. A. ZAPATA, R. OLIVER, P. Y. FRANCESC, and E. CODA, La química de la radiación de microondas, *Técnica Ind.*, pp. 55–58, 2009.
- [48] S. QU, X. WANG, Q. LU, X. LIU, and L. WANG, A biocompatible fluorescent ink based on water-soluble luminescent carbon nanodots, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 51, no. 49, pp. 12215–12218, 2012.
- [49] X. HAI, Q.-X. MAO, W.-J. WANG, X.-F. WANG, X.-W. CHEN, and J.-H. WANG, An acid-free microwave approach to prepare highly luminescent boron-doped graphene quantum dots for cell imaging, *J. Mater. Chem. B*, vol. 3, no. 47, pp. 9109–9114, 2015.
- [50] Y. LI et al., An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics, *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 6, pp. 776–780, 2011.
- [51] Y. P. SUN et al., Quantum-sized carbon dots for bright and colorful photoluminescence, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 24, pp. 7756–7757, 2006.
- [52] S.-L. HU, K.-Y. NIU, J. SUN, J. YANG, N.-Q. ZHAO, and X.-W. DU, One-step synthesis of fluorescent carbon nanoparticles by laser irradiation, *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 4, pp. 484–488, 2009.
- [53] H. YU, X. LI, X. ZENG, and Y. LU, Preparation of carbon dots by non-focusing pulsed laser irradiation in toluene., *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 52, no. 4, pp. 819–822, 2016.
- [54] G. W. YANG, *Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals*, vol. 52, pp. 648–698, 2007.
- [55] D. BÄUERLE, *Laser Processing and Chemistry*, *Clim. Chang. 2013 - Phys. Sci. Basis*, vol. 53, no. 9, pp. 1–30, 2011.

- [56] V. AMENDOLA and M. MENEGHETTI, What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution?, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, pp. 3027–3046, 2012.
- [57] L. CAO et al., Carbon dots for multiphoton bioimaging, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 37, pp. 11318–11319, 2007.
- [58] Z. S. QIAN, X. Y. SHAN, L. J. CHAI, J. J. MA, J. R. CHEN, and H. FENG, DNA nanosensor based on biocompatible graphene quantum dots and carbon nanotubes., *Biosens. Bioelectron.*, vol. 60, pp. 64–70, 2014.
- [59] A. H. LOO, Z. SOFER, D. BOUŠA, P. ULBRICH, A. BONANNI, and M. PUMERA, Carboxylic Carbon Quantum Dots as a Fluorescent Sensing Platform for DNA Detection, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 3, pp. 1951–1957, 2016.
- [60] P. SUDHAGAR et al., Exploring Graphene Quantum Dots/TiO₂ interface in photoelectrochemical reactions: Solar to fuel conversion, *Electrochim. Acta*, vol. 187, pp. 249–255, 2016.
- [61] F. DU, Y. MIN, F. ZENG, C. YU, and S. WU, A targeted and FRET-based ratiometric fluorescent nanoprobe for imaging mitochondrial hydrogen peroxide in living cells, *Small*, vol. 10, no. 5, pp. 964–972, 2014.
- [62] H. SUN, N. GAO, L. WU, J. REN, W. WEI, and X. QU, Highly photoluminescent amino-functionalized graphene quantum dots used for sensing copper ions, *Chem. - A Eur. J.*, vol. 19, no. 40, pp. 13362–13368, 2013.
- [63] Y. DONG, G. LI, N. ZHOU, R. WANG, Y. CHI, and G. CHEN, Graphene quantum dot as a green and facile sensor for free chlorine in drinking water, *Anal. Chem.*, vol. 84, no. 19, pp. 8378–8382, 2012.
- [64] Y. WANG and A. HU, Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications, *J. Mater. Chem. C*, vol. 2, no. 34, p. 6921, 2014.
- [65] Y. E. PARK, S. K. SHIN, and S. M. PARK, The physical effects on the formation of polyynes by laser ablation, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 568–569, pp. 112–116, 2013.
- [66] A. T. R. WILLIAMS, S. A. WINFIELD, and J. N. MILLER, Relative fluorescence quantum yields using a computer-controlled luminescence spectrometer, *Analyst*, vol. 108, no. 1290, pp. 1067–1071, 1983.
- [67] G. GAUGLITZ, A. LORCH, and D. OELKRUG, Fluorescence quantum yield of

laser dyes determined by on-line computer evaluation, Z.Naturforsch., vol. 37a, pp. 219–223, 1982.

- [68] D. F. EATON, Reference materials for fluorescence measurement, Pure Appl. Chem., vol. 60, no. 7, pp. 1107–1114, 1988.
- [69] P. G. ROUXHET and M. J. GENET, XPS analysis of bio-organic systems, Surf. Interface Anal., vol. 43, no. 12, pp. 1453–1470, 2011.

ANEXOS

ANEXO A. Resultados espectroscopia de absorción UV-Vis por síntesis a partir de grafito.

Figura 1. Espectros de absorción de las muestras sintetizadas a partir de la irradiación con láser 532nm, durante 30 minutos y energías 10mJ (negro), 20mJ (rojo) y 30mJ (azul).

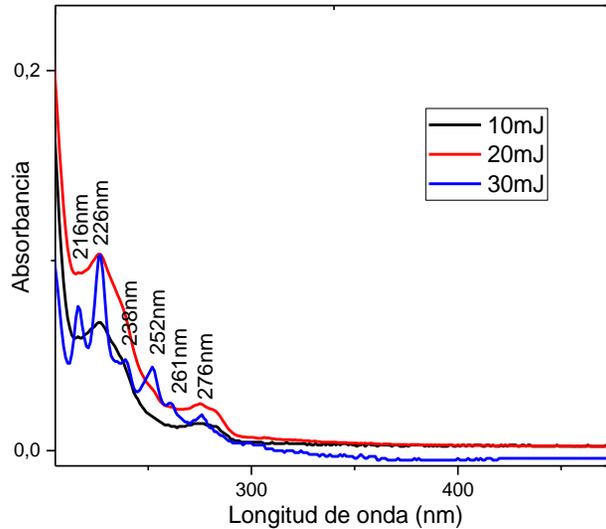


Figura 2. Espectros de absorción de las muestras sintetizadas a partir de la irradiación con láser 532nm, durante 30 minutos y energías 40mJ (negro), 50mJ (rojo) y 60mJ (azul).

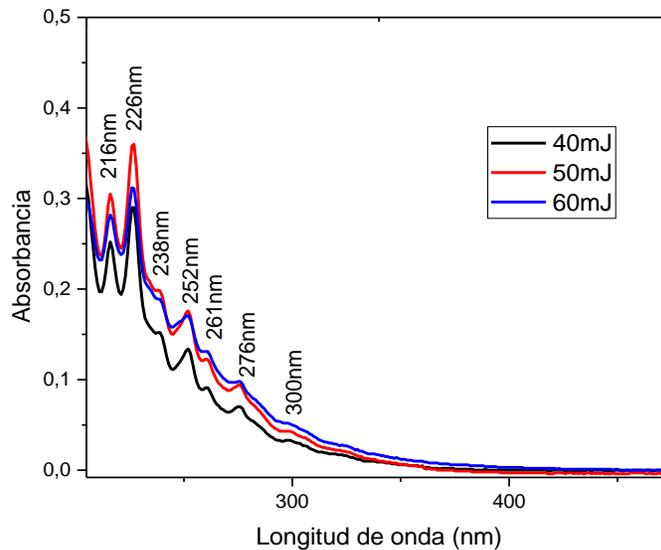


Figura 3. Espectros de absorción de las muestras sintetizadas a partir de la irradiación con láser 532nm, durante 60 minutos y energías 10mJ (negro), 20mJ (rojo) y 30mJ (azul).

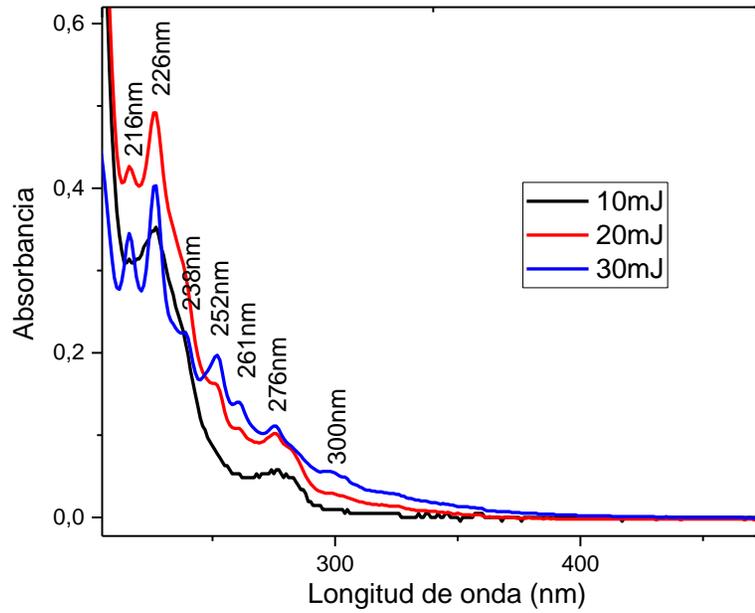


Figura 4. Espectros de absorción de las muestras sintetizadas a partir de la irradiación con láser 532nm, durante 60 minutos y energías 40mJ (negro), 50mJ (rojo) y 60mJ (azul).

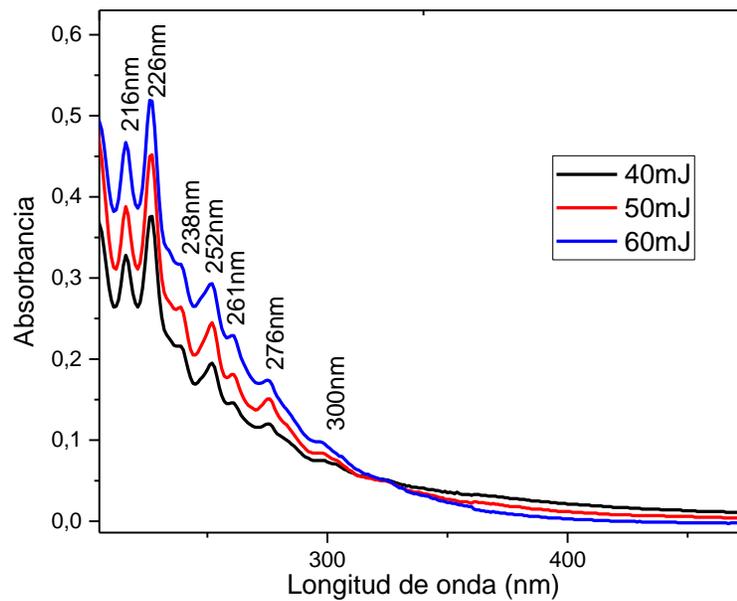


Figura 5. Espectros de absorción de las muestras sintetizadas a partir de la irradiación con láser 1064nm, durante 30 minutos y energías 10mJ (negro), 20mJ (rojo) y 30mJ (azul).

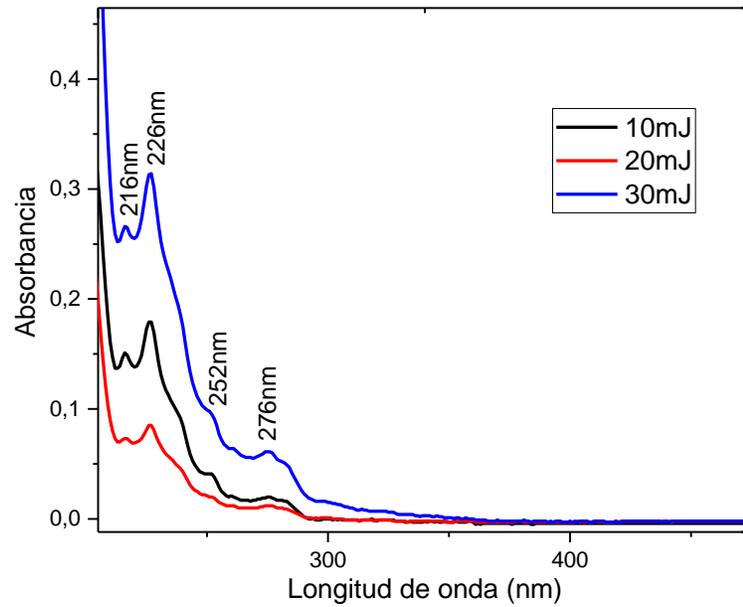


Figura 6. Espectros de absorción de las muestras sintetizadas a partir de la irradiación con láser 1064nm, durante 30 minutos y energías 40mJ (negro), 50mJ (rojo) y 60mJ (azul).

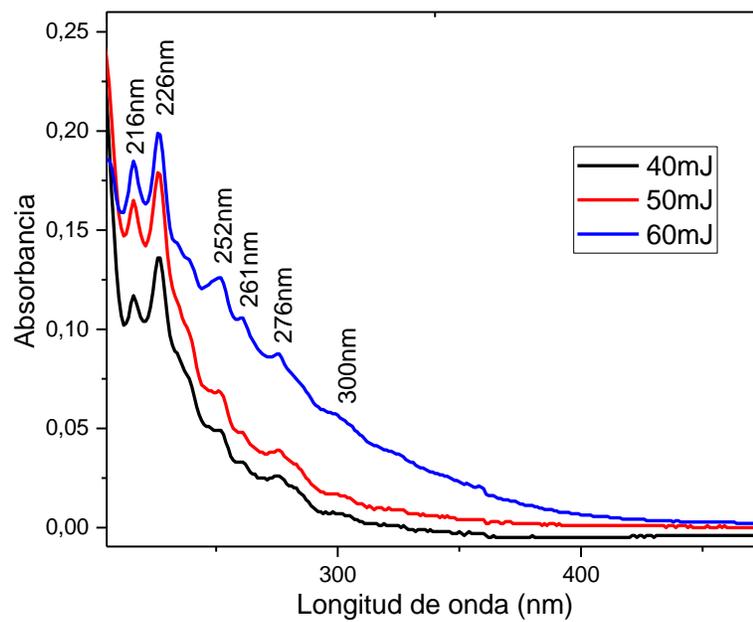


Figura 7. Espectros de absorción de las muestras sintetizadas a partir de la irradiación con láser 1064nm, durante 60 minutos y energías 10mJ (negro), 20mJ (rojo) y 30mJ (azul).

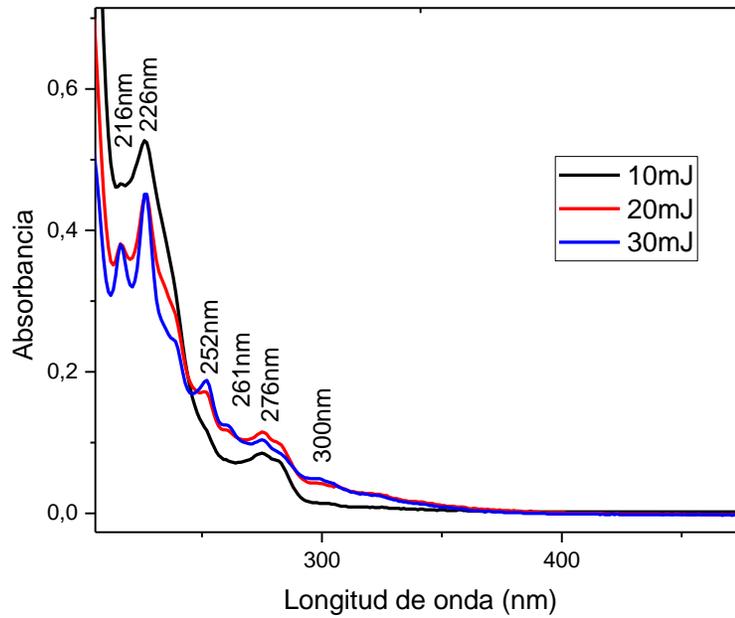
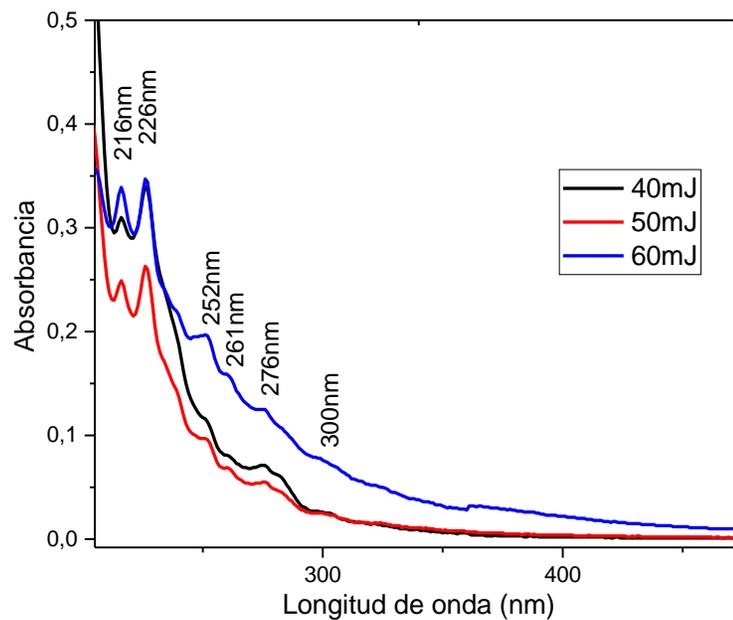


Figura 8. Espectros de absorción de las muestras sintetizadas a partir de la irradiación con láser 1064nm, durante 60 minutos y energías 40mJ (negro), 50mJ (rojo) y 60mJ (azul).



ANEXO B. Espectros de fluorescencia por síntesis a partir de grafito, de las muestras con láser 532nm y durante 60 minutos de irradiación.

Figura 9. Fluorescencia M07 (10mJ) a diferentes longitudes de onda de excitación.

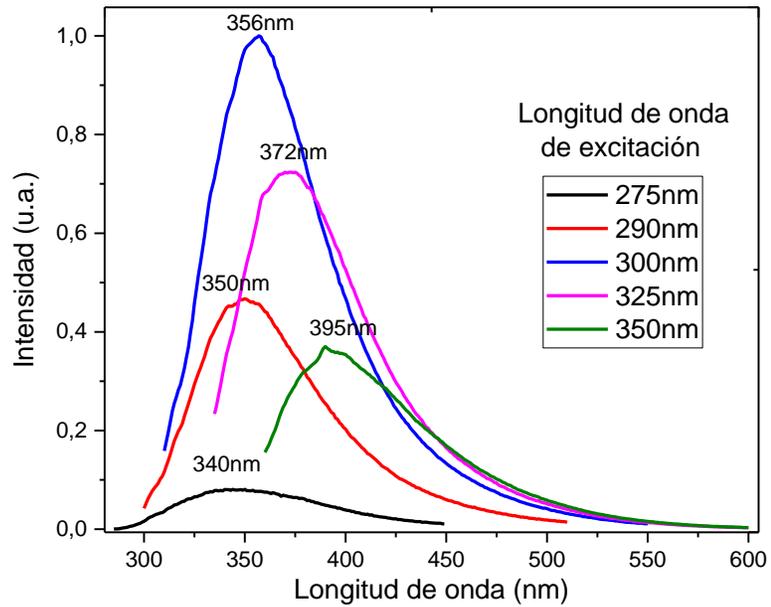


Figura 10. Fluorescencia M08 (20mJ) a diferentes longitudes de onda de excitación.

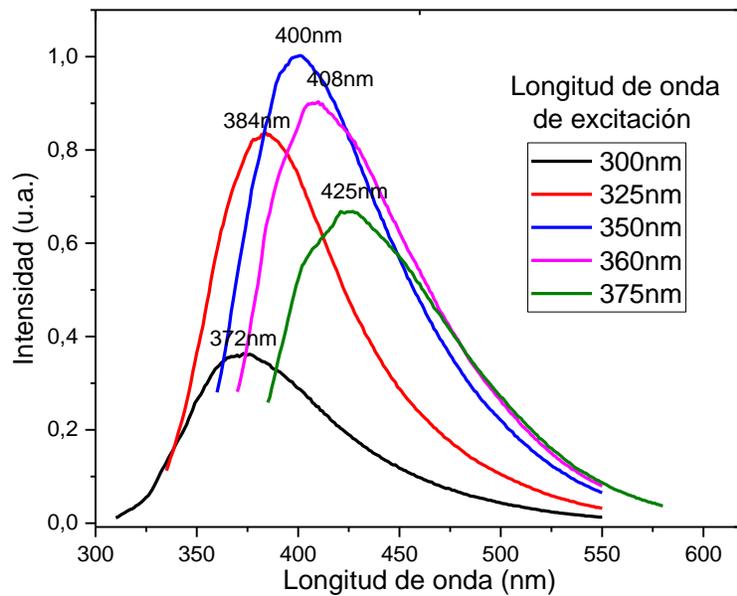


Figura 11. Fluorescencia M09 (30mJ) a diferentes longitudes de onda de excitación.

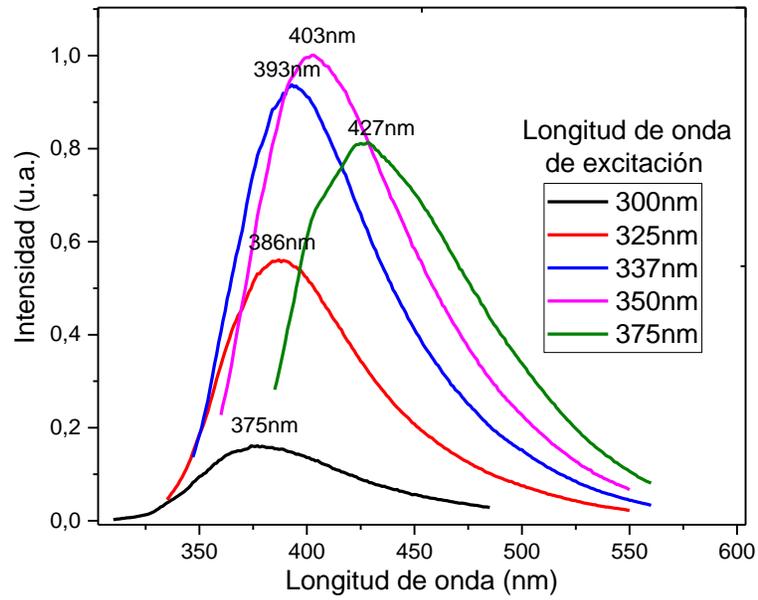


Figura 12. Fluorescencia M10 (40mJ) a diferentes longitudes de onda de excitación.

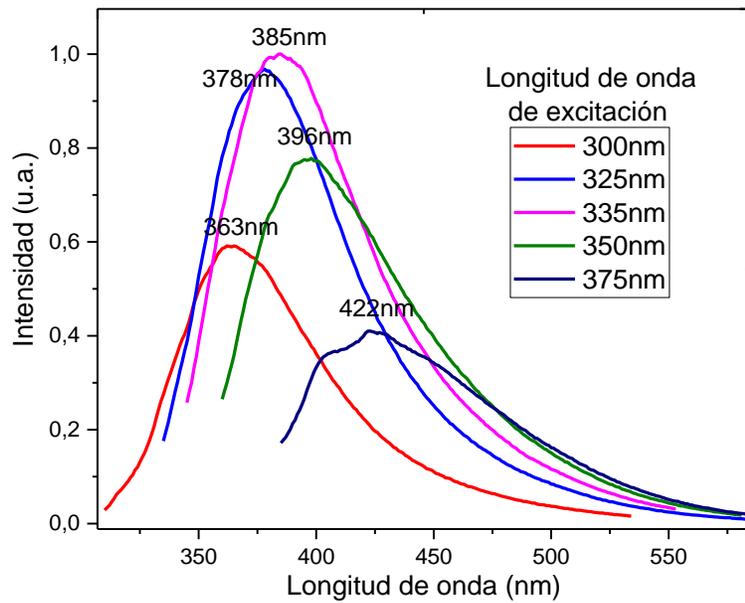
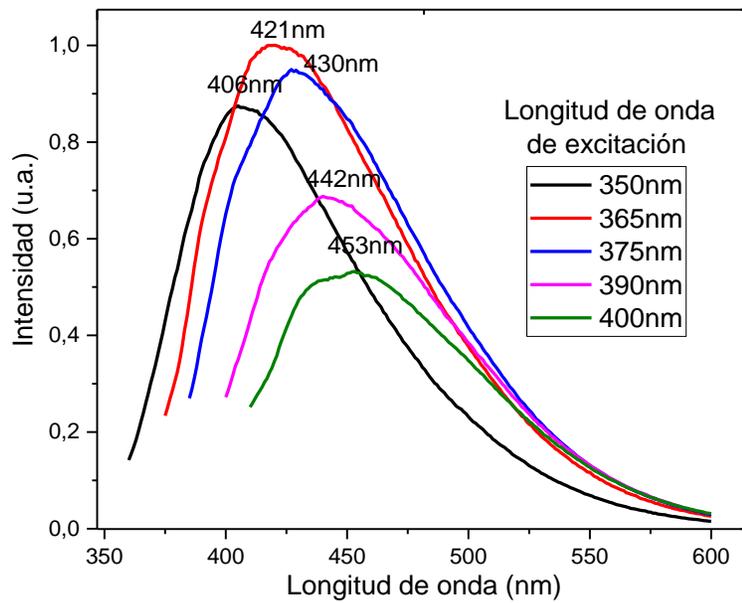


Figura 13. Fluorescencia M11 (50mJ) a diferentes longitudes de onda de excitación.



ANEXO C. Espectros de fluorescencia con mayor emisión para cada muestra, agrupados por longitud de onda y tiempo de irradiación.

Figura 14. Espectros de emisión para las muestras sintetizadas por 30 minutos con irradiación láser a 532nm

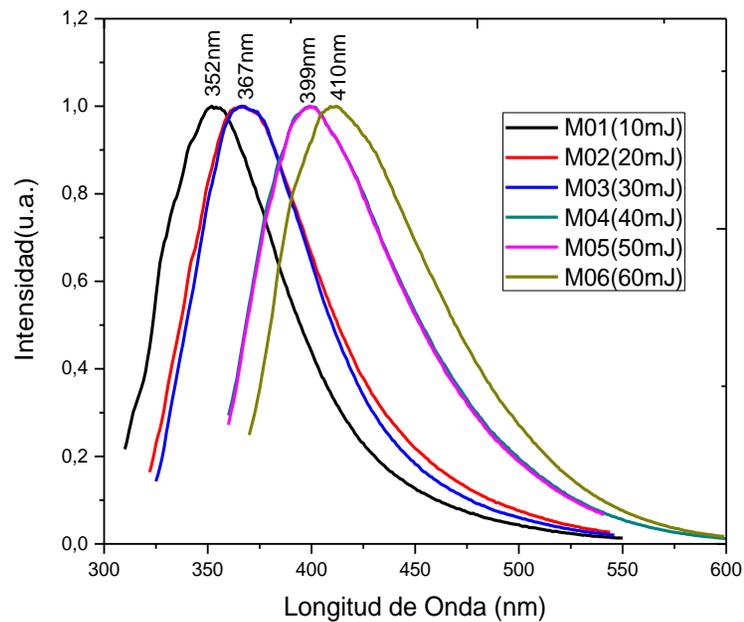


Figura 15. Espectros de emisión para las muestras sintetizadas por 60 minutos con irradiación láser a 532nm.

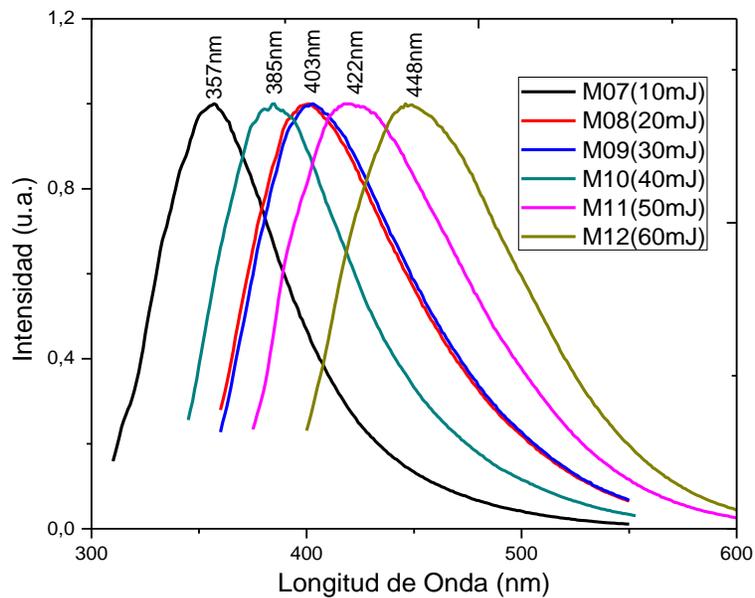


Figura 16. Espectros de emisión para las muestras sintetizadas por 30 minutos con irradiación láser a 1064nm.

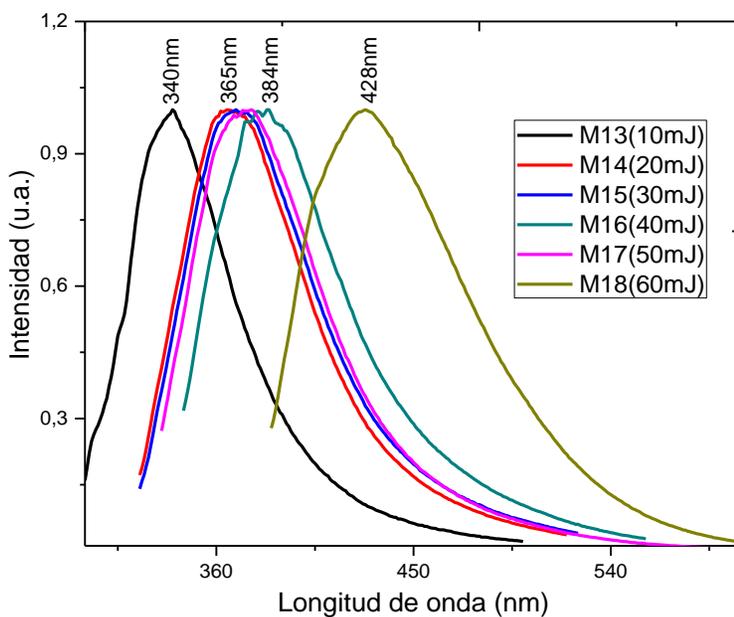
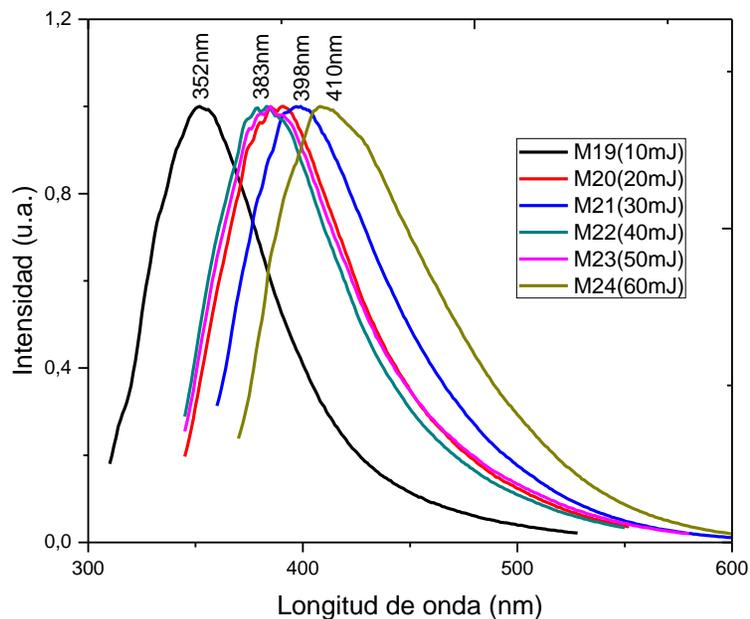


Figura 17. Espectros de emisión para las muestras sintetizadas por 60 minutos con irradiación láser a 1064nm.



ANEXO D. Gráficas área integrada de fluorescencia versus absorbancia, para el cálculo de rendimiento cuánticos.

Figura 18. Antraceno

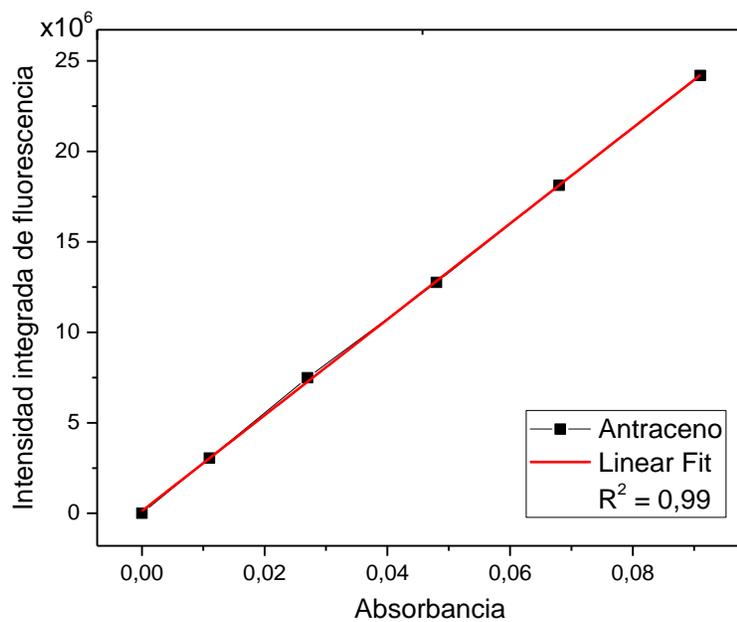


Figura 19. M02(20mJ) y M03(30mJ)

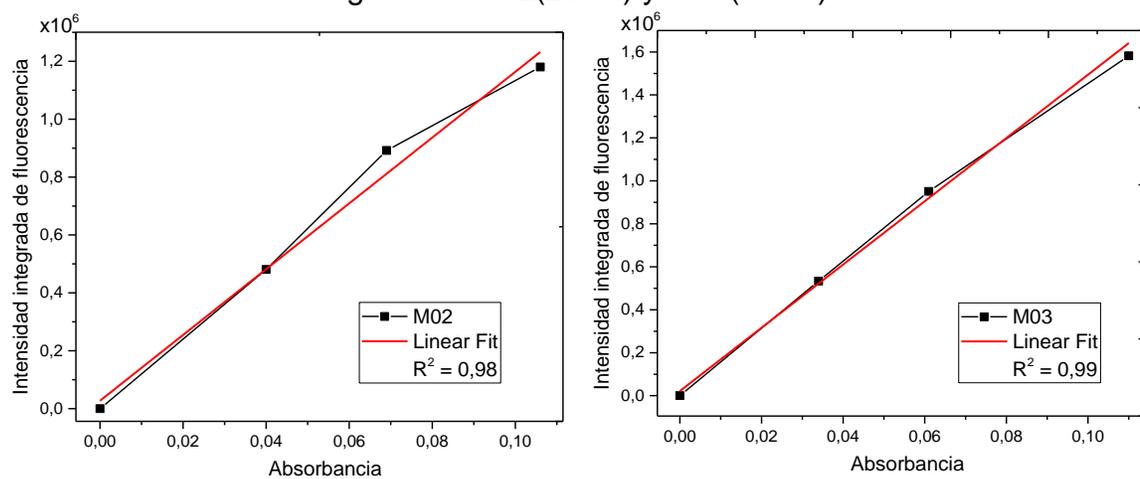


Figura 20. M04(40mJ) y M05(50mJ)

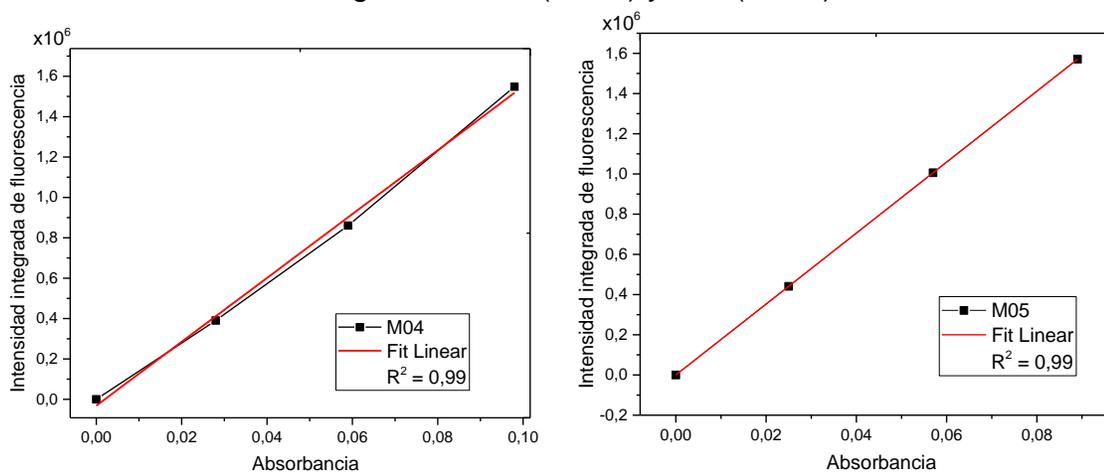


Figura 21. M06(60mJ) y M08(20mJ)

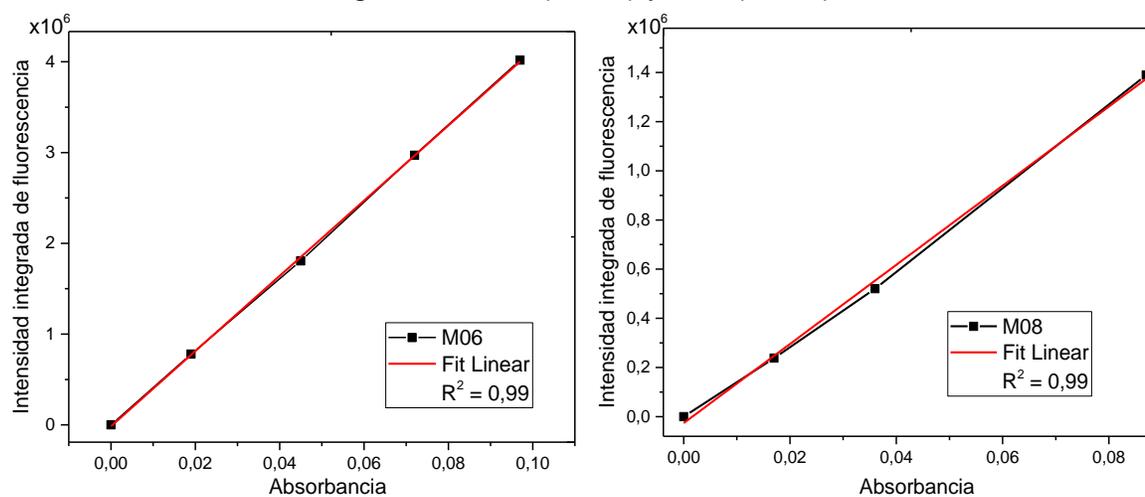


Figura 22. M09(30mJ) y M10(40mJ)

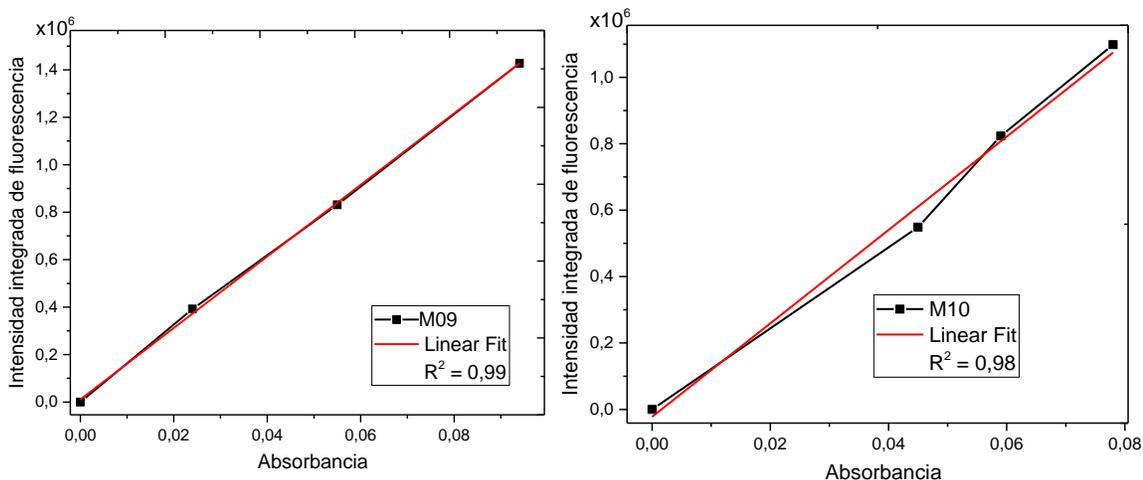


Figura 23. M11(50mJ) y M15(30mJ)

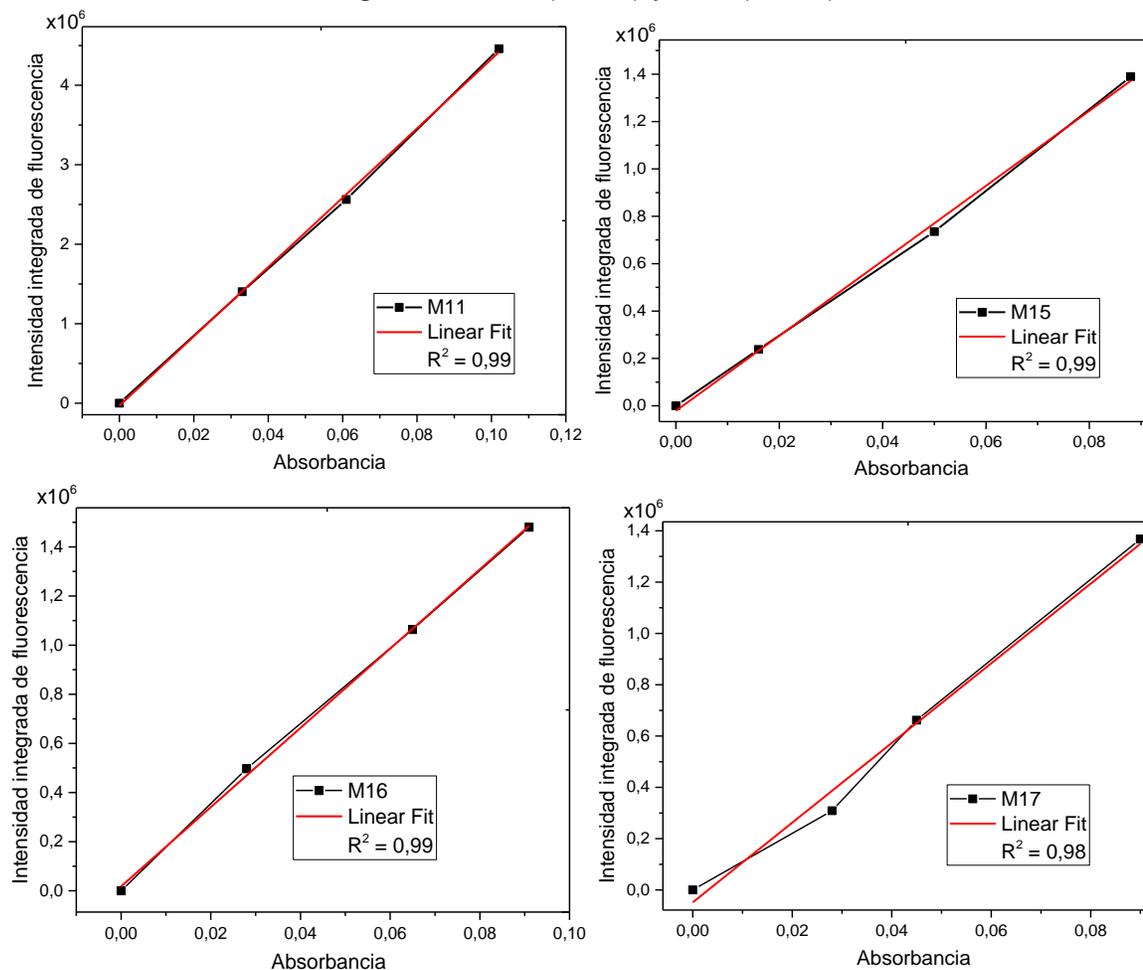


Figura 24. M16(40mJ) y M17(50mJ)

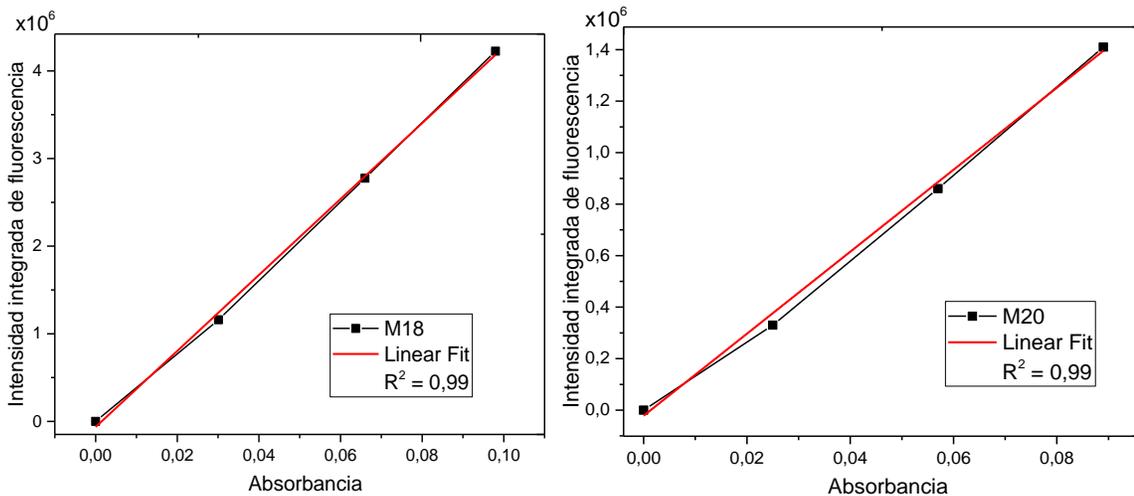


Figura 25. M18(60mJ) y M20(20mJ)

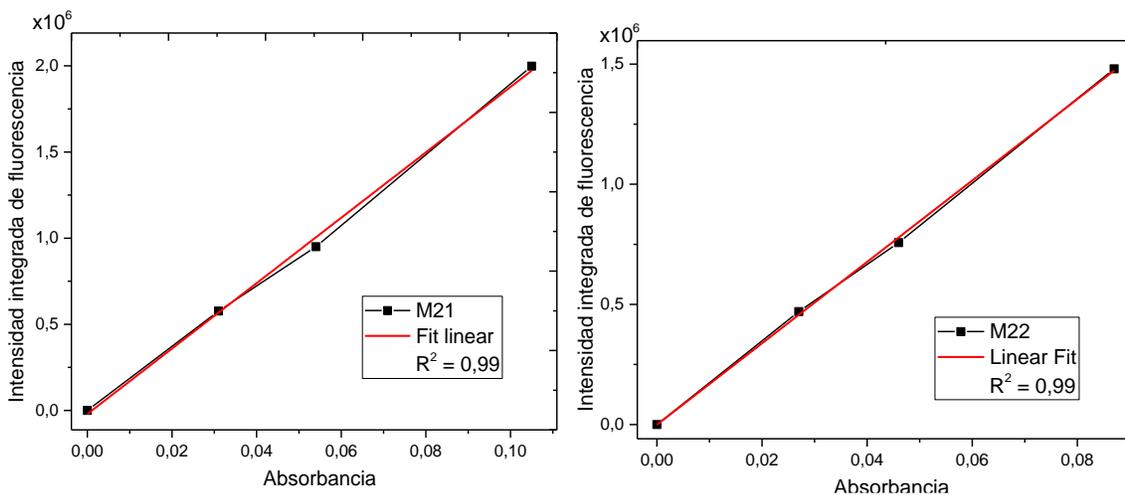


Figura 26. M21(30mJ) y M22(40mJ)

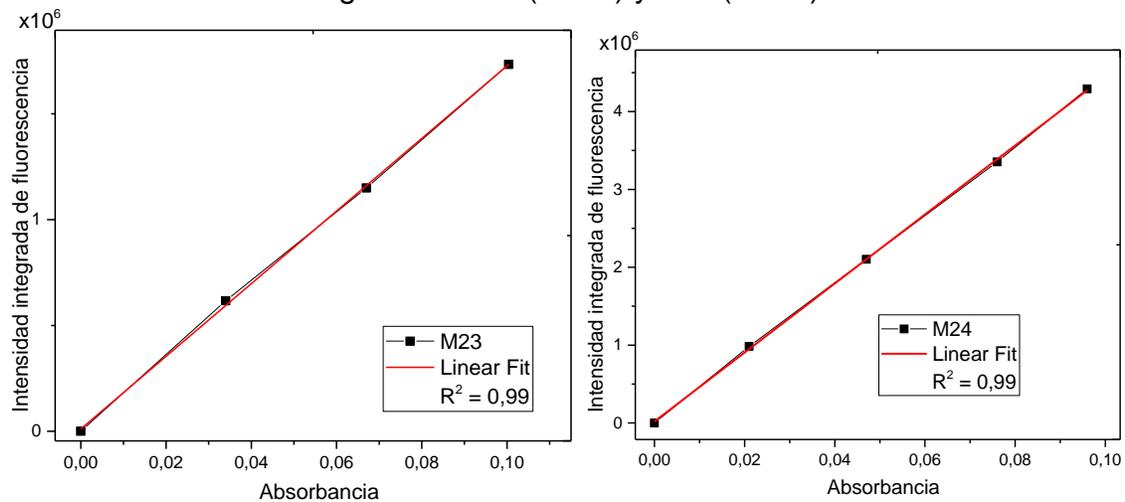


Figura 27. M23(50mJ) y M24(60mJ)

ANEXO E. Espectros FTIR-AT de las muestras sintetizadas a partir de grafito con longitud de onda 532nm y durante 60 minutos de irradiación.

Figura 28. Espectro FTIR-ATR de la muestra M08(20mJ)

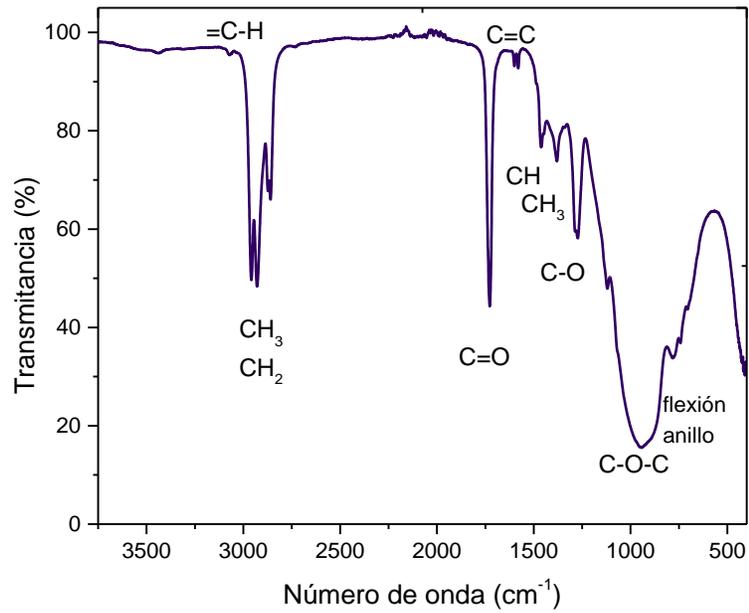


Figura 29. Espectro FTIR-ATR de la muestra M09(30mJ)

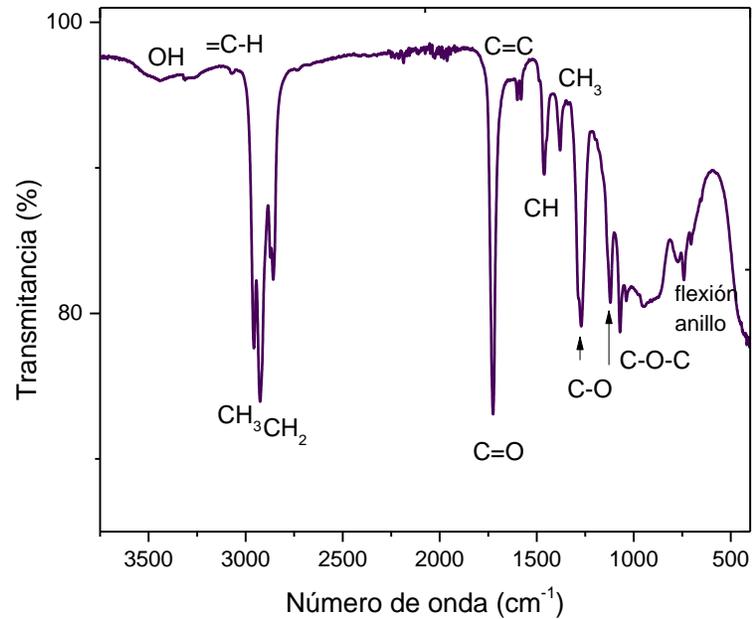


Figura 30. Espectro FTIR-ATR de la muestra M10(40mJ)

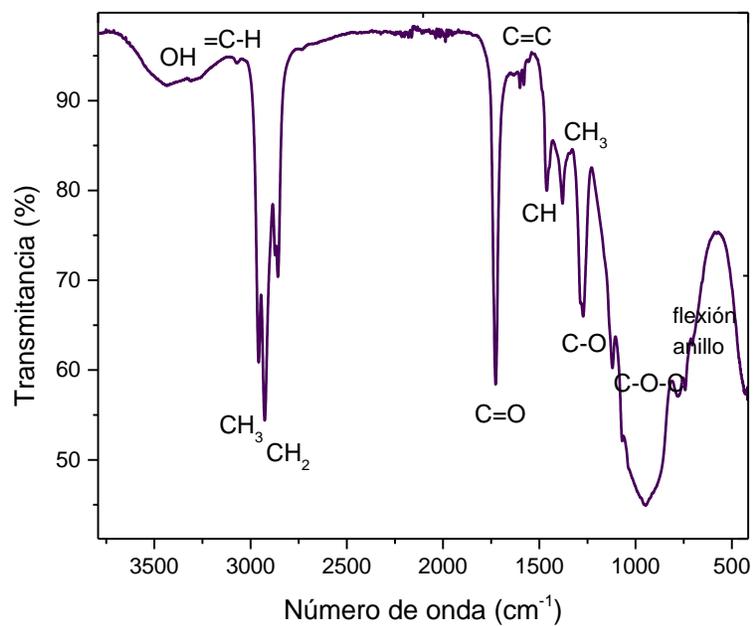


Figura 31. Espectro FTIR-ATR de la muestra M11(50mJ)

