

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS



**TESIS**  
**“PUNTOS CUÁNTICOS DE ÓXIDO DE GRAFENO: UN ESTUDIO COMPUTACIONAL-EXPERIMENTAL DE SU SÍNTESIS Y SUS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELECTRÓNICAS”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN  
CIENCIAS EN QUÍMICA

**ELABORADA POR:**

VICTOR RAÚL JAUJA CCANA

**ASESOR:**

Dr. ADOLFO LA ROSA TORO GÓMEZ

**LIMA – PERÚ**

2020

### **A mi familia**

*“Todos los hombres tienen estrellas, pero no son lo mismo para cada hombre. Para los viajeros, las estrellas son guías; para otros son solo pequeñas lucecitas. Para los sabios las estrellas son problemas. Para el hombre de negocios, eran riqueza. Pero todas esas estrellas están en silencio. Tú y solo tú, tendrás estrellas como nadie más las tiene...”*

**Antoine de Saint-Exupéry, 1900-1944**

## AGRADECIMIENTOS

Primero y principalmente me gustaría agradecer al profesor Dr. Adolfo La Rosa Toro Gómez, por darme la oportunidad de desarrollar este trabajo de investigación gracias al cual pude combinar los conocimientos obtenidos a lo largo de la carrera. Agradecerle además por su apoyo y consejos brindados en las áreas de su especialidad.

De forma muy especial, agradecer al profesor Dr. Gustavo Feliciano Troiano por el apoyo y entrenamiento brindado durante la estancia en su laboratorio, así como todo el soporte dado para el desarrollo de esta tesis. Agradecer también a los profesores Dra. Angélica Baena, Dr. Hugo Alarcón y la Dra. Ana Valderrama por todo el apoyo y recomendaciones.

Me gustaría agradecer a las personas más cercanas con quien las charlas acerca de la química y la ciencia en general se volvían tan plácidas e ilustrativas, agradecerles a ellos también todos los momentos compartidos tanto en la universidad como fuera de esta. Gracias Allison C., Diego N., Jim I., José Gabriel R., Daniel G., Samuel S., Ricardo V., Erick R.

Me gustaría extender mi gratitud a todos los miembros (del pasado y del presente) del Grupo de Investigación en Electroquímica Aplicada principalmente Andy, Rey, Luis B., Irene y Maguiña por todos los momentos compartidos. Agradecer también, de forma especial a Sebastian, Rebeca y Julio B. por su apoyo en cuanto a reactivos y soporte técnico.

Eternamente agradecido con las personas más importantes de mi vida, mi familia. Por su sacrificio a mis padres Rosa y Celso. Por su fortaleza y paciencia, a mis hermanos Diego y Jhonatan. Por su apoyo total a mi tía Silveria y mis primas Isabel, Rosa, Giovanna y Romina-chan.

Finalmente agradecer a Cienciactiva del CONCYTEC convenio N°208-2015 UNIFONDECYT-MINEDU por el financiamiento del programa de Maestría y el desarrollo de esta tesis.

## RESUMEN

Los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) son un nuevo miembro de la familia de los materiales carbonosos que han concitado gran interés por las propiedades y aplicaciones en diferentes campos como el de sensores, catálisis, medicina, etc. Sus propiedades varían con su tamaño, morfología, dopaje y grupos funcionales presentes en su estructura; a pesar de ello en la literatura no se hace una clara distinción entre GQDs y la especie que contiene grupos funcionales oxigenados, cuya estructura es más probable por el tipo de método de síntesis utilizado y que algunos autores denominan puntos cuánticos de óxido de grafeno (GOQDs). Esta tesis está enfocada en combinar métodos computacionales y experimentales para el estudio de la síntesis electroquímica de GOQDs, su comportamiento en solventes de diferente naturaleza y el efecto de estos al incorporarlos en compósitos basados en  $\text{TiO}_2$  enfocado en aplicaciones fotoquímicas.

El primer aspecto está enfocado en estudiar la síntesis de GOQDs a través de un método de carbonización electroquímica. Los resultados obtenidos por espectroscopía UV-Vis y FT-IR muestran que el grado de oxidación de las partículas obtenidas están influenciadas por el tipo de solvente y electrolito, el pH, el potencial aplicado y la relación alcohol/agua. A partir de estos resultados se propone un mecanismo de formación de los GOQDs racionalizado mediante un estudio teórico basado en la teoría del funcional de la densidad (DFT). Estos resultados permitieron desarrollar un método de síntesis de GOQDs a partir de etanol de 96 ° (comercial).

El segundo aspecto combina métodos experimentales y computacionales mediante dinámica molecular (MD) para estudiar el comportamiento de los GOQDs en solventes de diferente naturaleza y el cual se relaciona además con su comportamiento óptico. Los resultados muestran que el orden en el grado de agregación final de los GOQDS en estos solventes es el siguiente: agua > hexano > acetona > cloroformo > tolueno  $\approx$  etanol.

El tercer aspecto se centra en estudiar mediante métodos computacionales y ensayos experimentales el efecto de los GOQDs en las propiedades fotocatalíticas del compósito  $\text{TiO}_2$ /GOQDs. Los resultados muestran que (1) la inclusión de grupos oxigenados en la estructura de los GQDs, convierte a estos de semiconductores tipo n a semiconductor tipo p y (2) los GOQDs forman una heterojunción tipo II con el  $\text{TiO}_2$ , por lo que podría ser utilizado en aplicaciones fotocatalíticas. Estos resultados son compatibles con los observados de manera experimental a partir de sus espectros UV-Vis y ensayos foto-electroquímicos.

## ABSTRACT

Graphene quantum dots (GQDs) are a new member of the family of carbonaceous materials that have aroused great interest because of their properties and applications in different fields, such as sensors, catalysis, medicine, and others. Although the size, morphology, doping, and functional groups present in their structure provoke variations in their properties, there is no clear distinction within the literature between GQDs and their derivatives containing oxygenated functional groups. Some authors call the later graphene oxide quantum dots (GOQDs), which obtain their characteristic structure due to the used synthesis methodology. This thesis focuses on combining computational and experimental methods for studying electrochemically synthesized GOQDs, their behavior in solvents of different natures, and the effect of their incorporation in TiO<sub>2</sub> based composites used for photochemical applications.

This work begins by studying the synthesis of GQDs by an electrochemical "carbonization" method. The results of UV–vis and FT-IR spectroscopy analyses showed that the degree of oxidation of the GOQDs is influenced by the type of solvent and electrolyte, the pH, the applied potential, and the alcohol/water ratio. Based on these results, a rationalized GOQD formation mechanism is proposed through a theoretical study based on the density functional theory (DFT). These results allowed the development of a method of synthesis of GOQDs from 96% ethanol (commercial).

A combination of experimental and computational methods using molecular dynamics (MD) was later used to study the behavior of GOQDs in solvents of different nature, which is related to their optical behavior. The results show that the order in the final degree of aggregation of the GOQDS in these solvents is as follows: water > hexane > acetone > chloroform > toluene  $\approx$  ethanol.

Finally, computational methods and experimental tests were used to study the mechanism of the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> and GOQDs. The results show that (1) the inclusion of oxygenated groups in the structure of the GQDs, makes these in p-type semiconductors, and (2) the GOQDs form a type II heterojunction with TiO<sub>2</sub> so that it could be used in photocatalytic applications. These results are compatible with those observed experimentally from their UV-Vis spectra and photo-electrochemical tests.

# CONTENIDO

<b>1.INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. Justificación técnica y social .....</b>	<b>2</b>
1.2.1 Justificación técnica.....	2
1.2.2. Justificación Social .....	3
<b>1.3. Problemática.....</b>	<b>3</b>
<b>1.4. Aporte científico del proyecto e hipótesis .....</b>	<b>4</b>
1.4.1. Aporte científico .....	4
1.4.2. Hipótesis .....	4
<b>1.5. Objetivos .....</b>	<b>5</b>
1.5.1. Objetivo general.....	5
1.5.2. Objetivos específicos .....	5
<b>2.FUNDAMENTO TEÓRICO .....</b>	<b>6</b>
<b>2.1. Estado del arte.....</b>	<b>6</b>
2.1.1. Puntos cuánticos de grafeno (GQDs).....	6
2.1.1.4. Nanocompuestos basados en puntos de carbono y óxido de titanio .....	12
<b>2.2. Marco Teórico .....</b>	<b>14</b>
2.2.1. Semiconductores .....	14
2.2.2. Puntos Cuánticos.....	15
2.2.3. Materiales grafénicos .....	16
2.2.4. Dióxido de titanio (TiO <sub>2</sub> ) .....	18
<b>2.3. Herramientas computacionales en el estudio de química y ciencia de materiales .....</b>	<b>19</b>
<b>3.PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>30</b>
<b>3.1. Materiales y reactivos.....</b>	<b>30</b>
<b>3.2. Síntesis de GOQDs, Óxido de titanio y materiales grafénicos .....</b>	<b>30</b>
3.2.1. Síntesis de los puntos cuánticos de óxido de grafeno (GOQDs).....	30
3.2.2. Síntesis de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	31
3.2.3. Síntesis de materiales grafénicos .....	32
3.2.4. Preparación de los compósitos TiO <sub>2</sub> /GOQDs .....	33
3.2.5. Modificación de electrodos (sustrato) de acero inoxidable con GO mediante depósito electroforético .....	33
3.2.6. Depósito de TiO <sub>2</sub> , y TiO <sub>2</sub> /GOQDs sobre electrodos de SS-304 modificados con GO por Dip-Coating.....	34
3.2.7. Métodos analíticos de caracterización .....	34
Espectroscopia electrónica UV/Vis .....	34
3.2.8. Metodología para los cálculos computacionales.....	37
Detalles de los cálculos para el estudio de las propiedades estructurales de los puntos cuánticos de grafeno (GOQDs) .....	37
Detalles computacionales para el estudio sobre estabilidad de GOQDs en diferentes solventes por Dinámica Molecular.....	38
Detalles computacionales en los cálculos para determinar propiedades electrónicas de los compósitos	39

<b>4.RESULTADOS Y DISCUSIONES .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1. Estudio de la síntesis de puntos cuánticos de óxido de grafeno obtenidos por métodos electroquímicos.....</b>	<b>41</b>
4.1.1. Obtención de puntos cuánticos de óxido de grafeno por el método de carbonización electroquímica.....	41
4.1.2. Estudio experimental y computacional por DFT y TD-CAM-DFT del mecanismo de formación de GOQDs por carbonización electroquímica de etanol comercial en medio básico.....	51
4.1.3. Conclusiones sobre el estudio en la síntesis de GOQDs por métodos electroquímicos .....	57
<b>4.2. Estabilidad de los puntos cuánticos de grafeno en diferentes solventes.....</b>	<b>58</b>
4.2.1. Síntesis de GOQDs por carbonización electroquímica de etanol comercial en medio básico .....	58
4.2.2. Estudio de la agregación de GOQDs por dinámica molecular (MD) y espectroscopía UV-Vis..	59
4.2.3. Conclusiones del apartado .....	70
<b>4.3. GOQDs y su acción en las propiedades ópticas y electroquímicas en el compuesto TiO<sub>2</sub>/GOQDs .....</b>	<b>70</b>
4.3.1. Síntesis del óxido de titanio obtenido por el método sol-gel (TiO <sub>2</sub> ) .....	70
4.3.2. Síntesis y caracterización de materiales grafénicos obtenidos por métodos electroquímicos .....	73
4.3.3. Estudio experimental y computacional de las propiedades ópticas y electrónicas del compuesto TiO <sub>2</sub> /GOQDs .....	84
4.3.4. Conclusiones del apartado .....	102
<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>103</b>
<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>104</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>105</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>117</b>

# LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estructura química de los puntos de carbono CDs: puntos cuánticos de carbono CQDs los cuales está formados por diferentes capas de puntos cuánticos de GQDs apiladas y nanopuntos de carbono .....	7
<b>Figura 2.</b> Espectros UV-vis de GQDs obtenidos a diferentes pH utilizando ácido cítrico como fuente de carbono (A), variación de las propiedades ópticas de GQDs introduciendo grupos oxigenados (B) y CQDs (C) .....	9
<b>Figura 3.</b> Número de publicaciones relacionadas a CDs, CQDs, GQDs y GOQDs hasta la actualidad. ....	11
<b>Figura 4.</b> Comparación del fenómeno de fotoluminiscencia en $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2$ -GQDs .....	13
<b>Figura 5.</b> Estructura de bandas de diferentes tipos de materiales .....	14
<b>Figura 6.</b> Top-down: nanoestructuras semiconductoras con dimensionalidad reducida (2D, 1D y 0D). El radio del exciton de Bor es representado por la esfera negra y el tamaño de la nanoestructura por el poliedro rojo (A) y Bottom-up: evolución de los niveles de energía a medida que se incrementa el tamaño de una partícula (B). ....	16
<b>Figura 7.</b> Tipos de materiales grafénicos producidos a partir de grafito. ....	17
<b>Figura 8.</b> Mecanismo de recombinación de en semiconductores ( $\text{TiO}_2$ ).....	19
<b>Figura 9.</b> Interacciones entre átomos, en el desarrollo de un sistema de MD. ....	22
<b>Figura 10.</b> Función de distribución Radial (RDF), interpretación en sólidos, líquidos y gases. ....	23
<b>Figura 11.</b> Tipos de funciones gaussianas (GTO) y de Slater (STO) utilizadas para representar los orbitales atómicos.....	25
<b>Figura 12.</b> Tipos de funcionales utilizados en química computacional. ....	28
<b>Figura 13.</b> Películas preparadas por depósito electroforético de GO (A) y por dip-coating de $\text{TiO}_2$ (B).....	34
<b>Figura 14.</b> Espectros UV-Vis, efecto del tiempo en la exfoliación electroquímica de grafito en agua ultrapura. ....	41
<b>Figura 15.</b> Espectros UV-Vis de GOQDs sintetizados utilizando etanol e isopropanol como fuente de carbono. ....	42
<b>Figura 16.</b> Comparación de espectros UV-Vis para GOQDs obtenidos utilizando diferentes electrodos (Gr: grafito y Pt: platino). ....	43
<b>Figura 17.</b> Espectros UV-Vis mostrando el efecto del potencial aplicado en la síntesis de GOQDs .....	44
<b>Figura 18.</b> Espectros de absorción de UV- Vis, en él se muestra el efecto del porcentaje de agua durante la síntesis de GOQDs (relación agua/etanol = 0.5). ....	44
<b>Figura 19.</b> Espectros UV- Vis mostrando el efecto de la variación de sales inorgánicas en la síntesis de GOQDs, relación agua/etanol = 0.5.....	45
<b>Figura 20.</b> Espectros de Absorción UV-Vis, efecto de la concentración de GOQDs tras la aplicación del potencial diferentes tiempos 0.75, 2 y 4 h.....	46
<b>Figura 21.</b> Muestras de GOQDs, sintetizadas por métodos electroquímicos, (A) luz natural y (B) ultravioleta de ~370 nm.....	47
<b>Figura 22.</b> Espectros FT-IR de las muestras de GOQDs sintetizadas por diferentes métodos (ver tabla 4).....	48
<b>Figura 23.</b> Espectro FT-IR evaluando el efecto del potencial aplicado durante la síntesis de GOQDs.....	48
<b>Figura 24.</b> Espectros infrarrojos y evaluación del efecto del agua en el solvente utilizado para la carbonización electroquímica de etanol (GOQD6: relación agua/etanol = 0.5). ....	49
<b>Figura 25.</b> Dispersión de luz de laser verde ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) en presencia de partículas. GOQDs obtenidas por carbonización electroquímica (A: efecto de filtro interno y B: fluorescencia de color rojo). Partículas de GO obtenidas tras la exfoliación electroquímica de grafito (C: medio de sulfatos	



y D: fosfatos, sección 4.3.2).....	50
<b>Figura 26.</b> Espectros Raman del etanol y GOQDs dispersados en medio etanólico (láser verde y rojo (532 y 785 nm respectivamente).....	50
<b>Figura 27.</b> Efecto de las condiciones de almacenaje de los GOQDs. Muestras iniciales al instante de la síntesis (arriba) y después de 1 semana (abajo).....	51
<b>Figura 28.</b> Espectros UV-Vis de GOQDs, tiempo de electrólisis (A) y efecto de la temperatura de almacenaje al cabo de 1 semana (B). .....	52
<b>Figura 29.</b> Espectros UV-Vis calculados (CAM-B3LYP/6-31G(d)) desplazamiento hacia el rojo con el aumento de anillos aromáticos (A). FT-IR calculados (DFT/B3LYP/6-31G(d,p)(B)). .....	52
<b>Figura 30.</b> Mecanismo propuesto de formación de GOQDs catalizado por OH <sup>-</sup> . .....	54
<b>Figura 31.</b> Descriptores duales de funciones de Fukui para los intermediarios en el mecanismo de formación de GOQDs a partir de etanol (isov=0.003). .....	56
<b>Figura 32.</b> Perfil de reacción para la formación de acetaldehídos a partir de metanol, etanol e isopropanol (ETH, MTH e IPH). Sin catalizador (u) y por ataque radicalario (r). .....	56
<b>Figura 33.</b> Efecto del tiempo de electrolisis en la síntesis de GOQDs (A: 30 min, B: 60 min y C: 120 min) y la fluorescencia de los GOQDs característica de estos materiales (D: 120 min, lámpara de 370 nm).....	59
<b>Figura 34.</b> Dispersión de la luz de un puntero laser verde. (A) GOQDs (etanol 96°), (B) GOQDs (etanol)/cloroformo), (C) GOQDs (etanol/tolueno). .....	60
<b>Figura 35.</b> Espectros UV-Vis de los GOQDs en diferentes solventes con características diferentes (solvatocromismo negativo). .....	61
<b>Figura 36.</b> (A) Estructura del punto cuántico de óxido de grafeno (GOQDs), utilizado para la simulación por MD y (B) Espectro FT-IR obtenido experimentalmente para las partículas de GOQDs obtenidas de alcohol comercial (96°).....	62
<b>Figura 37.</b> (A) Espectros FTIR y UV-Vis calculados (B3LYP/6-311G(d,p) y (B) CAM-B3LYP/6-31G(d,p)).....	63
<b>Figura 38.</b> Curvas RDF que muestran la estructura formada por el solvente frente a las partículas de GOQDs.....	64
<b>Figura 39.</b> Orientación paralela que toman las moléculas de los solvente hexano, tolueno y acetona frente a GOQDs (izquierda, centro y derecha respectivamente).....	65
<b>Figura 40.</b> Curvas RDF con la configuración tras 3 ns y 7 ns de simulación de la aglomeración de GOQDs.....	67
<b>Figura 41.</b> Curvas MSD que describen la difusión de las moléculas de solvente 1 ns (A) y 6 ns (B). .....	68
<b>Figura 42.</b> Curvas MSD que describen la difusión de los GOQDs en el sistema. ....	69
<b>Figura 43.</b> Enlaces de hidrógeno de GOQDs-solventes (A) y GOQDs-GOQDs (B).....	69
<b>Figura 44.</b> Tamaño de las nanopartículas de TiO <sub>2</sub> analizada por DLS, procedimiento 1 (A, B y C), procedimiento 2 (D y E) y procedimiento 3 (F, G y H). .....	72
<b>Figura 45.</b> Espectro Raman del TiO <sub>2</sub> (M3(a1)).....	73
<b>Figura 46.</b> Difractograma de rayos X de la muestra M3(a1), TiO <sub>2</sub> tratada a 200°C (A: anatasa, R: rutilo y B: brookita).....	74
<b>Figura 47.</b> Espectros Raman de patrones (grafito, GO y grafeno de 10 capas) comerciales. ....	76
<b>Figura 48.</b> Muestras preparadas a diferente pH (zonas tampón) exfoliados en presencia de iones fosfato (A) y sulfato (B). (a: pH=2; n: pH = 7 y b: pH=12.5).....	76
<b>Figura 49.</b> Espectros Raman de las muestras obtenida en medios de sulfato (A) y fosfatos (B) a diferentes valores de pH (b: básico, n: neutro y a: ácido). (a: pH=2; n: pH = 7 y b: pH=12.5). ....	77
<b>Figura 50.</b> Muestras de grafito exfoliado usando sales de sulfato y fosfato en medio básico (b), neutro (n) y ácido (a). (a: pH=2; n: pH = 7 y b: pH=12.5).....	78
<b>Figura 51.</b> Espectros Raman de las muestras obtenidas en electrolito (sulfato-fosfato) (A) y muestras sometidas a 10 V utilizando sulfato de sodio a diferentes valores de pH como electrolito (B). (a: pH=2; n: pH=7 y b: pH=12.5). .....	78
<b>Figura 52.</b> Espectros UV-Vis de patrones GO, Grafeno de 10 capas y grafito (A) y Espectros UV-Vis evaluando el efecto del potencial en la obtención de materiales grafénicos (B). .....	81
<b>Figura 53.</b> Espectros UV-Vis de materiales grafénicos preparados a diferentes pH en medio de	

sulfatos (A) y fosfatos (B); (a: pH=2; n: pH = 7 y b: pH=12.5).....	82
<b>Figura 54.</b> Voltamperogramas en $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ para los materiales grafénicos en sulfatos (A) y fosfatos (B). Velocidad de barrido: 50 mV/s y (a: pH=2; n: pH = 7 y b: pH=12.5). .....	83
<b>Figura 55.</b> Espectros FT-IR de las muestras obtenidas usando sulfato y patrones de GO y grafeno. (a: pH=2; n: pH = 7 y b: pH=12.5).....	84
<b>Figura 56.</b> Muestras sólidas de nanopartículas de $\text{TiO}_2$ y el compuesto $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ .....	85
<b>Figura 57.</b> La medida del tamaño de partícula para el (A) $\text{TiO}_2$ , (B) $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ fue realizado por DLS. ....	85
<b>Figura 58.</b> (A) Espectros Raman de $\text{TiO}_2$ (polvo y suspensión), $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ (suspensión) y (B) FT-IR de $\text{TiO}_2$ , $\text{GOQDs}$ y $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ . ....	86
<b>Figura 59.</b> Patrones de DRX de $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ . ....	86
<b>Figura 60.</b> XPS de la muestra $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ .....	87
<b>Figura 61.</b> Imágenes FE-SEM de una muestra en polvo de $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ sintetizado con el método sol-gel y tratada a 200 °C. ....	88
<b>Figura 62.</b> Densidad de estados electrónicos de $\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{GQDs}$ y $\text{GOQDs}$ . ....	89
<b>Figura 63.</b> Densidad de estados electrónicos proyectados de $\text{GQDs}$ (A) y $\text{GOQDs}$ (B) .....	90
<b>Figura 64.</b> Orbitales frontera de $\text{GQDs}$ y $\text{GOQDs}$ (isov. 0.00025).....	90
<b>Figura 65.</b> Espectros UV-Vis calculados de $\text{C}_6\text{H}_6$ , $\text{GQDs}$ y $\text{GOQDs}$ (mediante por TFDFT utilizando ups pbe). ....	91
<b>Figura 66.</b> Nanocluster de $\text{TiO}_2$ (A), $\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ (B) y $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ (C) utilizados para el estudio de propiedades ópticas y electrónicas de este tipo de materiales. ....	92
<b>Figura 67.</b> Espectros UV-Vis para el $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ , Experimental (A) y Calculadas (B). .	93
<b>Figura 68.</b> Densidad de estados electrónicos (DOS) del $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ y los nanocompuestos estudiados $\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ y $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ . ....	94
<b>Figura 69.</b> HOMO Y LUMO de los nanocompuestos estudiados $\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ y $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ .....	95
<b>Figura 70.</b> Densidad de estados electrónicos proyectados (PDOS) del $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2/\text{C}_6\text{H}_6$ y los nanocompuestos estudiados $\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ y $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ . ....	96
<b>Figura 71.</b> Estructura de la interfase Rut/Grafeno optimizada (A), Efecto del uso de grafeno como soporte para procesos electro y fotoelectroquímicos (B) y (C) DoS de los materiales $\text{TiO}_2$ , Grafeno y $\text{Gr}/\text{TiO}_2$ .....	97
<b>Figura 72.</b> Imagen FE-SEM de una película de nanopartículas de $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ sobre $\text{GO}/\text{SS-304}$ por el método Dip-Coating y tratada a 200 °C.....	98
<b>Figura 73.</b> Espectroscopía de impedancia $\text{SS-304}/\text{GO}$ (A) y $\text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ (B). Electrolito $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 5 mM en $\text{KCl}$ 0.1 M. (sL: sin luz UV y cL: con luz UV).....	99
<b>Figura 74.</b> Mapas de potencial electrostático de $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2/\text{GQDs}$ y $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ .....	100
<b>Figura 75.</b> Curvas de incremento y decaimiento de fotocorriente en función del tiempo.....	101

# LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Métodos de síntesis de puntos de carbono, características y aplicaciones (T-D: Top-Down y B-U: Bottom-Up). .....	8
<b>Tabla 2.</b> Métodos de síntesis de nanopartículas de TiO <sub>2</sub> . .....	18
<b>Tabla 3.</b> Materiales y reactivos utilizados en el desarrollo de la tesis. ....	30
<b>Tabla 4.</b> Resumen de las muestras de GOQDs, sintetizadas por exfoliación electroquímica en medio alcohólico. ....	31
<b>Tabla 5.</b> Resumen de las muestras de TiO <sub>2</sub> obtenidas por 3 procedimientos utilizando el método sol-gel. ....	32
<b>Tabla 6.</b> Resumen de las muestras preparadas por exfoliación electroquímica de grafito (* y ** son centrifugadas a 2500 y 10000 rpm). ....	33
<b>Tabla 7.</b> Datos termoquímicos relativos obtenidos de la oxidación de alcoholes (T = 298 K, 1 atm). ....	57
<b>Tabla 8.</b> Longitudes de enlace y ángulos del GOQDs calculados según B3LYP/6-311G(d,p) .....	62
<b>Tabla 9.</b> Tamaños y polidispersidad de partículas de TiO <sub>2</sub> , medidos por DLS, obtenido por diferentes métodos de síntesis. ....	71
<b>Tabla 10.</b> Resumen de las posiciones e intensidades de los principales picos utilizados para la caracterización de materiales grafénico (D, G y 2D) así como relaciones entre estas utilizadas para evaluar la calidad y número de capas del material grafénico (ID/IG , I2D/IG). ....	80
<b>Tabla 11.</b> Resumen de las posiciones de las principales bandas de absorción en los espectros UV-vis de los materiales grafénicos obtenidos a diferentes condiciones de pH y potencial aplicado de exfoliación en medio de sulfatos y fosfatos. ....	82
<b>Tabla 12.</b> Energías de los orbitales frontera y band gap de las especies C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , QDs y GOQDs... ..	89
<b>Tabla 13.</b> Circuitos equivalente y valores de las resistencias en tales circuitos (Electrolito [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-/4-</sup> 5 mM en KCl 0.1 M). ....	99

# LISTA DE ABREVIATURAS

<b>Abreviación</b>	<b>Significado</b>
CDs	Puntos de carbono
CQDs	Puntos cuánticos de carbono
CNDs	Nano puntos de carbono
GQDs	Puntos cuánticos de grafeno
GOQDs	Puntos cuánticos de óxido de grafeno
Gr	Grafeno
GO	Óxido de grafeno
RGO	Óxido de grafeno reducido
MD	Dinámica molecular
RDF	Función de Distribución Radial
Hbond	Enlace de hidrógeno
MSD	Desplazamiento cuadrado medio
DFT	Teoría del funcional de la densidad
TD-DFT	DFT dependiente del tiempo
DoS	Densidad de estados
HOMO	Orbital ocupado con mayor energía
LUMO	Orbital desocupado con menor energía
PAW	Onda cuadrada proyectada
GGA	Aproximaciones de gradiente generalizada

# 1. INTRODUCCIÓN

## 1.1. INTRODUCCIÓN

Los puntos cuánticos de grafeno (GQDs) son un subtipo de puntos de carbono (CDs), que muestran interesantes propiedades ópticas y electrónicas, propias del efecto de confinamiento cuántico propias de un material 0D [1–3]. Químicamente, los GQDs muestran versatilidad por la forma sencilla de incluir heteroátomos (O, N, S, P, Se) mediante la cual es posible modular sus propiedades [2–6]. Los GQDs actúan como semiconductores por lo que sus propiedades ópticas y electrónicas varían de acuerdo con su tamaño, forma grado de oxidación, dopaje con heteroátomos o estado de agregación [1,4,7]; a partir de ello, sus absorciones y emisiones de radiación, van del ultra violeta hasta el infrarrojo cercano [8]. Estas propiedades físico-químicas observadas en los GQDs abren un nuevo campo de investigación para el desarrollo de una química de semiconductores libres de metales y basada en nanoestructuras gráficas, las cuales han sido utilizadas hasta la actualidad en diferentes campos como son: fotocatalisis [9–11], electrocatalisis [6,12], bioimagen [3,13,14], sensores [15–18], transporte de fármacos [19], celdas solares [8], baterías [20] entre otras, que van apareciendo a la par con el desarrollo de tecnologías modernas. Con el incremento de las aplicaciones de los GQDs se han desarrollado muchos métodos de síntesis que van desde métodos “bottom-up” como dehidrogenación o pirólisis y el método hidrotermal, hasta los métodos “top-down” como son la litografía y la exfoliación electroquímica de grafito o reoxidación, los cuales son complejos, costosos o poco eficientes [21]. La purificación de este material, es otra problemática ya que frecuentemente es realizada por diálisis, el cual es un método costoso en tiempo y dinero [5,22].

La versatilidad con la que los GQDs varían sus propiedades hace necesario un análisis químico y una diferenciación entre los GQDs y su forma oxidada, los puntos cuánticos de óxido de grafeno (GOQDs), los cuales son más probables de ser obtenidos por ciertos métodos de síntesis [23] y que a partir de esta sección se les denominará como GOQDs.

Por otro lado, ante las necesidades creadas, a partir nuevas tecnologías, el desarrollo de nuevos materiales se vuelve vital, por lo cual en los últimos años se ha incrementado la

importancia de métodos computacionales (en ciencias químicas y de materiales) para el descubrimiento y desarrollo de estos nuevos materiales. Sin embargo, para hacer posible esto es necesario comprender el comportamiento de los materiales en diferentes procesos que pueden ocurrir en la interfase (líquido-líquido, líquido-sólido, sólido-sólido, sólido-gas y líquido-gas); esto es un punto esencial en los campos de la ciencia superficial, pues permite realizar mejoras en procesos y desarrollo de nuevos materiales aplicados a diferentes áreas como catálisis, almacenamiento y transformación de energía, medio ambiente, entre otros [24,25].

Este trabajo se enfoca en la realización de un estudio combinado entre métodos computacionales (Dinámica Molecular y Teoría del Funcional de la Densidad) y métodos experimentales para el estudio de: (1) la síntesis de los puntos cuánticos de grafeno con grupos funcionales oxigenados (GOQDs) mediante un método electroquímico (simple, de bajo costo, ecoamigable y altamente escalable) que utiliza etanol como fuente de carbono, (2) el comportamiento de los GOQDs en solventes de diferente naturaleza y (3) el estudio de las propiedades ópticas y electrónicas de los GOQDs y un compuesto formado con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$ / GOQDs).

## **1.2. JUSTIFICACIÓN TÉCNICA Y SOCIAL**

### **1.2.1 Justificación técnica**

Un estudio combinando métodos computacionales y experimentales para la comprensión de los fenómenos fisico-químicos relacionados a la obtención de GOQDs y las propiedades ópticas y electrónicas tan interesantes mostradas por estos materiales, es importante pues nos permitiría el desarrollo de nuevos materiales basados en GOQDs, cuyas características pueden modularse específicamente para diferentes aplicaciones.

Entender el proceso de formación de los GOQDs nos ayuda en la elección de las condiciones y reactivos para la síntesis de estos materiales con determinadas características [23].

Estudiar el comportamiento de los GOQDs en diferentes solventes, es importante debido a que está relacionado directamente con la síntesis, purificación y dispersión de estos materiales así como con sus propiedades ópticas y electrónicas que pueden variar por la formación de agregados [10].

Debido al comportamiento semiconductor exhibido por los GOQDs, estos pueden ayudar a desarrollar nuevos materiales compósitos junto a otros materiales semiconductores

como son los óxidos metálicos, evitando los problemas de recombinación hueco-electrón (interna y superficial), que disminuye la eficiencia de estos en procesos fotocatalíticos; Particularmente, en el caso del TiO<sub>2</sub> (foto-activo en la región del UV <370 nm) el cual representa solo el 5% del espectro de radiación electromagnética. El desarrollo de nuevos materiales compósitos TiO<sub>2</sub>/GOQDs, podría ayudar a incrementar la eficiencia de estos procesos debido a la doble función que cumplirían los GOQDs: La función de separación de cargas (electrón-hueco) y la absorción de radiación en un rango más amplio (Visible) [26,27].

Todos los casos anteriores pueden ser estudiados mediante métodos computacionales de diferentes escalas de tiempo como son la dinámica molecular y mecánica cuántica (DFT).

### **1.2.2. Justificación Social**

Con el crecimiento de la población, es necesario un desarrollo tecnológico que lo acompañe para lo cual el avance continuo de la ciencia de materiales hacía el descubrimiento de nuevos materiales es un muy importante. Sin embargo, este tipo de estudios, muchas veces se vuelven costosos al realizarse como ensayos de prueba y error. Ante ello y aprovechando el crecimiento notorio de la informática y la electrónica, la química computacional y ciencia de materiales computacional se han desarrollado permitiendo realizar estudios para la comprensión y posterior predicción de las propiedades de nuevos materiales permitiendo un ahorro en recursos y menores riesgos durante la investigación en el desarrollo de nuevos materiales [24].

En este trabajo se hace uso de estas herramientas computacionales contrastadas con resultados experimentales para el estudio de las propiedades químicas y físicas de un nuevo tipo de materiales grafénicos como son los GOQDs y materiales compósitos derivados de estos, los cuales son actualmente aplicados los campos antes mencionados. Los resultados obtenidos pueden ayudar a generar un método de obtención de GOQDs de manera sencilla y sin un impacto medio ambiental negativo por el método utilizado, así como su purificación y un mejor entendimiento de sus propiedades físico-químicas que permitan desarrollar nuevos materiales basados en GOQDs.

### **1.3. PROBLEMÁTICA**

Los GOQDs son un material que recientemente ha llamado la atención por sus interesantes propiedades ópticas y electrónicas, es por ello que hasta el momento no se ha

realizado un estudio completo para entender sus propiedades físicas y químicas. Por otro lado, hasta el momento no se ha tratado a este material de forma separada a los GQDs, más aun considerando que por sus dimensiones la inclusión de estos grupos oxigenados afectaría directamente sobre estas propiedades. Es por ello que este trabajo se enfoca en un estudio que abarca la síntesis, estabilidad y formación de compósitos de los GOQDs a través de métodos experimentales y computacionales.

## **1.4. APORTE CIENTÍFICO DEL PROYECTO E HIPÓTESIS**

### **1.4.1. Aporte científico**

Ante el descubrimiento de las interesantes propiedades ópticas y electrónicas mostradas por GOQDs se han desarrollado muchos métodos para su obtención, sin embargo no se realizaron estudios enfocados en el mecanismo de su formación o su comportamiento en diferentes solventes y cuya importancia radica en la variación de estas propiedades; además este estudio podría generar aproximaciones para el desarrollo de métodos de extracción y purificación de los GOQDs utilizando solventes o un tratamiento correcto para la obtención de derivados de este.

Además, la comprensión de las propiedades electrónicas de estos materiales, de forma aislada y formando compósito con  $\text{TiO}_2$ , puede ayudarnos a comprender los fenómenos relacionados a la separación de cargas e incremento del rango de absorción de radiación en campos como la foto/electrocatalisis.

### **1.4.2. Hipótesis**

La presencia de grupos oxigenados, principalmente  $-\text{COOH}$  y  $-\text{OH}$ , en los GQDs para formar GOQDs causa variación en las propiedades físico-químicas de estos materiales.

El grado de oxidación de los GOQDs obtenidos por un método de carbonización electroquímica está relacionado con parámetros como potencial aplicado, materiales electródicos, pH, electrolito y relación alcohol/agua.

El comportamiento de estos GOQDs en diferentes solventes varía por la interacción de los grupos funcionales con las moléculas de solvente y las fuerzas que dominan el proceso de agregación y estos pueden ser estudiados mediante métodos computacionales como Dinámica Molecular.

Las propiedades ópticas y electrónicas de los GQDs varían al incluir grupos oxigenados para la formación de GOQDs, por ello la formación de un compósito con  $\text{TiO}_2$



(TiO<sub>2</sub>/GOQDs) también cambiará y lo que se verá reflejado en las propiedades fotocatalíticas de dicho material.

## **1.5. OBJETIVOS**

### **1.5.1. Objetivo general**

- Estudiar mediante la combinación de métodos computacionales y experimentales, las propiedades químicas y físicas de los GOQDs, relacionadas a su síntesis, su comportamiento en diferentes solventes y su efecto en las propiedades ópticas y electrónicas al conformar el compuesto de TiO<sub>2</sub>/GOQDs.

### **1.5.2. Objetivos específicos**

- Sintetizar y caracterizar los materiales utilizados: Puntos cuánticos de óxido de grafeno (GOQDs), materiales grafénicos y nanopartículas de óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), mediante técnicas como microscopía Raman, espectrometría FTIR, espectroscopía UV/Vis, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido (SEM) y métodos electroquímicos.
- Estudiar la síntesis de GOQDs por un método de carbonización electroquímica, evaluando parámetros como tipo de solvente, electrolito, pH, potencial aplicado y materiales electródicos. Relacionar los resultados obtenidos con un mecanismo propuesto de formación de estos materiales y racionalizarlo a partir de métodos computacionales por DFT.
- Estudiar la estabilidad y el mecanismo de agregación de los GOQDs en diferentes solventes usando métodos de Dinámica Molecular y relacionar estos resultados con las propiedades ópticas observadas en estos materiales en estos solventes.
- Realizar un estudio de las propiedades electrónicas y ópticas de las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), puntos cuánticos de óxido de grafeno (GOQDs) y su compuesto (TiO<sub>2</sub>/GOQDs) mediante ensayos foto-electroquímicos y espectroscopía UV-Vis. Estudiar mediante DFT la estructura electrónica de estos materiales y su relación con su actividad fotocatalítica.

## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1. ESTADO DEL ARTE

#### 2.1.1. Puntos cuánticos de grafeno (GQDs)

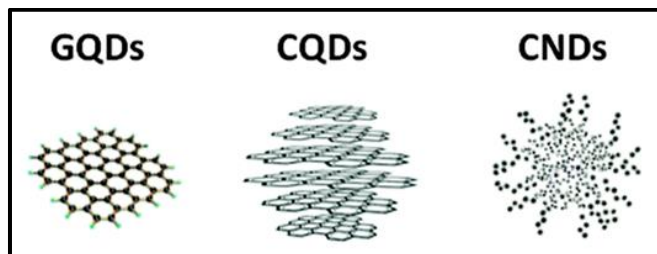
Los puntos cuánticos de grafeno pertenecen a un grupo más grande de materiales grafénicos denominados puntos de carbono (CDs) cuya característica más importante son sus propiedades de fluorescencia; dentro de este grupo encontramos a los nanopuntos de carbono (CNDs), puntos cuánticos de carbono (CQDs) y puntos cuánticos de grafeno (GQDs). La diferencia entre estos materiales radica en los fenómenos de confinamiento cuántico presente solo en los 2 últimos [1]. Se debe resaltar que hasta el 2016 había una gran controversia en cuanto a las denominaciones antes señaladas, pues diferentes autores utilizaban los términos sin tener en cuenta una clasificación coherente [1].

Los CQDs fueron descubiertos por Xu et al. de manera accidental durante la síntesis y purificación de nanotubos de carbón en 2004, Sun et al. en 2006 reportaron la síntesis de CNDs mediante la técnica de ablación laser en un blanco de carbono (polvo de grafito y un aglutinante); mientras que los GQDs fueron sintetizados mediante el tratamiento hidrotermal de una muestra de láminas de óxido de grafeno también en 2006 [28–30]. Entre las principales características de estos materiales se tiene: biocompatibilidad, estabilidad química y emisión de fluorescencia. Como se observa en la **Figura 1**, los CQDs son nanopartículas discretas cuasi-esféricas de tamaño menores a 10 nm, por su parte los GQDs son simples capas de grafeno con tamaños menores a 20 nm, mientras que los CNDs son de naturaleza amorfa y formados carbonos con hibridización  $sp^3$ .

Las propiedades ópticas de los GQDs y CQDs son únicas, en comparación con otros miembros de la familia de materiales carbonaceos, estos poseen bandas de absorción muy distintivas [31]. Estas bandas pertenecen a las transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  (C=C) y  $n \rightarrow \pi^*$  (C=O). Estas bandas aparecen, en los GQDs en  $\sim 230$  nm y  $\sim 300$  nm (hombro) mientras que para los CQDs estas bandas se desplazan hacia el rojo  $\sim 260$ - $350$  nm y  $\sim 350$ - $550$  nm [1].

Estudios más recientes diferencian tres bandas de absorción en los espectros de los GOQDs relacionados a las transiciones de núcleo ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ), de borde ( $n \rightarrow \pi^*$ ) y superficiales

[32]. Para su fluorescencia dos mecanismos han sido propuestos: el primero explica que la fluorescencia es producida por transiciones en el band gap causadas en dominio de los enlaces  $\pi$  y el segundo está más relacionado con los defectos superficiales [33].



**Figura 1.** Estructura química de los puntos de carbono CDs: puntos cuánticos de carbono CQDs los cuales está formados por diferentes capas de puntos cuánticos de GQDs apiladas y nanopuntos de carbono [1].

#### 2.1.1.1. Síntesis de puntos de carbono (CDs) y puntos cuánticos de óxido de grafeno (GOQDs)

Como se mencionó anteriormente existen diferentes rutas para la síntesis de estos materiales, los cuales se engloban en 2 métodos generales de síntesis: Top-down y Bottom-up.

Métodos top-down [21]: Entre las principales formas de obtención se tiene: el rompimiento de estructuras de carbono masivas (grafito, diamante, carbón activado, nanotubos de carbón) para ello se utilizan métodos como arco descarga, ablación láser, métodos de exfoliación electroquímica y métodos de oxidación con ácidos [34]. El método por ablación láser produce CQDs de tamaño disperso y con poca fluorescencia por ello deben ser tratados en medio ácido; el método de obtención mediante arco descarga produce CQDs que tienen que tratarse en medio ácido y luego en medio básico para finalmente extraer el material por electroforésis. Para el método electroquímico desarrollado por Zhou et al. se parte de papel carbón impregnado con nanotubos de pared múltiple, el cual es inmerso en un electrolito de acetonitrilo y perclorato de tetrabutilamonio [35]. En investigaciones recientes se cambió a una fuente de carbono basados en barras de grafito en agua ultrapura obteniéndose GQDs con pocos defectos estructurales [9,22].

Método bottom-up [21]: En este tipo de método se parte de precursores moleculares como citrato [14], glicina [17] o polímeros [36] los cuales son oxidados de forma controlada a través de tratamientos térmicos, o por microondas [14]. Además, se han desarrollado métodos de síntesis usando como especies precursoras. Dado que en él, hay un tratamiento térmico y sumado al costo de los precursores orgánicos, la ruta bottom-up se hace muy

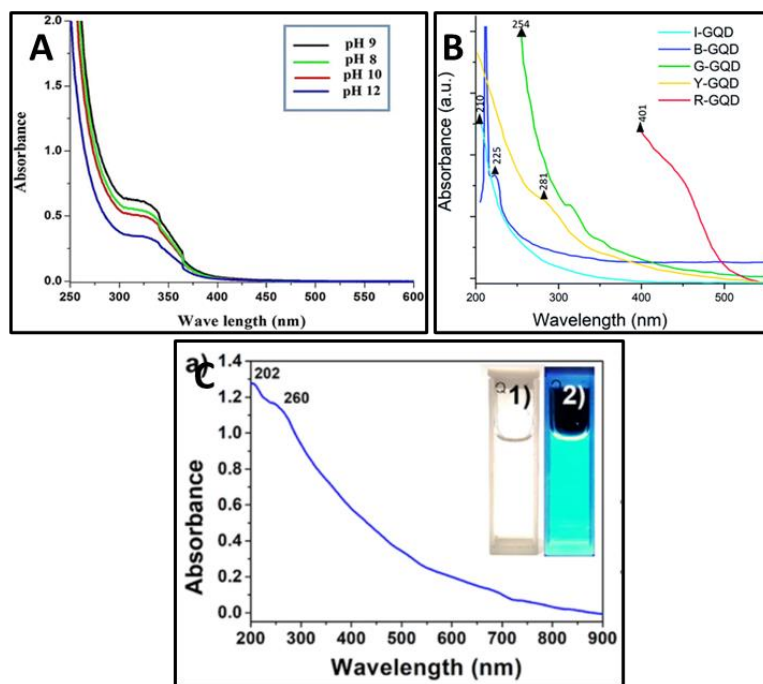
costoso y con bajos rendimientos sin embargo en los últimos años se desarrollaron métodos de síntesis utilizando componentes naturales como fuentes de carbono (cereza, papaya, limón, cáscara de naranja y polen) [37–41] los cuales son tratados mediante procesos hidrotermales. Los métodos electroquímicos también han sido desarrollados para la obtención de estos materiales en los que se han utilizado alcoholes (etanol, isopropanol y metanol) [15,42,43] con buena eficiencia y altamente escalables.

La **Tabla 1** muestra la síntesis de puntos de carbono (CDs) por diferentes métodos y sus características.

**Tabla 1.** Métodos de síntesis de puntos de carbono, características y aplicaciones (T-D: Top-Down y B-U: Bottom-Up).

Especie	Fuente carbono	Método utilizado	Aplicación	Características	Rf.
GQDs	Negro de carbono	T-D: reflujo en HNO <sub>3</sub> concentrado	Sensor electroquímico de metales pesados (Hg y Cu)	Aprox. 2 nm (pocas capas). Picos de absorción a 230 y 360 nm.	[17]
CNDs	MWCNT	T-D: exfoliación electroquímica en TBAP	Medidas de fluorescencia	UV-Vis: absorción a 270 nm y 2.8 nm de diámetro	[35]
CNDs	Grafito	T-D: exfoliación electroquímica en AUP	Estudio de propiedades fotocatalíticas	Diámetro entre 3 y 6 nm, pico de absorción 360 nm	[9]
CQDs	Gelatina	B-U: tratamiento hidrotermal	Estudio de sus propiedades ópticas	Diámetro: 1.7 nm, muestra grupos aminos y tioles. Pico de absorción a 240 y 350 nm	[36]
CNDs	Ácido cítrico	B-U: Carbonización por microondas	Bioimagen celular	Pico de absorción a 340 nm. Tamaños entre 3 y 10 nm.	[14]
CQDs	Jugo de limón	B-U: tratamiento hidrotermal	Bioimagen de células vegetales	Picos de absorción a 192 y 283 nm. Diámetro: 3.1 nm	[39]
CNDs	Papaya	B-U: tratamiento hidrotermal	Sensor óptico de Fe (III) y <i>e. coli</i> .	Tamaños entre 2.5 y 20 nm. Emisión entre 400 y 600 nm.	[40]
GQDs	Metanol	B-U: electrolisis de coque	Estudio de sus propiedades electrónicas y ópticas	Tamaños entre 3 y 4.6 nm. Absorción entre 200 y 700 nm.	[43]

Como se mencionó el erróneo uso del término general puntos de carbono se ve reflejado en el trabajo de Bhaire et al., 2015 [14] quien emplea este término para un material, que fue posteriormente sintetizado por Naik et al, en 2017 a las mismas condiciones experimentales utilizando ácido cítrico obteniendo puntos cuánticos de grafeno (GQDs) y en el cual fue evaluado el efecto del pH en sus propiedades ópticas (**Figura 2.A**) [44] y que son diferente para los CQDs obtenidos por Das en 2019 y que son mostrados en la **Figura 2.C**. A pesar de que las propiedades ópticas de este material variarán por el efecto grupos químicos superficiales como (OH y COOH) que contengan, aún se utiliza el término GQDs para denominarlos (**Figura 2.B**) [45]; sin embargo, en esta tesis se nombrarán como GOQDs o GQDs de acuerdo a las propiedades ópticas mostradas.



**Figura 2.** Espectros UV-vis de GQDs obtenidos a diferentes pH utilizando ácido cítrico como fuente de carbono (A) [44], variación de las propiedades ópticas de GQDs introduciendo grupos oxigenados (B) [45] y CQDs (C) [46].

De acuerdo a Jeong et al., 2020, el grado de oxidación de los GQDs está relacionado con su método de síntesis, en general GQDs puros son obtenidos mediante la técnica CVD o fusión, los métodos de intercalación y exfoliación dan GQDs con bajos grados de oxidación, una oxidación intermedia es obtenida cuando se usan métodos de pirolisis o carbonización y GQDs con alto grado de oxidación se obtendrán por el uso de métodos altamente oxidantes [23].

A pesar de que el método de pirolisis o carbonización ha sido ampliamente utilizado para la

síntesis de GOQDs, no se ha planteado un mecanismo de formación de estos más bien, en los artículos mencionan algunas hipótesis de como es que se daría este proceso. Dong et al. (2012) [47] sugieren que a partir de ácido cítrico los GOQDs se darán a través una pirólisis seguido de una carbonización incompleta. Este mismo planteamiento es sugerido por Qu et al, 2014 [48] quien además utiliza urea para su funcionalización con grupos amino y dopaje con nitrógeno. Para la obtención de GOQDs a partir de glucosa, Bayat et al., 2017 plantean una reacción de deshidratación para la formación de los grupos C=C [49]. En estos mecanismos la formación de los núcleos de los GOQDs se inicia por una interacción de los grupos oxigenados (-OH) con los hidrógenos en sus vecinos, lo cual es facilitado considerando que estos métodos utilizan moléculas orgánicas de cadenas largas y con grupos oxigenados presentes.

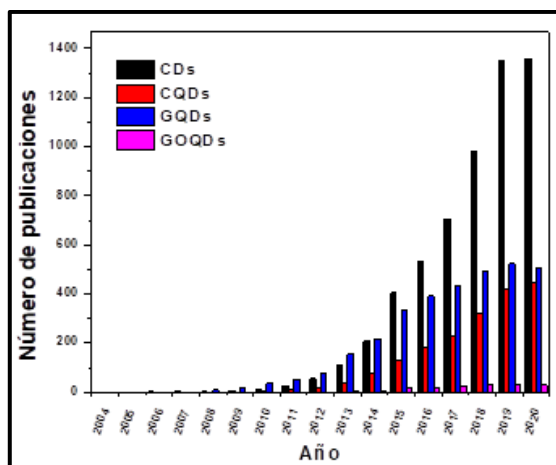
#### **2.1.1.2. Interacción de materiales carbonaceos con solventes por dinámica molecular**

Entender el comportamiento un material en diferentes medios es de suma importancia tanto en su síntesis y purificación así como en la preparación de derivados de este. Este comportamiento puede ser estudiado computacionalmente a través de métodos como dinámica molecular. Si bien no se encuentran trabajos de esta característica para los GOQDs, estos métodos si se han utilizado para describir el comportamiento de otros materiales carbonaceos. En 2018, Chen et al. encuentran que la fuerza que dirige la agregación de láminas de grafeno pristino en solventes alifáticos (hexano, dodecano e icosano) y que la velocidad de difusión de estas láminas es mayor en hexano [50]. El efecto de considerar grupos funcionales hidroxilos y aminos en las láminas en el grafeno tiene un efecto en el grado de dispersión de estas, en una mezcla de agua y etilenglicol las láminas de grafeno pristino serán más propensas a formar agregados principalmente por su facilidad de difusión, cuando este es funcionalizado la velocidad de difusión de la laminas disminuye junto a la tendencia a formar agregados [51]. Costa et al (2016) estudiaron los mecanismos de formación de agregados en asfaltenos, compuestos poliarómaticos encontrados en los crudos de petróleo, concluyendo que estos puede ser de tres tipos: paralelo (face-to-face), paralelo desplazado (face-to-edge) o en forma de T (T-shape, edge-to-edge) [52]. Un trabajo importante es el desarrollado por Tang et al (2015), en el se estudio el proceso de agregación de láminas de óxido de grafeno en medio acuoso, en este trabajo se evalúan las fuerzas que dominan los procesos de agregación: interacciones de van der Waals, interacciones electrostáticas, apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , interacciones de enlace de hidrógeno y la colisión de las

moléculas de agua; en tal estudio se determina que las fuerzas dominantes en el sistema GO-agua son el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  y la colisión de las moléculas de agua; sin embargo a medida que se incrementa la cantidad de grupos COOH las interacciones de enlace de hidrógeno disminuyen la agregación de estas [53]. Cabe mencionar que el comportamiento de los GOQDs en diferentes solventes modifica sus propiedades ópticas más no necesariamente su estabilidad, pues inclusive los CQDs son sumamente estables incluso después de un año pueden no mostrar signo de precipitación, como fue mostrados en los trabajos de Das et al en 2019 [46] y que son comparables a la gran estabilidad mostrada por los GQDs [54].

### 2.1.1.3. Aplicaciones de los GOQDs (o GQDs)

Los GQDs han sido utilizados en diferentes aplicaciones como se mencionó en los apartados previos. La **Figura 3** muestra la tendencia al incremento en estudios sobre la familia de los puntos de carbono (CDs), los puntos cuánticos de carbono (CQDs), puntos cuánticos de grafeno (GQDs) y puntos cuánticos de óxido de grafeno (GOQDs). En la gráfica se puede observar que muy pocos autores utilizan correctamente el término de GOQDs más aún considerando que en muchos casos la obtención de estos materiales se realizan a través de procesos de oxidación.



**Figura 3.** Número de publicaciones relacionadas a CDs, CQDs, GQDs y GOQDs hasta la actualidad.

**Sensores químicos:** Los GQDs han sido utilizados en la detección de Fe (III), en los que se encontró que en presencia de estos iones, por la presencia de grupos oxigenados (-COOH) en los bordes de estos materiales, los GQDs formarán enlaces con estos iones provocando su precipitación, además se observó una variación en sus propiedades ópticas [55].

**Nanomedicina:** Mediante cálculos de dinámica molecular, Xue et al. (2019) reportaron que los GQDs pueden utilizarse para el transporte de fármacos anticancerígenos como

doxorubicina y deoxiadenosina, en estos casos su tamaño y composición pues está relacionado con su hidrofobicidad [19].

Fotocatálisis: Los CQDs han sido utilizados por Zhang et al. (2010) en la preparación de compósitos con óxidos semiconductores para la síntesis de nuevos productos orgánicos, así como en la oxidación de contaminantes [56].

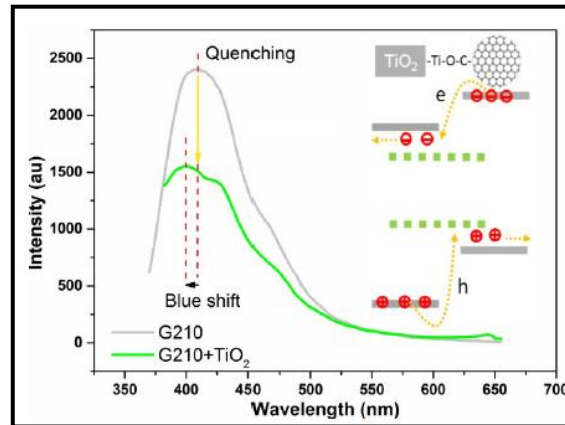
Electrocatalisis: Huile et al. en 2015, encuentran que la interacción entre GQDs soportados en láminas de grafeno ofrecen eficiencias hasta del 40% más que los electrodos de Pt/C comerciales, ellos atribuyen esta mejora a la cantidad de defectos estructurales que pueden tener estos materiales además de la gran capacidad de transferencia de carga entre ellos [12].

#### **2.1.1.4. Nanocompósitos basados en puntos de carbono y óxido de titanio**

Los estudios con materiales compósitos que utilizan puntos de carbono (CDs) y semiconductores como óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se han enfocado en la extensión del rango de absorción de radiación del semiconductor hacia longitudes de onda mayores de la región ultravioleta como lo son el visible e infrarrojo cercano con el objetivo incrementar la eficiencia del uso de estos materiales en procesos fotocatalíticos además de comprender la sinergia observada en estos materiales. De acuerdo a resultados experimentales obtenidos por Haitao et al. (2014), se propuso un mecanismo en el que los CQDs absorben radiación en el visible ( $> 500 \text{ nm}$ ) y luego emiten radiación con menores longitudes de onda, los cuales van dirigidos hacia el  $\text{TiO}_2$  generando el par electrón-hueco, en este caso también se propuso que los CQDs evitan la recombinación por una transferencia de los electrones fotogenerados del  $\text{TiO}_2$  hacia estos CQDs. De forma muy interesante ellos atribuyen una buena estabilidad de estas partículas en medio acuoso a la presencia de grupos  $\text{COOH}$  y  $\text{OH}$  en los bordes de estos materiales [57]. Wang et al, en 2016, muestran la modificación química de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) para formar uniones covalentes con GQDs para la fotodegradación de azul de metileno, de acuerdo a sus resultados por espectroscopía UV-Vis se observó que estas partículas absorben radiación por encima de los  $700 \text{ nm}$ , los test de fotocorriente mostraron un incremento para los compósitos  $\text{TiO}_2/\text{GQDs}$  por lo que se infirió que se da una transferencia de carga del  $\text{TiO}_2$  hacia los GQDs reduciendo así la probabilidad de recombinación del par electrón-hueco [58]. Por otro lado, se ha estudiado experimentalmente el posible mecanismo de como 2 especies (GQDs y  $\text{TiO}_2$ ) que absorben en el UV extienden su rango hacia el visible, Wang et al proponen que los niveles electrónicos de los GQDs se posicionarían dentro del bandgap del  $\text{TiO}_2$  acortándolo y

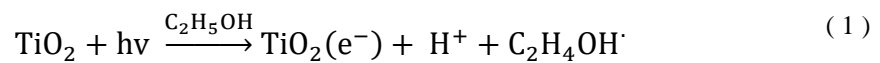


extendiendo el rango de absorción de estos hacia el visible, ellos reportan que el tamaño de los GQDs influyen en este fenómeno [59].



**Figura 4.** Comparación del fenómeno de fotoluminiscencia en  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$ -GQD [59].

En el caso de compósitos que incluyen grafeno, la función del grafeno en compósitos con semiconductores no solo se limita a disminuir la probabilidad de recombinación, sino que además previene la corrosión y lixiviación de los óxidos metálicos alargando el tiempo de vida de dichos materiales de acuerdo [60]. Los compósitos que pueden formarse entre  $\text{TiO}_2$  y especies basadas en grafeno (grafeno pristino, óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno) son G- $\text{TiO}_2$ , RGO- $\text{TiO}_2$  y GO- $\text{TiO}_2$  respectivamente. La actividad fotocatalítica de dichos compósitos se han estudiado y se concluye que para el caso de GO- $\text{TiO}_2$ , los electrones provenientes del semiconductor reducen las especies oxidadas en la superficie del GO, de acuerdo a Morales-Torres et al. (2012) se tendría [61]:



El uso del  $\text{TiO}_2$  en fotoelectrocatalisis está relacionado al incremento de la eficiencia de un fotocatalizador al aplicar un potencial para reducir la recombinación de cargas. Un estudio muy interesante realizado por Egerton, compara las eficiencias de  $\text{TiO}_2$  en la fotodegradación y foto-electrodegradación de 4 contaminantes: nitrofenol, oxalato, E. coli y un colorante, sus resultados demuestran que si bien la velocidad de degradación es mayor no es rentable puesto que la eficiencia de dichos fotocatalizadores dependen de varios factores: geometría de la irradiación y transferencia de masa [62].

## 2.2. MARCO TEÓRICO

### 2.2.1. Semiconductores

Desde el punto de vista de la capacidad para conducir electricidad, los materiales pueden ser divididos en (1) conductores: los electrones se mueven libremente en todas direcciones, (2) semiconductores: propiedades intermedias entre conductores y aislantes y (3) aislantes: no hay movimiento de electrones. De acuerdo al modelo de bandas, en un sólido en el que los átomos están agrupados con cierto orden, los niveles energéticos de estos se agrupan para formar bandas, la primera llamada banda de valencia (BV) formada por los orbitales de enlace y electrones de valencia de estos átomos y cuya orbital frontera es el orbital ocupado de mayor energía llamado HOMO y la banda de conducción (BC) formada por los orbitales atómicos vacíos y con el orbital frontera desocupado de menor energía LUMO. Este nuevo punto de vista da lugar a una nueva clasificación de los materiales, agregando (4) semimetales: la banda de conducción es un ligeramente menos energética que la banda de valencia, sin embargo no hay traslape de bandas[63] y (5) materiales de gap cero: las bandas de valencia y conducción se juntan en un solo punto (en el nivel de Fermi), a los ya mencionados anteriormente[64].

De acuerdo a este modelo de bandas hay una zona de separación entre los orbitales frontera llamada band gap. Otro parámetro importante relacionado a las propiedades electrónicas en sólidos es el nivel de Fermi el cual es descrito como el nivel de energía que tiene una probabilidad del 50% de estar ocupada por un electrón a cualquier temperatura.

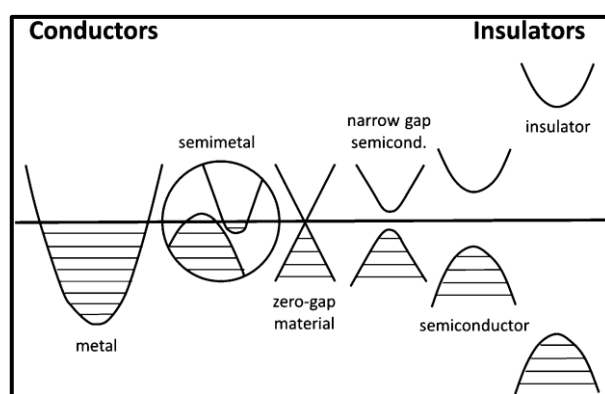


Figura 5. Estructura de bandas de diferentes tipos de materiales [64].

En los materiales conductores metálicos existe la aparente ausencia de este band gap, mientras que en materiales aislantes existe una gran separación entre la BV y la BC, el band gap en un material semiconductor es intermedio, mientras que en un semimetal existe una

pequeña densidad electrónica en el nivel de Fermi lo cual hace que estos materiales posean buena conductividad. Por último, en el caso de los materiales con band gap cero su nivel de Fermi está formado por puntos aislados. Estas características son bien representadas en la **Figura 5**.

### 2.2.2. Puntos Cuánticos

El interés por explorar propiedades en materiales de dimensiones cada vez más pequeñas, es motivado por las novedosas propiedades encontradas en estos mismos en diferentes escalas. Estas propiedades pueden ser moduladas de acuerdo al tamaño de los materiales y con una amplia gama de aplicaciones. A medida que las partículas van decreciendo en tamaño el confinamiento espacial de estas hace que ciertas propiedades (químicas, ópticas, electrónicas) varíen. En semiconductores un parámetro importante es el llamado radio de Bohr del excitón ( $a_0$ ), siendo el excitón una cuasi-partícula formada por el salto del electrón de la banda de valencia BV a la banda de conducción BC creando un hueco positivo en esta que interactúa mediante un potencial de Coulomb. El radio de Bohr del excitón describe la distancia entre el electrón y su hueco positivo, y que depende exclusivamente del material ( $\sim 2$  nm -  $\sim 50$  nm).

$$a_0 = \frac{\hbar^2 \epsilon}{e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (3)$$

Donde:  $\epsilon$ : constante dieléctrica del semiconductor,  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son las masas efectivas del electrón y hueco respectivamente,  $e$  es la carga del electrón y  $\hbar$  la constante de Planck.

El confinamiento espacial del excitón en los semiconductores conduce al tan conocido confinamiento cuántico, cuyo entendimiento es esencial en la nanociencia y nanotecnología.

La energía de un excitón es expresada por [65]:

$$E_n = E_g - \frac{Ry^*}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)} \quad (4)$$

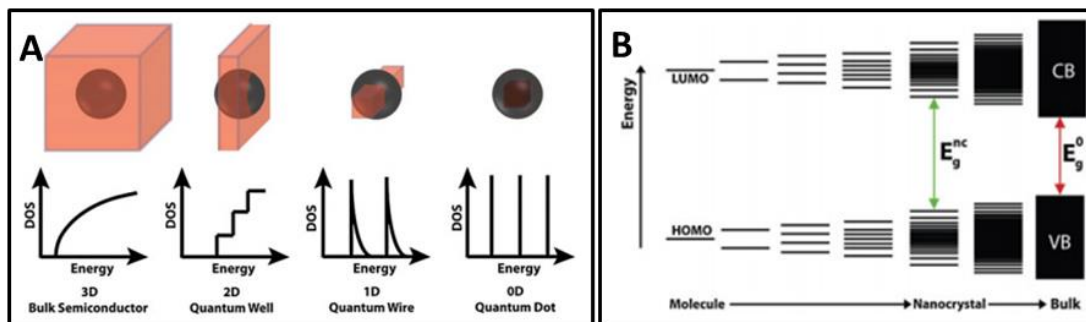
Donde:  $E_g$ : Energía del band gap del semiconductor,  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son las masas efectivas del electrón y hueco respectivamente,  $k$  es el vector de desplazamiento y  $\hbar$  la constante de Planck.

De acuerdo a la ecuación anterior, existe una correlación inversa entre el radio de

Bohr del excitón y el band gap del semiconductor.

El efecto en las propiedades opto-electrónicas de un semiconductor por la reducción de tamaño puede ser abordado por dos aproximaciones. Una aproximación física (top-down) en el que el excitón está confinado en la nanoestructura y una aproximación química (bottom-up) en la que la nanoestructura es construida átomo por átomo (**Figura 6** izquierda). Desde el punto de vista químico, (**Figura 6** derecha), a medida que la partícula va creciendo (molécula, cluster, QD, nanocrystal) los orbitales atómicos (AO) formaran orbitales moleculares (MO) incrementando así el número de niveles energéticos dando lugar a la formación de las bandas de valencia y conducción. En ella también se puede observar que a medida que se incrementa el número de átomos la densidad de niveles energéticos será mayor a diferencia de partículas más pequeñas en los que está densidad de niveles energéticos será baja, encontrándose niveles discretos de energía.

En conclusión, los puntos cuánticos son nanoestructuras semiconductoras formadas por unos cientos a miles de átomos con niveles energéticos discretos y cuyas propiedades optoelectrónicas varían por efecto del confinamiento cuántico.



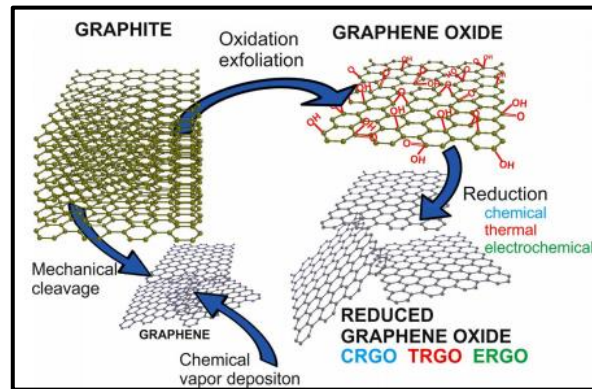
**Figura 6.** Top-down: nanoestructuras semiconductoras con dimensionalidad reducida (2D, 1D y 0D). El radio del excitón de Bor es representado por la esfera negra y el tamaño de la nanoestructura por el poliedro rojo (A) y Bottom-up: evolución de los niveles de energía a medida que se incrementa el tamaño de una partícula (B) [65].

### 2.2.3. Materiales grafénicos

El grafeno está formado por átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  (con una estructura similar a un panal de abejas) y fue por primera vez aislado y caracterización en el 2004 por Geim y Novoselov [66]. Desde ese momento la investigación y aplicaciones relacionados a materiales grafénicos se ha incrementado exponencialmente por las interesantes propiedades que posee. Entre las propiedades más interesantes se encuentra que los transportadores de carga pueden desplazarse entre electrones y huecos con una movilidad mayor a  $15,000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Sin embargo, el costo de producir grafeno pristino (puro) es elevado por ello se

han desarrollado diferentes tipos de materiales grafénicos como son el óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (RGO) (**Figura 7**). El óxido de grafeno GO es un material grafénico que posee especies oxigenadas en su estructura como grupos carbonilos, hidroxilos, carboxilos y epóxidos, estos defectos hacen que el GO tenga un comportamiento semiconductor. Por otro lado el óxido de grafeno reducido RGO, es un material que puede ser obtenido por métodos de reducción químicos, térmicos o electroquímicos a partir del GO, este posee propiedades conductoras cercanas al grafeno pristino [67].

Las propiedades químicas y electrónicas mostradas por estos materiales han permitido su uso en diferentes aplicaciones como: nano-electrónica en el que se trabaja en modular su band gap que en principio es cero [68], supercapacitores en el que se aprovecha su elevada área superficial  $2630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  lo cual permite incrementar el almacenamiento capacitivo [69].



**Figura 7.** Tipos de materiales grafénicos producidos a partir de grafito [67].

### 2.2.3.1. Obtención de materiales grafénicos

Dado que el grafito está formado por capas de grafeno unidos por fuerzas de van der Waals [70]. Es posible obtener materiales grafénicos a partir de grafito por diferentes métodos:

Crecimiento por deposición de vapor químico: Este método ha sido utilizado ampliamente para estudios de crecimiento epitaxial de monocapas de carbono (grafeno) por la descomposición de etileno sobre un sustrato de níquel inicialmente por M. Eizenberg et al [71].

Exfoliación química: Desde la producción de óxido de grafito por los métodos de Brodie, Staudenmaier y Hummers los cuales oxidan el grafito en presencia de ácidos fuertes y oxidantes volviendo a los planos del grafito hidrofílicos lo cual logra una separación de las capas de 6 a 12 Å por la humedad. Con este método se obtiene un material que presenta defectos estructurales como GO y RGO.

Exfoliación electroquímica: Este método consiste en aplicar potenciales catódicos y anódicos sobre fuentes de carbono (grafito, HOPG, GCE, etc.) donde la formación de gases ( $H_2$ ,  $O_2$ ) y agua, en el interior de su estructura, hace que las capas de grafeno se separen obteniendo una suspensión de grafeno y GO.

#### 2.2.4. Dióxido de titanio ( $TiO_2$ )

En la década de los 60's se inicia el uso de materiales semiconductores en los que superficialmente pueden encontrarse especies como  $O_2$  y  $H_2O$  [72]. Entre los primeros trabajos en los que se utiliza el  $TiO_2$  como fotocatalizador se tiene el estudio realizado por S. Kato y F. Mashio en 1964, en el que se realiza la oxidación de tetralin usando  $TiO_2$  iluminado con radiación UV [73]. La eficiencia de los procesos fotocatalíticos muchas veces es menor al 10% y es causada por el fenómeno denominado recombinación de los pares electrón-hueco ( $e^-/h^+$ ), en el que los electrones fotogenerados (carga negativa) se recombinan rápidamente con los huecos fotogenerados (carga positiva).

##### 2.2.4.1. Métodos de síntesis de nanopartículas de $TiO_2$

Entre los principales métodos de síntesis y mejor estudiados se tiene [74]:

**Sol-gel:** Basado en la polimerización inorgánica e incluye cuatro pasos fundamentales: hidrólisis, policondensación, secado y descomposición térmica. Los precursores utilizados en estos casos son alcóxidos el cual reacciona instantáneamente en presencia de agua.

**Precipitación:** basado en la transformación física, a partir de una fase homogénea variando propiedades como temperatura, pH, evaporación, concentración de reactantes, etc.

**Hidrotermal:** Consiste en el uso del agua como catalizador y un componente de fase sólida (temperatura y presión elevadas).

A continuación, se presenta una tabla con los diferentes métodos, ventajas e inconvenientes de estos métodos:

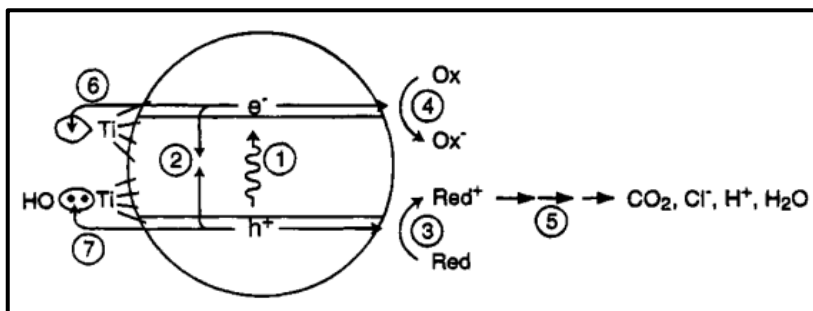
**Tabla 2.** Métodos de síntesis de nanopartículas de  $TiO_2$ .

Método	Características
Sol-gel	Control de tamaño, morfología, distribución homogénea de tamaños, trabajo a temperatura ambiente.
Microemulsión	El control de tamaño es proporcional a la concentración de surfactante.
Precipitación	Ampliamente utilizada y sencillo. Con dificultad para el control de tamaño de partícula y su distribución.

<b>Hidrotermal</b>	El producto tiene un alto grado de homogeneidad química, es posible obtener estructuras metaestables a bajas condiciones de temperatura.
<b>Solvotermal</b>	Producto similar al obtenido por el método hidrotermal. Con este método, sin embargo, hay menos contaminantes iónicos.
<b>Electroquímica</b>	Este método es muy versátil para producir películas y sistemas nanoporosos.

#### 2.2.4.2. Mecanismo de reacción fotocatalítica: caso TiO<sub>2</sub>

En la **Figura 8** se muestran los procesos que se dan durante una reacción de fotocatalisis en el TiO<sub>2</sub> [75]. La radiación excita al electrón de la banda de valencia el cual pasa a la banda de conducción dejando un hueco positivo (1) se produce una recombinación electrón-hueco e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> rápidamente (2) el electrón se pierde al reaccionar con una especie oxidada del semiconductor Ti(IV) (3) el hueco puede ser atrapado en la superficie del material TiOH (4) formación de especies oxidantes por Red<sup>+</sup> formación por interacción con el hueco positivo (5) reducción de especies por parte de los electrones en la banda de conducción (6) finalmente se da la mineralización (7). Para una explicación más detallada del fenómeno se debe considerar dos tipos de estados superficiales que alteran la estructura electrónica del material: los estados superficiales iónicos y covalentes, estados Tamm y Shokley respectivamente.



**Figura 8.** Mecanismo de recombinación de en semiconductores (TiO<sub>2</sub>) [75].

### 2.3. HERRAMIENTAS COMPUTACIONALES EN EL ESTUDIO DE QUÍMICA Y CIENCIA DE MATERIALES

El uso de herramientas computacionales actualmente en la investigación de nuevos materiales, así como en el estudio de sus propiedades, toma gran importancia como métodos que permite resolver diferentes problemas experimentales a un costo efectivo y de manera ambientalmente amigable. Permiten la predicción de reacciones químicas, evitando el uso

de reactivos que puedan ser en algunos casos, inestables o tóxicos[24]. Además, ayudan predecir propiedades químicas (reactividad, selectividad), termoquímicas, espectroscópicas (FTIR, Raman), estructurales (longitudes de enlace), electrónicas, etc [25]. Debido a la amplia gama de aplicaciones de herramientas computacionales en las ciencias químicas y de materiales, estas son utilizadas en diferentes campos: química inorgánica, electrónicos orgánicos, ciencia de materiales, nanociencia, farmacia, gases y aceites, espectroscopía, baterías, catálisis, polímeros, etc.

Existen dos métodos comúnmente aplicados en diferentes estudios: los métodos de Mecánica Molecular, el cual incluye los métodos de dinámica molecular, y cálculos mecánico-cuánticos que incluyen los métodos AB initio, Semi-empíricos, Hartree Fock (HF) y la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) [25].

### 2.3.1 Mecánica Molecular (MM)

Los métodos de MM no tratan explícitamente las moléculas, pues consideran que estos generan un campo fijo. Con este método no se pueden estudiar reacciones químicas (rompimiento y formación de enlaces). Existen 2 métodos utilizados para este tipo de simulaciones: Método de Monte Carlo y la Dinámica Molecular.

### 2.3.2. Dinámica Molecular (DM)

Las simulaciones que utilizan DM resuelven la ecuación de movimiento de Newton para un sistema de N átomos que interactúan entre ellos [25].

$$\mathbf{F}_A = m_A \frac{d^2 \mathbf{R}_A}{dt^2} \quad (5)$$

El cual para dos partículas (A y B) puede ser expresado según:

$$\mathbf{F}_A = \frac{\partial U}{\partial R_A} \frac{\mathbf{R}_{BA}}{R_{BA}} \quad (6)$$

Donde  $U$  es la energía potencial del sistema y  $R_{BA}$  la distancia entre las partículas A y B.

En un sistema de N partículas, una vez que se conocen las posiciones y velocidades de cada átomo se pueden predecir las posiciones futuras. Es por esta razón que es muy importante la descripción de las interacciones atómicas en un sistema molecular.



### 2.3.2.1. Campos de fuerza (FF) y funciones de interacción

Los campos de fuerza, son construidos para cumplir el requerimiento mencionado anteriormente, cubriendo las interacciones moleculares más importantes. Estos comprenden constantes de fuerza, cantidades en equilibrio y otros parámetros químicos. Entre los campos de fuerza más utilizados tenemos CHARMM (Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics), AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement), MMFF (Merck Molecular Force Field) y el utilizado en esta tesis OPLS-AA (Optimized Potentials for Liquid Simulations). Las funciones de interacción, utilizadas para dinámica molecular están divididas en tres partes (enlazantes, no enlazantes y restricciones), donde la energía potencial total del sistema puede ser calculado como la suma de estos [25]:

$$U_{Tot} = \sum U_{enlazantes} + \sum U_{no\ enlazante} ; U: \text{energía potencial} \quad (7)$$

**No enlazantes (intermolecular):** comprende los potenciales de Lenard-Jones, Coulomb o coulomb modificado. Estos potenciales, en su combinación, reflejan la interacción de Van der Waals entre átomos.

$$U_{L-J} = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\sigma}{R_{AB}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{R_{AB}} \right)^6 \right) \quad (8)$$

$$U_C = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{Q_A Q_B}{R_{AB}} \quad (9)$$

**Enlazantes (intramolecular):** Hay 4 tipos de interacciones entre átomos enlazados: de estiramiento, flexión, distorsión planar y torsión. Cuya energía puede ser calculada según:

$$U_{AB} = \frac{1}{2} k_{AB} (R_{AB} - R_{e,AB})^2 \quad (10)$$

$$U_{ABC} = \frac{1}{2} k_{ABC} (\cos \theta_{AB} - \cos \theta_{e,AB})^2 \quad (11)$$

$$U_{ABCD} = \frac{1}{2} k_{ABCD} (\chi_{ABCD} - \chi_{e,ABCD})^2 \quad (12)$$

$$U = k_5 (1 + \cos(n\psi - k_6)) \quad (13)$$

Dónde: el subíndice  $e$  se refiere a la posición en equilibrio,  $k_5$  y  $k_6$  son constantes experimentales.

**Restricciones:** éstas pueden ser restricciones de posiciones, ángulos, distancias,

orientaciones y diedros.

### 2.3.2.2. El algoritmo de Verlet

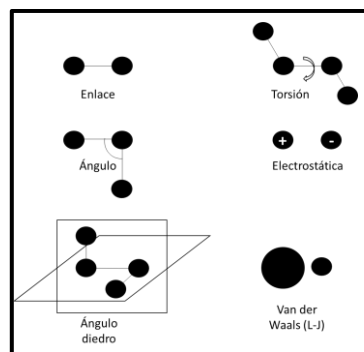
Para resolver las ecuaciones de movimiento existen muchos algoritmos, entre los más utilizados están los algoritmos de Verlet y Leapfrog, los cuales son utilizados en el software GROMACS [76]. El algoritmo de Verlet usa las posiciones y aceleraciones para un tiempo  $t$  y las posiciones en  $(t-\Delta t)$  para calcular nuevas posiciones en  $(t+\Delta t)$ , las cuales son almacenadas durante cada iteración. Este algoritmo no usa velocidades explícitas.

$$r_A(t + \Delta t) = 2r_A(t) - r_A(t - \Delta t) \left( \frac{d^2 r_A}{dt^2} \right)_t (\Delta t)^2 \quad (14)$$

La aceleración es obtenida de la fuerza ejercida sobre el átomo  $A$ , en el tiempo  $t$ .

La velocidad es calculada por diferencia finita

$$v_A(t) = \frac{r_A(t + \Delta t) - r_A(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (15)$$

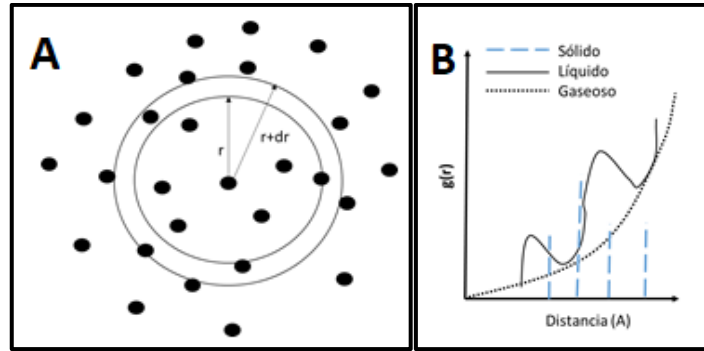


**Figura 9.** Interacciones entre átomos, en el desarrollo de un sistema de MD.

### 2.3.2.3. Función de distribución radial (RDF)

La función de distribución radial es, en promedio, el número de átomos que se encuentran en un determinado espacio ( $dr$ ) (**Figura 10.A**). Este cálculo se repite para cada átomo ( $i$ ) hasta completar los  $N$  átomos totales. En consecuencia, la RDF será definida como [25]:

$$g(r)dr = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g_i(r)dr \quad (16)$$



**Figura 10.** Función de distribución Radial (RDF), interpretación en sólidos, líquidos y gases.

La importancia de la RDF radica en poder conocer el comportamiento de una partícula en un líquido, ya que el estudio de líquidos es más complicado dado que las partículas no están ni completamente ordenadas (sólidos) ni completamente desordenadas (gases) (**Figura 10.B**)

### 2.3.3. Química cuántica aplicada al modelamiento de sistemas químicos

En general “La química es el juego que los electrones juegan” (J. McDouall 2013) [24]. Conocer el comportamiento de los electrones es hacer química. La ecuación de Schrodinger nos da este tipo de información, del comportamiento de los electrones en átomos y moléculas:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(\mathbf{r}, t) \right) \Psi(\mathbf{r}, t) = j \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (17)$$

La cual puede ser expresada también como:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, t) = j \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \quad (18)$$

Donde:  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano,  $\Psi$  se denomina función de onda,  $U$  es la energía potencial del sistema y  $\hbar$  la constante de Planck

La función de onda puede ser expresada como un producto de funciones con variables de tiempo y espacio.

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r})T(t) \quad (19)$$

Donde la probabilidad de encontrar un punto en una región del espacio  $\Psi^2$  depende exclusivamente de la parte espacial de la función de onda.

$$\psi^2 = \Psi^*(\mathbf{r}, t) \cdot \Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}) \cdot \Psi(\mathbf{r}) \quad (20)$$

La función de onda independiente de tiempo, depende a su vez de tres variables de los cuales se derivan los orbitales atómicos:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r)Y(\theta, \phi) \quad (21)$$

### 2.3.3.1. Teoría de Hartree Fock (HF)

Es un modelo mecánico-cuántico, el cual da solución a la ecuación de Schrodinger y es usado para sistemas de varios electrones. En un principio el modelo de Hartree no considera el principio de exclusión de Pauli [24].

$$\Psi_{Hartree} = \Psi_A(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1)\Psi_A(\mathbf{r}_2)\beta(s_2)\Psi_B(\mathbf{r}_3)\alpha(s_3)\Psi_B(\mathbf{r}_4)\alpha(s_4) \quad (22)$$

Donde:  $\Psi_A$  y  $\Psi_B$  son orbitales espaciales;  $\alpha$  y  $\beta$  son las funciones espines

Mientras que el modelo de Hartree-Fock usa funciones de onda antisimétricas:

$$\Psi_{Hartree} = \begin{vmatrix} \Psi_A(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) & \Psi_A(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) & \Psi_B(\mathbf{r}_1)\alpha(s_1) & \Psi_B(\mathbf{r}_1)\beta(s_1) \\ \Psi_A(\mathbf{r}_2)\alpha(s_2) & \Psi_A(\mathbf{r}_2)\beta(s_2) & \Psi_B(\mathbf{r}_2)\alpha(s_2) & \Psi_B(\mathbf{r}_2)\beta(s_2) \\ \Psi_A(\mathbf{r}_3)\alpha(s_3) & \Psi_A(\mathbf{r}_3)\beta(s_3) & \Psi_B(\mathbf{r}_3)\alpha(s_3) & \Psi_B(\mathbf{r}_3)\beta(s_3) \\ \Psi_A(\mathbf{r}_4)\alpha(s_4) & \Psi_A(\mathbf{r}_4)\beta(s_4) & \Psi_B(\mathbf{r}_4)\alpha(s_4) & \Psi_B(\mathbf{r}_4)\beta(s_4) \end{vmatrix} \quad (23)$$

Mediante el modelo de HF, los estados electrónicos de un sistema pueden expresarse por una sencilla determinante de Slater. Además, se desprende un tipo de energía no considerada en el modelo anterior, la energía perteneciente a la correlación de los electrones:

$$E_{corr} = E_{Exact} - E_{HF} \quad (24)$$

De acuerdo al número de electrones en un sistema, este puede ser no restringido (UHF, para número impar de electrones), restringido (RHF, número par de electrones) o restringido abierto cuando se tiene uno o más electrones desapareados (ROHF).

### Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (LCAO)

Es un método para calcular la función de onda total de un sistema (molécula) a partir de la superposición de los orbitales atómicos (combinación lineal) de los átomos que lo forman.

$$\Psi = \sum c_i \Phi_i \quad (25)$$

Donde:  $c_i$  son constantes y  $\Phi_i$  son orbitales atómicos.

Para el método HF-LCAO, cada orbital es expresado como una combinación lineal de las

funciones de base:

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^n c_{i,j} \chi_j \quad (26)$$

Donde:  $\chi_j$  son funciones de base complejas (para incluir propiedades magnéticas)

### 2.3.3.2. Conjunto de funciones de base

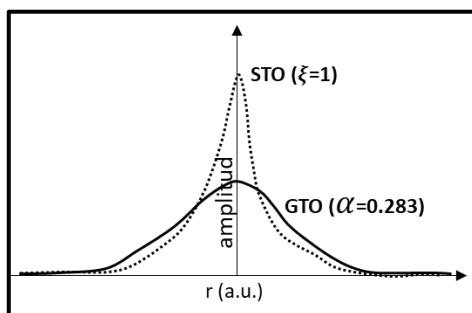
La resolución de la ecuación de Schrodinger por los métodos antes mencionados demanda un alto costo computacional, por la solución de integrales que conlleva. Dentro de las más estudiadas de tienen los orbitales tipo Slater y Gaussianas [24].

Orbitales tipo Slater (STO): Son funciones que tienen un decaimiento exponencial a rangos amplios.

$$\chi_{STO} = N r^{n-1} e^{-\xi r} \quad (27)$$

Orbitales tipo Gaussianas (GTO): similares a los STO, con un factor exponencial elevado al cuadrado de la distancia y el centro del orbital.

$$\chi_{GTO} = N_G x^l y^m z^n e^{-\alpha \frac{r^2}{a_0^2}} \quad (28)$$



**Figura 11.** Tipos de funciones gaussianas (GTO) y de Slater (STO) utilizadas para representar los orbitales atómicos.

### Conjunto de funciones de base mínima

Son los conjuntos de base más pequeños y son denotados por STO-nG ( $2 < n < 6$ ), donde n representa el mínimo número de funciones gaussianas (G) que se requiere para aproximar los orbitales de tipo Slater (STO) para cada átomo.

### Conjunto de bases de valencia dividida

Estas consisten en incrementar el número de funciones de base por átomo representando los

electrones en el núcleo y los electrones de valencia. Los electrones de valencia pueden ser representados por 2 funciones de base (doble zeta: 6-31G), 3 funciones de base (triple zeta: 6-311G), etc.

### **Conjunto de bases polarizadas**

Son mejoras a los conjuntos de bases de valencia dividida. Dirigida a la distorsión de los orbitales experimentada por la aproximación de otro orbital. Estas funciones de base confieren flexibilidad para el cambio de tamaño y forma de los orbitales. Por ejemplo el conjunto de bases 6-31G(d,p) (también 6-31G\*\*) agrega funciones d a los átomos pesados y funciones p a los átomos de H.

### **Funciones de bases difusas**

Son mejoras al conjunto de bases polarizadas y son adecuadas para sistemas con interacciones débiles (electrones alejados del núcleo) como son: radicales, aniones, dímeros con enlaces de hidrógeno, sistemas excitados, etc. Los conjuntos de bases 6-31+G(d) y 6-31++G(d) agregan funciones difusas a los átomos pesados y a los átomos de hidrogeno respectivamente.

### **2.3.3.3. Teoría del funcional de la densidad (DFT)**

La aplicación de los métodos HF en el estudio de sistemas con muchos electrones se eleva con el número de estos, en ese sentido el método DFT representa el potencial como un funcional (función de una función) de la densidad de electrones y no de orbitales. Este método está fundamentado en los teoremas de Hohenberg-Kohn y desarrollada a partir de las ecuaciones de Khon-Sham [24].

### **Teoremas de Hohenberg-Kohn**

Los teoremas HK tratan al sistema como electrones que se mueven por acción de un potencial externo el cual es función de la distancia al núcleo [24].

Teorema I: El potencial externo (y por tanto la energía total) son determinadas por la densidad electrónica.

$$E(\rho(r)) = \int \rho(r)U_{ext}(r)dr + F((\rho(r))) \quad (29)$$

$F((\rho(r)))$ : es un funcional universal de densidad electrónica, hasta ahora es desconocido

Teorema II: El principio variacional siempre está establecido para cualquier densidad electrónica.

$$E_{elect}(\rho(r)) \geq E_{elect}(\rho_0(r)) \quad (30)$$

Donde:  $\rho_0(r)$  es la densidad electrónica en el estado basal.

### Ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn-Sham son modificaciones de las ecuaciones estándar de HF. Con ello dividen el funcional universal ( $F(\rho(r))$ ) en tres términos; los dos primeros que contienen la mayor cantidad de la energía son conocidos. El último término, poco energético, aún es desconocido [77].

$$F(\rho(r)) = E_K(\rho(r)) + E_H(\rho(r)) + E_{XC}(\rho(r)) \quad (31)$$

Donde:  $E_K$  es un funcional de energía cinética de los electrones que no interactúan,  $E_H$  es la energía electrostática clásica de los electrones,  $E_{XC}$  es la energía de intercambio y correlación, ella contiene información relacionada a las contribuciones cuánticas de la interacción entre electrones y la diferencia exacta de la energía exacta y la energía cinética no interactuante ( $E_K$ ).

Además, el potencial de KS será expresado según:

$$U_{KS}(\rho(r)) = U_{ext}(\rho(r)) + U_H(\rho(r)) + U_{XC}(\rho(r)) \quad (32)$$

Donde:  $U_{ext}(r)$ : potencial externo provocado por los núcleos,  $U_H(r)$ : potencial electrostático entre los electrones,  $U_{XC}(r)$ : comprime los efectos cuánticos.

Finalmente aplicando estas ecuaciones a la ecuación de Schrodinger se tiene:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U_{KS}(\rho(r)) \right] \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (33)$$

#### 2.3.3.4. Modelos aplicados en DFT

Cómo se ha visto, la energía de intercambio y correlación ( $E_{XC}$ ) es un factor muy importante para modelar la estructura electrónica en un sistema. En general se han formulado

funcionales separados de intercambio ( $F_X(\rho(r))$ ) y correlación ( $F_C(\rho(r))$ ) [78].

**Aproximación de densidad local (LDA):** Es un funcional de densidad electrónica  $\rho(r)$ .

$$E_{XC}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC} \rho d^3r \quad (34)$$

Donde:  $\varepsilon_{XC}$  es la energía de correlación e intercambio por electrón en un sistema homogéneo con densidad  $\rho$ .

**Aproximación de gradiente generalizado (GGA):** Funcionales que corrigen los funcionales LDA con un gradiente de densidad electrónica  $\Delta\rho(r)$ .

$$E_{XC}^{GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC}^{homo} F_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d^3r \quad (35)$$

Donde:  $F_{XC}$ : Es un factor de mejora, el cual se diferencia por tomar gradientes de densidad electrónica.

**Meta-GGA:** Estos corrigen los funcionales GGA con la gradiente de la densidad de energía cinética  $\tau$ .

$$E_{XC}^{meta-GGA}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \tau) = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{XC} F_{XC}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}), \tau) d^3r ; \quad (36)$$

$$\tau_\sigma = \frac{1}{2} \sum_{i_\sigma}^{ocupado} |\nabla\Phi_i^{KS}|^2$$

Donde:  $\tau$ : es un término de la segunda derivada la densidad (energía cinética).

**Funcionales híbridos:** Combinan los funcionales de Hartree-Fock.

**Funcionales semiempíricos:** Estos funcionales utilizan parámetros semiempíricos y reproducir propiedades precisas.

**Funcionales progresivos:** Este tipo de funcionales combina otros funcionales.

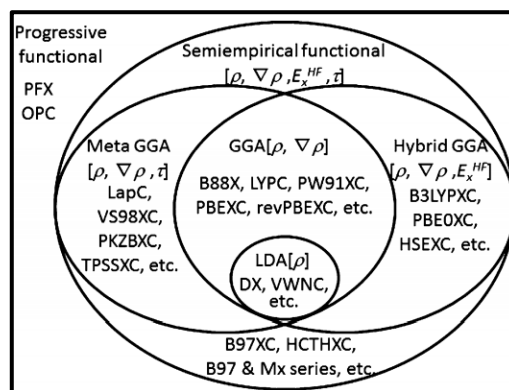


Figura 12. Tipos de funcionales utilizados en química computacional [78].



### Teoría del funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT)

La TD-DFT es una extensión de la DFT que considera un potencial externo ( $U$ ) dependiente del tiempo siendo el hamiltoniano [79]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{8\pi^2 m_e} + U(\mathbf{r}, \mathbf{t}) \quad (37)$$

Y cuyo funcional es expresado en función a la energía de intercambio y correlación:

$$F_{XC} = \frac{\delta^2 E_{XC}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta\rho(\mathbf{r})\delta\rho(\mathbf{r}')} \quad (38)$$

#### 2.3.3.5. Cálculos en sistemas cristalinos

Para sistemas cristalinos se utilizan métodos DFT periódicos en los que, aplicando el teorema de Bloch, el hamiltoniano tendrá la siguiente forma [25]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{8\pi^2 m_e} + U(\mathbf{r}) \quad (39)$$

Donde:  $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$  para todos los vectores traslacionales de la red de Bravais ( $\mathbf{R}$ ).

Por lo tanto, la función de onda al ser factorizada en una onda plana y multiplicada por una función periódica será:

$$\Psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} U_{nk}(\mathbf{r}) ; \quad U_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U_{nk}(\mathbf{r}) \quad (40)$$

Este tratamiento simplifica los cálculos, restringiéndolos a una celda unitaria. Además, se pueden utilizar ondas planas como funciones de base.

#### Método de las ondas planas ortogonales

Una onda plana ortogonalizada es definida según [25]:

$$\Phi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \sum_j b_{kj} u_j(\mathbf{r}) \quad (41)$$

Donde:  $u_j$  son funciones de onda del núcleo, y  $b_{kj}$  son constantes que hacen de  $\Phi_{\mathbf{k}}$  ortogonal a los niveles nucleares.

El uso de estas como funciones de base tiene una limitación por la forma que tienen en el núcleo del orbital, mientras que en la función de onda los electrones están más localizados, que en una onda plana donde se encuentra oscilante. Debido a estas limitaciones este método (ondas planas) es utilizado para representar estados de valencia.

### 3.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1. MATERIALES Y REACTIVOS

Todos los reactivos utilizados son de grado analítico y se usaron sin purificación posterior.

**Tabla 3.** Materiales y reactivos utilizados en el desarrollo de la tesis.

Materiales	Reactivos	
Electrodos de grafito	Tetraisopropóxido de titanio	Etanol (96%, comercial)
Electrodos de platino	Ácido clorhídrico	Hidróxido de sodio
Electrodos de referencia	Sulfato de potasio	Hidróxido de potasio
Ag/AgCl	Sulfato de sodio	Placas acero inoxidable (SS-
Celdas de Cuarzo (1cm)	Cloruro de potasio	304)
Rod de grafito	Fosfato de potasio	Acetona
Lámpara UV (360 nm)	Ácido sulfúrico	n-hexano
	Etanol absoluto	Cloroformo
		Tolueno

### 3.2. Síntesis de GOQDS, Óxido de Titanio y materiales grafénicos

#### 3.2.1. Síntesis de los puntos cuánticos de óxido de grafeno (GOQDs)

Los GOQDs fueron obtenidos por el método de carbonización electroquímica, con procedimientos similares a los realizados por Canevari et al, [15]. A una mezcla de etanol-agua (15 mL) en proporciones variables se le agrega un electrolito a fin de obtener una concentración de 0.01 M. Esta mezcla fue sonicada durante 20 minutos y dos electrodos rod de grafito (5 cm<sup>2</sup>) fueron introducidos en ella, manteniendo una separación constante de 1 cm entre ambos electrodos. Después de este procedimiento se aplicó un potencial constante entre los 2 electrodos por 0.75 horas, durante este procedimiento la solución pasa de ser incolora a un amarillo pálido a tiempos mayores esta se torna de color marrón oscuro. Entre los factores que se evaluaron se encuentra el pH, electrolito, el solvente, electrodos y el potencial aplicado. En la **Tabla 4** se presenta un resumen con los parámetros utilizados y la nomenclatura de las diferentes muestras de obtenidas con mediante este procedimiento (GQD1-GQD14). La muestra GOQDs fue obtenida con el mismo procedimiento previamente detallado y bajo las condiciones mostradas en la **Tabla 4**.

De igual forma se sintetizaron GQDs a partir de óxido de grafito GO de acuerdo al procedimiento de Deng et al, [22]. Para ello 0.5 g de GO, obtenido previamente por

exfoliación de grafito en medio de KOH (pH=11) filtrado, lavado y secado a 100 °C por 1 hora, fue dispersado en agua ultrapura sin electrolito (15 mL). Dos electrodos de acero inoxidable (5 cm<sup>2</sup>) fueron introducidos manteniendo una separación de 1 cm, aplicando un potencial de 15 V por 0.75 horas observándose un cambio en la coloración de la solución de color negro a un marrón pálido. Esta muestra es rotulada en la **Tabla 4** como GQD15.

Finalmente se prepararon GQDs mediante el método similar al utilizado por Ming et al, [9]. Para ello 2 electrodos rods de grafito (5 cm<sup>2</sup>) fueron colocados en un recipiente que contiene 15 mL de agua ultrapura sin electrolito, un potencial constante de 15 V fue aplicado durante 9 y 18 horas obteniéndose las muestras GQD16 y GQD17 (**Tabla 4**).

La preparación de los electrodos de rod de grafito se inició con un pulido con la lija de agua superfina (320) hasta alcanzar un brillo en el grafito, posteriormente se sonicó en agua ultrapura repetidas veces hasta que ya no expulsa polvillo (~15 minutos).

**Tabla 4.** Resumen de las muestras de GOQDs, sintetizadas por exfoliación electroquímica en medio alcohólico.

Muestra	Alcohol/Agua	Electrodos	Alcohol	Electrolito	Potencial aplicado (V)
GOQD1	0.92	rods (grafito)	Etanol	KCl	6.5
GOQD2	0.5	rods (grafito)	Etanol	KCl	6.5
GOQD3	0.5	rods (grafito)	Etanol	NaCl	6.5
GOQD4	0.5	rods (grafito)	Etanol	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6.5
GOQD5	0.92	rods (grafito)	Etanol	KOH	6.5
GOQD6	0.5	rods (grafito)	Etanol	KOH	6.5
GOQD7	1	rods (grafito)	Etanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (d)	6.5
GOQD8	0.5	rods (grafito)	Etanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (d)	6.5
GOQD9	0.92	rods (grafito)	Etanol	KOH	3.5
GOQD10	0.92	rods (grafito)	Etanol	KOH	9.5
GOQD11	0.5	rods (grafito)	Etanol	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6.5
GOQD12	0.92	rods (grafito)	Etanol	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (c)	6.5
GOQD13	0.92	Alambres de Pt	Etanol	KOH	9.5
GOQD14	0.92	rods (grafito)	Isopropanol	KOH	6.5
GOQD15	--	Inox (SS-304)	GO dispersión (Agua)		15
GQD16 (9h)	--	rods (grafito)	Agua	Ninguno	15
GQD17 (18h)	--	rods (grafito)	Agua	Ninguno	15
GOQDs	0.96	rods (grafito)	Etanol comercial	KOH	5

### 3.2.2. Síntesis de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

El óxido de titanio se sintetizó mediante el método sol-gel, para ello se utilizó como sal precursora isopropóxido de titanio (TTIP). Para dicha síntesis se utilizaron 3

procedimientos diferentes:

**Procedimiento 2:** De acuerdo al procedimiento sugerido por Ibrahim et al. [80], el TTIP fue disuelto en alcohol isopropílico (IPA), en relación de 1 a 5, posteriormente fue goteada sobre agua (Agua/TTIP=100) bajo una agitación vigorosa y constante por 4 horas a temperatura ambiente. El pH fue regulado con HNO<sub>3</sub> y NaOH (ver **Tabla 5**). Finalmente, el gel fue evaporado a 80 °C por 8 h y calcinado a 200 °C por 2 h.

**Procedimiento 1:** Similar al procedimiento realizado por Mutuma et al. [81], el TTIP se agregó sobre el alcohol isopropílico (IPA) con agitación rápida (TTIP/IPA=1) y se mantuvo por 20 minutos. Se agregó agua (Agua/TTIP=20) sobre la solución anterior y se elevó la temperatura a 80 °C por 5h. Al enfriar la solución, se reguló el pH (**Tabla 5**) y fue envejecido durante 24 h. Finalmente, el gel fue evaporado a 80 °C por 8 h y calcinado a 200 °C por 2 h.

**Procedimiento 3:** De acuerdo a Quintana et al. [82], el TTIP se agregó a una velocidad constante sobre una solución de ácido nítrico de concentración variable (ver **Tabla 5**) y con agitación moderada (TTIP/agua=0.05). Dicha mezcla se mantuvo a temperatura ambiente por 10 minutos y luego fue transferida a una plancha de calentamiento (T = 65 °C) y se mantuvo en agitación constante por 2 h. Finalmente, el gel fue evaporado a 80 °C por 8 h y calcinado a 200 °C por 2 h.

A continuación, se presenta una tabla con la nomenclatura de las diferentes muestras obtenidas por los tres procedimientos mencionados:

**Tabla 5.** Resumen de las muestras de TiO<sub>2</sub> obtenidas por 3 procedimientos utilizando el método sol-gel.

Procedimiento	Nomenclatura	pH	Goteo	Agitación
P1	FAW	2	0.4 mL/s	vigorosa
	LAW	2	0.1 mL/s	vigorosa
	LBW	9	0.1 mL/s	vigorosa
P2	M1(a)	2	0.1 mL/s	moderada
	M1(b)	9	0.1 mL/s	moderada
P3	M3(a1)	1.5	0.1 mL/s	moderada
	M3(a2)	2	0.1 mL/s	moderada
	M3(a3)	2.5	0.1 mL/s	moderada

### 3.2.3. Síntesis de materiales grafénicos

La obtención de materiales grafénicos se realizó mediante el método de exfoliación electroquímica con procedimientos similares a los de Coroş et al. [83] y Parvez et al. [84] los cuales están basados en la aplicación de un potencial entre dos electrodos de grafito (rods) a través de un electrolito soporte 0.1 M (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) y los valores de pH ajustado

con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y KOH, el potencial aplicado fue constante por un lapso de 4 h. Al finalizar el precipitado fue lavado dos veces con agua ultra pura y sonicado por 1 h. Posteriormente fue centrifugado a 2500 rpm para precipitar las partículas más grandes y a 10000 rpm los materiales grafénicos obtenidos. Finalmente, las muestras filtradas fueron secadas a 60 °C durante 4 h. A continuación, se presenta la **Tabla 6** con la nomenclatura y condiciones de las diferentes muestras obtenidas y que fueron utilizadas durante la discusión de los resultados:

**Tabla 6.** Resumen de las muestras preparadas por exfoliación electroquímica de grafito (\* y \*\* son centrifugadas a 2500 y 10000 rpm).

Nomenclatura	Electrolito	pH	E <sub>apl</sub> (V)
<b>G1-SO4b</b>	Sulfato de potasio	12.5	10
<b>G2-SO4n</b>	Sulfato de potasio	7	10
<b>G3-SO4a</b>	Ácido sulfúrico	2	10
<b>G4-PO4b</b>	Fosfato de potasio	12.5	10
<b>G5-PO4n</b>	Fosfato de potasio	7	10
<b>G6-PO4a</b>	Ácido fosfórico	2	10
<b>G7-PO4-SO4b</b>	Fosfato de potasio y sulfato de potasio	12.5	10
<b>G8-PO4-SO4n</b>	Fosfato de potasio y sulfato de potasio	7	10
<b>G9-PO4-SO4(a)</b>	Ácido fosfórico y sulfato de potasio	2	10
<b>G10-SO4b*</b>	Sulfato de potasio	12.5	10
<b>G11-SO4b**</b>	Sulfato de potasio	12.5	10

### 3.2.4. Preparación de los compósitos TiO<sub>2</sub>/GOQDs

La preparación de los compósitos se llevó a cabo utilizando las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> obtenidas por método M3(a1), las cuales fueron tratadas a 200°C. Para ello, 1 g de TiO<sub>2</sub> fue dispersado en 15 mL de la dispersión de GOQDs (ver tabla 4, 2 h de tratamiento) con agitación constante a 60 °C. Una vez evaporado el solvente se lavó el compósito con agua por duplicado y se secó el precipitado a 60°C por 24 h obteniéndose un sólido de color amarillo pálido. Este sólido fue nuevamente tratado térmicamente a 200 °C por 2 h, evitando la descomposición de los GOQDs que se da a ~250 °C [54].

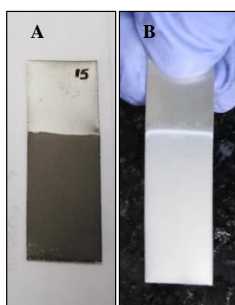
### 3.2.5. Modificación de electrodos (sustrato) de acero inoxidable con GO mediante depósito electroforético

El procedimiento seguido fue similar al realizado por Jena et al. [85], para lo cual se utilizó acero inoxidable (SS-304; Cr 18%, Ni 8%), como sustrato, por su gran estabilidad química y mecánica, su flexibilidad y precio. Una placa de acero (1 x 4 cm) fue inicialmente

lavada con agua y detergente por triplicado para luego ser enjuagadas con agua destilada y ultrasonicada en una mezcla de etanol-agua (1:1) por 10 minutos. Sobre el sustrato se formó una capa de GO electrodepositado ( $E_{ap} = 15 \text{ V}$ ,  $t = 5 \text{ s}$ ) a un  $\text{pH}=14$  ajustado con KOH, como contraelectrodo se utilizó una placa de acero de las mismas dimensiones; finalmente las muestras fueron enjuagadas con agua ultrapura y tratadas térmicamente a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Un ejemplo de la película formada se muestra en el **Figura 13.A**.

### 3.2.6. Depósito de $\text{TiO}_2$ , y $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ sobre electrodos de SS-304 modificados con GO por Dip-Coating.

Los depósitos de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$  se realizaron siguiendo procedimientos similares a Chen et al. [86] utilizando un equipo automatizado de recubrimiento por inmersión (Dip-Coater, **Anexo A**), elaborado en el laboratorio y desarrollado en lenguaje Arduino (**Anexo B**). Este equipo permite controlar la velocidad de inmersión y deposición, los tiempos de inicio y evaporación además del número de ciclos. Seguidamente se muestra el dip-coater de bajo costo y un esquema con el procedimiento para la formación de las películas. El número de ciclos, la velocidad de inversión y tiempo de espera fueron evaluados de acuerdo a la estabilidad mecánica mostrada por la película. Una vez realizado el depósito las muestras fueron tratadas a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2h. Un ejemplo de las películas obtenidas se muestra en el **Figura 13.B**.



**Figura 13.** Películas preparadas por depósito electroforético de GO (A) y por dip-coating de  $\text{TiO}_2$ (B).

### 3.2.7. Métodos analíticos de caracterización

**Dispersión de luz dinámica (DLS):** Un equipo DLS Brookhaven 90Plus fue utilizado para medir la distribución de tamaños (diámetro hidrodinámico) de partículas del  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ . Para estas medidas las muestras fueron sonicadas por 5 minutos en agua.

**Espectroscopia electrónica UV/Vis:** Esta técnica es la más ampliamente utilizada para

caracterizar los GQDs (GOQDs en nuestro caso) por sus propiedades ópticas únicas entre la familia de los materiales grafiticos, pues permite observar las transiciones electrónicas causadas por la presencia de enlaces C=C de la matriz grafénica y grupos funcionales que contienen C=O[49]. Una tercera banda es asociada a los estados superficiales en los GOQDs. Además, las interacciones intermoleculares entre especies aromáticas con el solvente y entre ellas mismas pueden ser observadas a través de esta técnica [87]. Por otro lado, los espectros UV-Vis pueden ser comparados con el espectro calculado utilizando TD-DFT. Las medidas para determinar el efecto del solvente fueron realizadas a partir de una alícuota de 250  $\mu\text{L}$  de la muestra GOQDs (ver **Tabla 4**) tratada por 2 h y dispersado en 9.75 mL de los solventes (agua, etanol, acetona, cloroformo, tolueno y n-hexano), las medidas fueron tomadas al cabo de 2 h de este tratamiento. Los blancos utilizados para este análisis se prepararon con el procedimiento anterior sin la aplicación del potencial para la formación de los GOQDs.

Esta técnica también fue utilizada para caracterizar los materiales grafénicos (grafeno pristino, GO y RGO) con el mismo principio que los GQDs [88].

Además, mediante este método se pudo observar el rango de absorción del  $\text{TiO}_2$  y el desplazamiento en la absorción para el caso del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ .

El modelo del equipo utilizado fue GENESYS 10S UV-Vis, Thermo Scientific, las medidas fueron realizadas en una cubeta de cuarzo en el rango de 200 a 700 nm.

**Espectroscopias FT-IR y Raman:** Estas técnicas espectroscópicas vibracionales nos permiten diferenciar los grupos químicos presentes en los diferentes materiales para tener una idea de la pureza de cada compuesto.

La Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) es un técnica ampliamente utilizada para caracterizar químicamente los GOQDs [49], el equipo utilizado fue un Espectrómetro Infrarrojo con Transformada de Fourier IRPrestige-21 en el rango de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  con un paso de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Las medidas fueron tomadas utilizando pastillas de KBr, 1 mL de las muestras de GOQDs fueron agregadas a los cristales de KBr y secadas a 60 °C por 30 minutos. Este método es ideal para la comparación con espectros infrarrojos calculados por DFT en fase gas.

El Microscopio Raman (XploRA<sup>TM</sup>PLUS de la empresa HORIBA, utilizando el laser verde de 532 nm) fue utilizado para caracterizar y evaluar la cristalinidad del  $\text{TiO}_2$  [89] y la caracterización de materiales grafénicos (grafito, grafeno, GO y RGO) evaluando el grado de oxidación mediante una comparación de las bandas D y G.

**Difracción de Rayos X:** Con esta técnica se diferenciaron las fases cristalinas presentes en las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>. Además, se determinó el tamaño de cristalita mediante la aplicación de la ecuación de Scherrer:

$$\beta = \frac{K\lambda}{L\cos\theta} \quad (42)$$

Donde:  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\theta$  el ángulo de Bragg, L el tamaño aparente de la partícula,  $\beta$  la anchura a medio pico en el difractograma y K una constante que depende de la forma de la cristalita.

Esta medida fue realizada con el difractómetro Bruker Phaser D2 con radiación Cu-K $\alpha$  (1.5418Å).

**Microscopía electrónica barrido (SEM):** El microscopio electrónico de barrido con emisión de campo (FE-SEM JEOL JSM-7500F) fue utilizado para caracterizar morfológicamente el TiO<sub>2</sub>/GOQDs (en polvo y película).

**Métodos electroquímicos de caracterización:** Los métodos electroquímicos utilizados para la caracterización son la voltamperometría cíclica (VC) y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), los equipos utilizados en el laboratorio para estas pruebas son potenciostatos/galvanostatos ZIVE SP2 y Autolab ECI10M con módulo FRA32M para la EIS. Ambos métodos fueron realizados en una solución de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> 5 mM y KCl 0.1 M .

La VC fue utilizada con el objetivo de observar el incremento en el área superficial electroactiva de los materiales grafénicos, los materiales grafénicos fueron dispersados en etanol y colocados por métodos mecánicos sobre un electrodo de carbón vitreo (GCE) [90]. La EIS que nos brindó información de la cinética de transferencia de electrones, fenómenos de recombinación, etc. Para estas medidas el GO fue depositado electroquímicamente sobre un sustrato de acero inoxidable y el TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/GOQDs por Dip-Coating. Estas medidas fueron realizadas en el rango de frecuencias de 10 KHz a 0.01 Hz a potencial de circuito abierto (OCP) con una amplitud de 5 mV. Las medidas fueron realizadas en una solución de [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/4-</sup> 5 mM y KCl 0.1 M [91].

**Ensayo fotoelectroquímico:** Las propiedades fotoelectroquímicas de estos electrodos modificados fueron evaluadas en una celda electroquímica con tres electrodos (WE, CE y RE) a partir de la voltametría se obtuvieron curvas de corriente-tiempo. Las películas sobre el electrodo fueron irradiadas con una lámpara de xenón de 150 W.



### **3.2.8. Metodología para los cálculos computacionales**

Para los cálculos computacionales realizados en esta tesis se utilizaron tres tipos de software:

Gaussian 16 [92]: es un software de uso comercial utilizado para el estudio de estructuras electrónicas, con un rango amplio de métodos: MM, HF, DFT, semi-empíricos, etc.

QUANTUM ESPRESSO 4.1 [93]: Es un software de código abierto para cálculos de estructura electrónica y modelado de materiales en nanoescala, está basado en DFT, ondas planas y pseudopotenciales.

GROMACS [76,94]: Software de código abierto especializado para realizar dinámica molecular (MD), es decir simular sistemas de cientos a miles de moléculas utilizando las ecuaciones de movimiento de Newton.

La visualización y análisis de los resultados se realizará utilizando diferentes softwares de licencia libre.

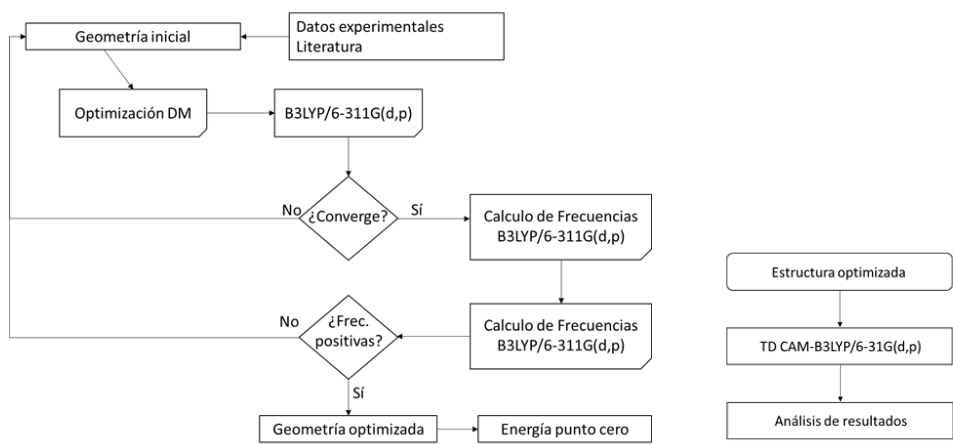
Multiwfn [95]: permite manipular los archivos de salida en formatos fchk y wfn que contienen la información de densidad electrónica de los sistemas, este software además permite calcular las cargas ADCH utilizadas para crear el campo de fuerza para la MD.

Visual Molecular Dynamics (VMD) [96]: permite analizar y visualizar los resultados obtenidos del software GROMACS.

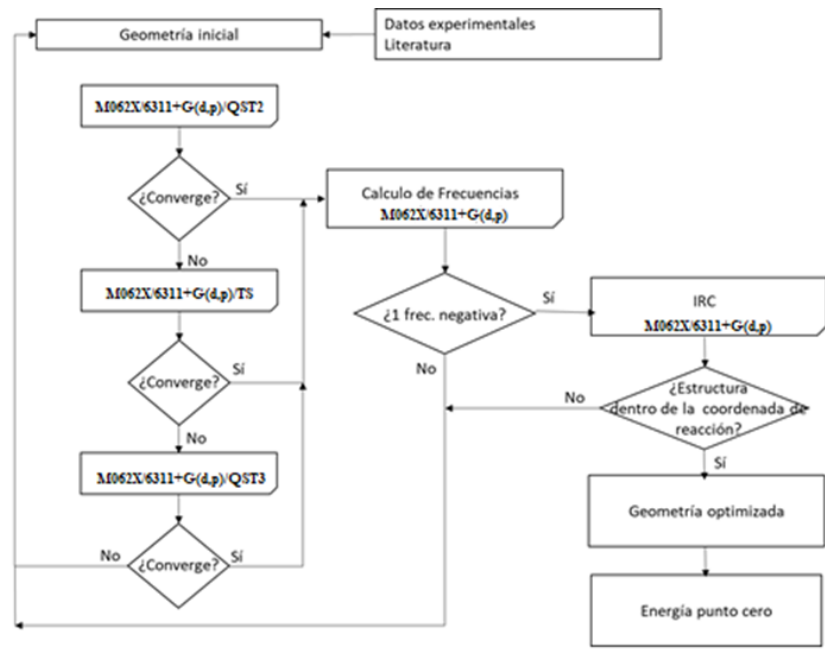
XCRYSDEN [97]: especializado en el análisis de los resultados obtenidos por el software QUANTUM ESPRESSO.

### **Detalles de los cálculos para el estudio de las propiedades estructurales de los puntos cuánticos de grafeno (GOQDs)**

Para estos cálculos se utilizó el software Gaussian 16 y se visualizaron con el software VMD. A continuación, se detalla el procedimiento para la optimización de reactivos, productos y sus propiedades espectroscópicas (IR y UV-Vis).

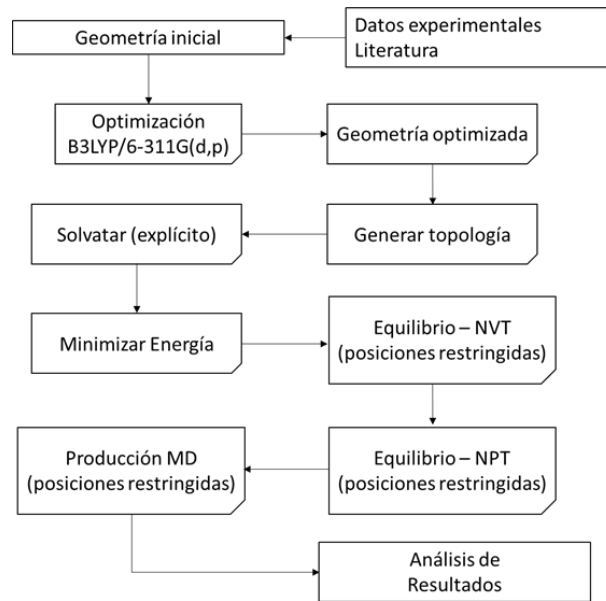


El cálculo de los estados de transición se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento:



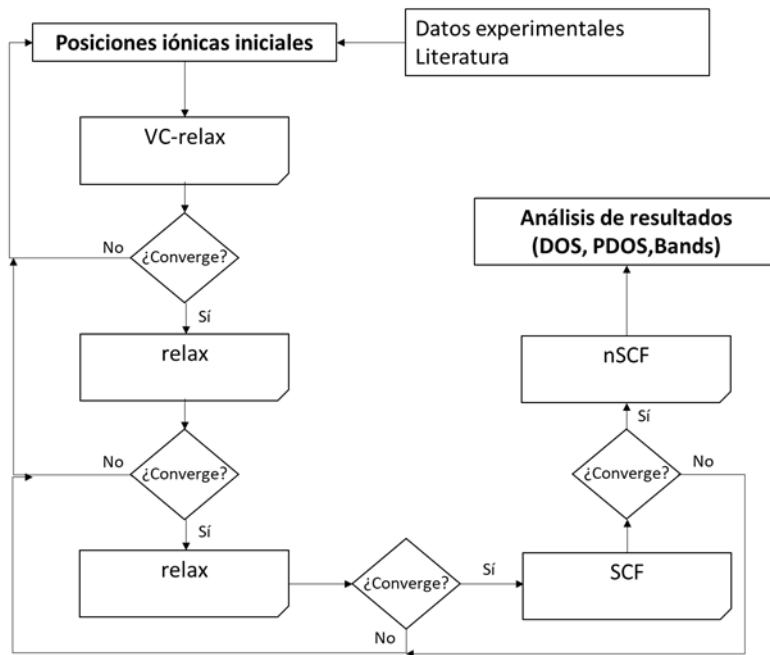
**Detalles computacionales para el estudio sobre estabilidad de GOQDs en diferentes solventes por Dinámica Molecular**

El campo de fuerza empleado para los sistemas con GOQDs con grupos funcionales etilos, hidroxilos and carboxilos en agua, acetona, etanol, cloroformo, tolueno y n-hexano fue el OPLS/AA [98]. Para la simulación se usaron condiciones de frontera en todas las direcciones, y las interacciones de van der Waals y coulombicas tuvieron un corte a una distancia de 10 Å. El sistema consta de un cubo de 5.0 nm de lado, donde 4 partículas de GOQDs fueron colocadas aleatoriamente, completando el sistema con moléculas del solvente. Los siguientes pasos de la simulación (T = 293 K) son mostrados en el diagrama siguiente.



### Detalles computacionales en los cálculos para determinar propiedades electrónicas de los compósitos

Los cálculos fueron realizados utilizando el formalismo DFT (Density Functional Theory) bajo la aproximación GGA (generalized gradient approximation) [99] usando pseudopotenciales PAW (projector augmented wave) [100], empleando el funcional de correlación PBE (Perdew-Burke-Eznerhof) [101] e incluyendo la corrección D3 para considerar los efectos de las fuerzas de dispersión. La energía cinética de corte fue 60 Ry, mientras que para la densidad de carga se utilizó un corte de 600 Ry y un grid tipo Monkhorst-Pack centrado en el punto  $\Gamma$  de alta simetría. Las estructuras fueron relajadas hasta que la fuerza fue menor a 0.01 eV/Å y el criterio de convergencia fue de  $10^{-6}$  eV. Se adicionaron 20.0 Å de región de vacío en cada dirección (X Y Z) para eliminar la interacción entre las estructuras y su imagen periódica. Los espectros de absorción fueron calculados utilizando funcionales TD-DFT (Time Dependent-DFT) mediante la aproximación de Liouville-Lanczos [102].



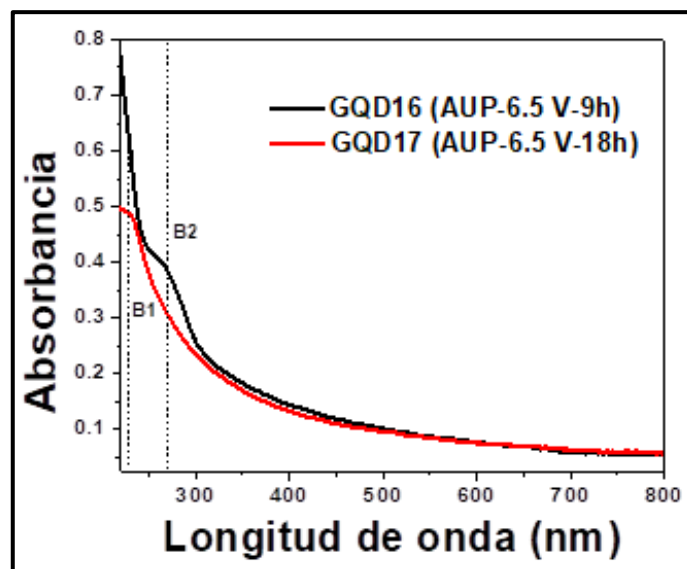
## 4.

# RESULTADOS Y DISCUSIONES

### 4.1. ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE PUNTOS CUÁNTICOS DE ÓXIDO DE GRAFENO OBTENIDOS POR MÉTODOS ELECTROQUÍMICOS

#### 4.1.1. Obtención de puntos cuánticos de óxido de grafeno por el método de carbonización electroquímica

La síntesis de puntos cuánticos de grafeno (GQDs) puede ser monitoreada por espectroscopia UV-Vis [103], por esta técnica pueden distinguirse dos bandas características B1 (230-240 nm) perteneciente a la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los enlaces C=C de la matriz grafénica y B2 (260-290 nm) perteneciente al salto  $n \rightarrow \pi^*$  en el enlace C=O cuya interpretación puede darnos un alcance del grado de oxidación y tamaño del material [5,11,14,39,104]. Una banda extra ( $> 400$ ) es reportada y asignada a los estados superficiales del material. El estudio sobre la síntesis de GOQDs por métodos electroquímicos se inició utilizando un método “top-down” como es la exfoliación electroquímica de un electrodo (rod) de grafito en agua ultrapura (AUP) sin electrolito soporte.

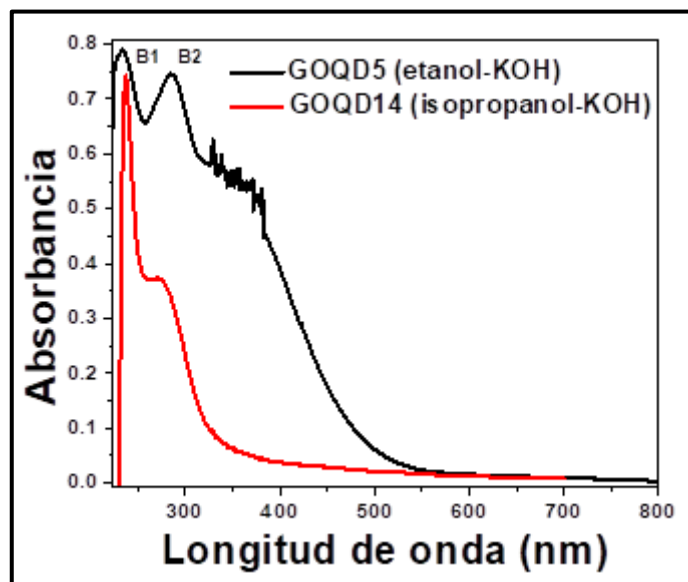


**Figura 14.** Espectros UV-Vis, efecto del tiempo en la exfoliación electroquímica de grafito en agua ultrapura.

Los espectros UV-Vis de la suspensión obtenida por este método son mostrados en la **Figura 14**, para ambas muestras se observa la presencia de la banda B1 en  $\sim 230$  nm. En

la muestra tratada por 9 h (GQD16) se observa la aparición de la banda B2 a ~260 nm mientras que en la muestra tratada por 18 h (GQDs) se observa la desaparición de dicha banda. La banda B2 observada en GQD16 probablemente sea causada por las impurezas presentes en los electrodos de grafito o defectos provocados durante el pretratamiento de los rods de grafito. De acuerdo a estos resultados con este método se obtuvieron GQDs sin la presencia de grupos oxigenados y un alto grado de pureza. La principal desventaja de este método es la muy baja eficiencia en la producción de GQDs, por lo que se optó por un método “bottom-up” para la síntesis de los GOQDs, sin embargo estos espectros pueden ser utilizados para comparar las demás muestras.

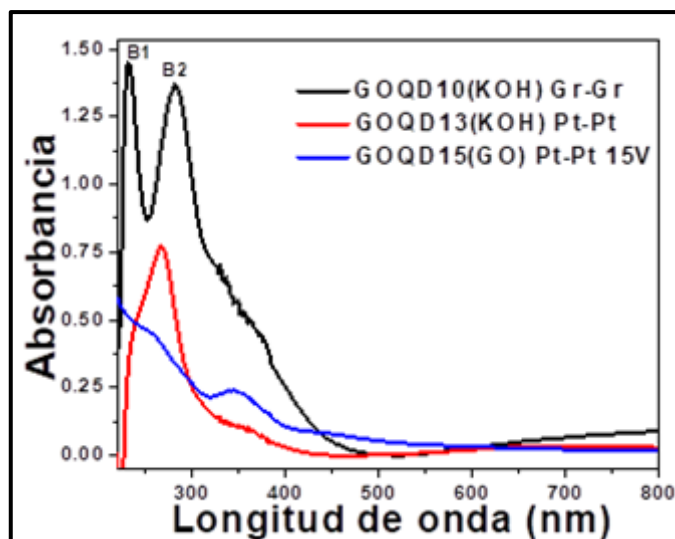
El estudio del efecto del solvente utilizado para la síntesis de los GQDs muestra diferencias notables en los resultados obtenidos al utilizar agua (**Figura 14**) y alcoholes como solventes (**Figura 15**), al utilizar alcoholes también se observa la presencia de la banda B1, sin embargo la banda B2 es más intensa lo cual indica un mayor grado de oxidación de este material evidenciando la formación de puntos cuánticos de óxido de grafeno (GOQDs) [105]. Con el objetivo de desarrollar un método más sostenible de obtención de GOQDs, en este trabajo se optó por el uso de un solvente más accesible como es el etanol.



**Figura 15.** Espectros UV-Vis de GOQDs sintetizados utilizando etanol e isopropanol como fuente de carbono.

La **Figura 15** muestra los espectros UV-Vis obtenidos para muestras de GOQDs sintetizadas en isopropanol (GOQD14) y etanol (GOQD5), en ella las bandas B1 y B2 se intensifican, lo cual indica un mayor grado de oxidación; además en GOQD14 se observa

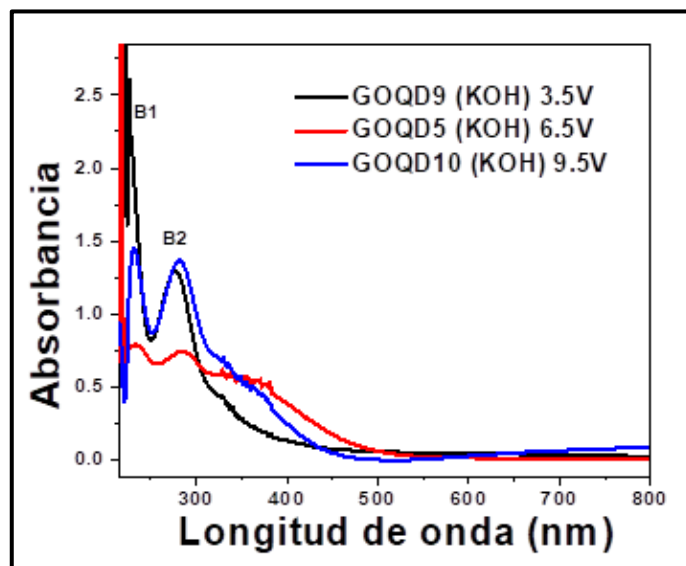
que la banda B2 es menos intensa, en comparación de su banda B1, indicando un menor grado de oxidación en este material y que estaría relacionado a la menor reactividad de este alcohol (secundario). El uso de etanol como solvente muestra ciertas ventajas como son el desplazamiento de la absorción a longitudes de onda más largas (Visible).



**Figura 16.** Comparación de espectros UV-Vis para GOQDs obtenidos utilizando diferentes electrodos (Gr: grafito y Pt: platino).

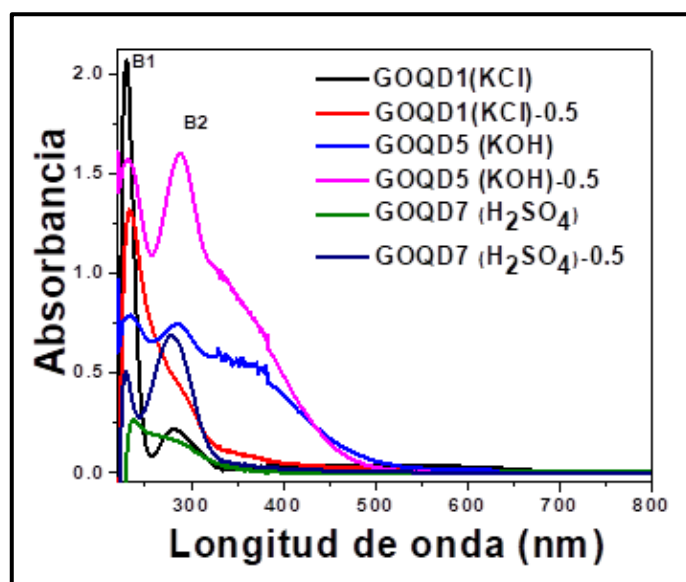
De forma similar se evaluó el efecto de los electrodos (**Figura 16**), utilizando platino (alambres, GOQD13) y rods de grafito (GOQD10), con el objetivo de corroborar que las partículas de GOQDs no son producidas por la microexfoliación del electrodo de grafito, para ello estos espectros fueron comparados con partículas obtenidas a partir de óxido de grafito dispersado en agua ultrapura GOQD15. En estos espectros se observan las dos bandas B1 y B2 para las tres muestras, sin embargo la banda B2 del GOQD13 es mayor a su banda B1 indicando un mayor grado de oxidación para esta muestra, GOQD10 muestra similar intensidad en sus bandas de absorción, con un mayor rango de absorción de radiación; en GOQD15 la banda B1 es mayor a B2. En los tres casos, se observa una banda entre 325-375 nm (mejor pronunciada en GOQD15) que puede ser causada por la absorción de energía para generar la emisión en el visible [16] formación de nuevos estados superficiales [15,55] o diferencias en el tamaño de partículas [15]. Estos resultados comprueban que los GOQDs se producen por la aplicación de potenciales elevados al medio alcohólico a través de diferentes reacciones como polimerización, carbonización y pasivación por la aplicación de potenciales elevados al medio alcohólico [17]. De acuerdo a estos resultados los electrodos de grafito (rods) cumplen un papel importante en la creación de grupos oxigenados y

defectos en los bordes de la partícula.



**Figura 17.** Espectros UV-Vis mostrando el efecto del potencial aplicado en la síntesis de GOQDs

El efecto del potencial aplicado también fue evaluado (**Figura 17**). En estos espectros se observa que a medida que el potencial aplicado incrementa también lo hará en grado de oxidación de los GOQDs formados, Para la muestra a la que se aplicó un potencial de 6.5 V (GOQD5) se observa un ensanchamiento en el rango de absorción, lo cual sería útil en diferentes aplicaciones.



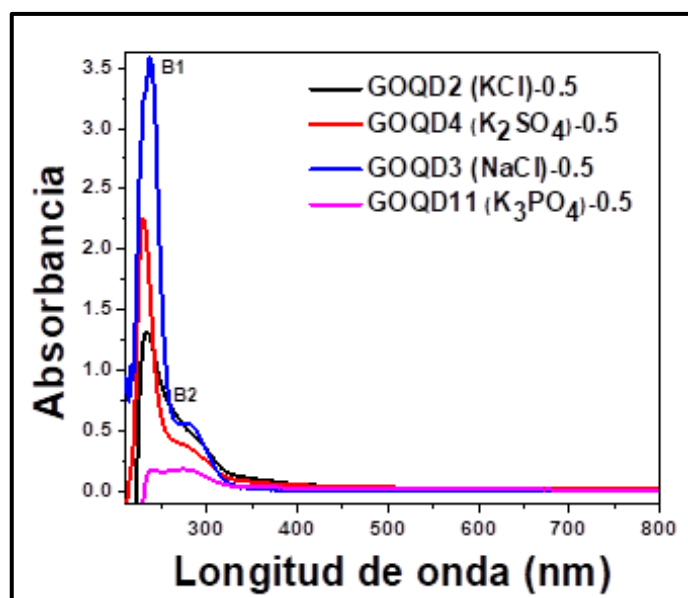
**Figura 18.** Espectros de absorción de UV- Vis, en él se muestra el efecto del porcentaje de agua durante la síntesis de GOQDs (relación agua/etanol = 0.5).

También fueron evaluados el efecto del pH y la cantidad de agua en la síntesis de



GOQDs (**Figura 18**). A pH neutro (KCl, GOQD1) se obtuvieron partículas con bajo grado de oxidación ( $B1 > B2$ ), A pH básicos (KOH, GOQD5) la intensidad de B2 se incrementa igualando en intensidad a B1, además el rango de absorción de radiación se incrementa. A pH ácido ( $H_2SO_4$ , GOQD7) la banda B1 y B2 tienen intensidades similares. El efecto de agregar mayor cantidad agua en todos los casos (GOQD2, GOQD6 y GOQD8) es un incremento en el grado de oxidación de los GOQDs reflejado en el incremento de la banda B2.

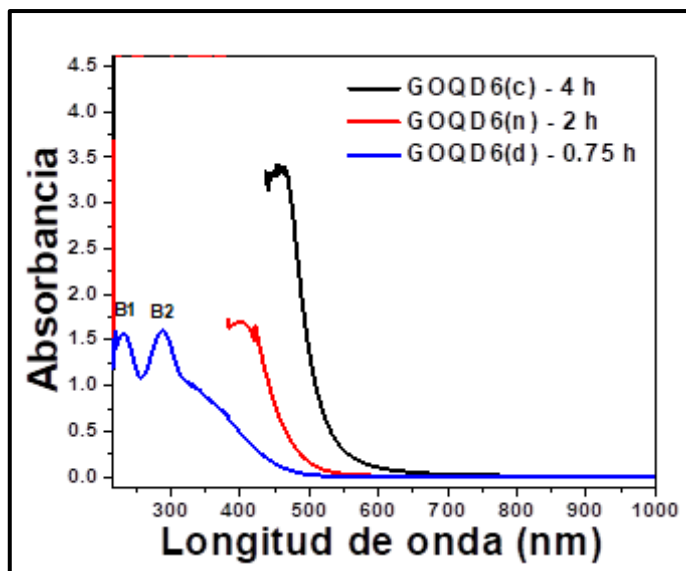
De acuerdo a los resultados previos el incremento en la cantidad de agua durante la síntesis de GOQDs permite incrementar el grado de oxidación de estos materiales, no obstante esto también permite utilizar sales inorgánicas, que en mezclas con mucha menor cantidad de agua no se podrían por su baja solubilidad. En la **Figura 19** se muestran los espectros UV-Vis de muestras utilizando diferentes sales (KCl,  $K_2SO_4$ , NaCl y  $K_3PO_4$ ) disueltas en una mezcla de agua y etanol (1:1), de acuerdo a estos espectros UV-Vis, el uso de estas sales da lugar a la formación de GOQDs con muy bajo grado de oxidación (baja intensidad de la banda B2 respecto a B1), por lo que el grado de oxidación aumentaría según  $NaCl < K_2SO_4 < KCl$ . En el caso de la muestra que utilizó  $K_2PO_4$  se observa un menor rendimiento en la obtención de GOQDs.



**Figura 19.** Espectros UV- Vis mostrando el efecto de la variación de sales inorgánicas en la síntesis de GOQDs, relación agua/etanol = 0.5.

En la **Figura 20**, los espectros UV-Vis de GOQD6 (KOH) muestran que a mayor tiempo de potencial aplicado la concentración de los GOQDs aumenta, en estos se observa

también un incremento en las intensidades de absorción de estos materiales, en el rango de absorción de radiación y la aparición de un banda de elevada intensidad a aproximadamente 425 nm causado por la variación en la morfología de las partículas posiblemente por su aglomeración, como es observado en las nanopartículas de oro esféricas y no esféricas [106]. Un espectro similar fue obtenido por Cao et al.[13] para nanopartículas de carbón con un tamaño aproximado de 10 nm, lo cual concuerda por lo estudiado por Wang et al.[107] en el que dicho pico es desplazado para partículas de tamaños entre 1 y 9 nm. En estos espectros no se completan debido a que a concentraciones elevadas (2h y 4h) a partir de ~390 nm la absorbancia es muy intensa dificultando su lectura.



**Figura 20.** Espectros de Absorción UV-Vis, efecto de la concentración de GOQDs tras la aplicación del potencial diferentes tiempos 0.75, 2 y 4 h.

En la **Figura 21** (A y B) se observa las muestras de GOQDs obtenidas a diferentes condiciones, en ellas se observa el fenómeno de fluorescencia al ser sometidas a una fuente de radiación UV (~370 nm). Además, se observó que las dispersiones obtenidas a partir de etanol se tornan oscuras al ser estas almacenadas.

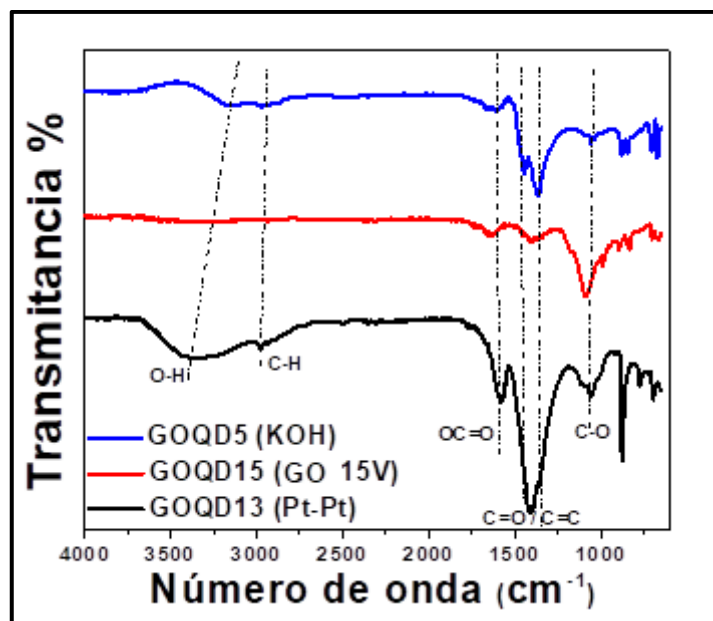


**Figura 21.** Muestras de GOQDs, sintetizadas por métodos electroquímicos, (A) luz natural y (B) ultravioleta de ~370 nm.

### Espectroscopía FT-IR

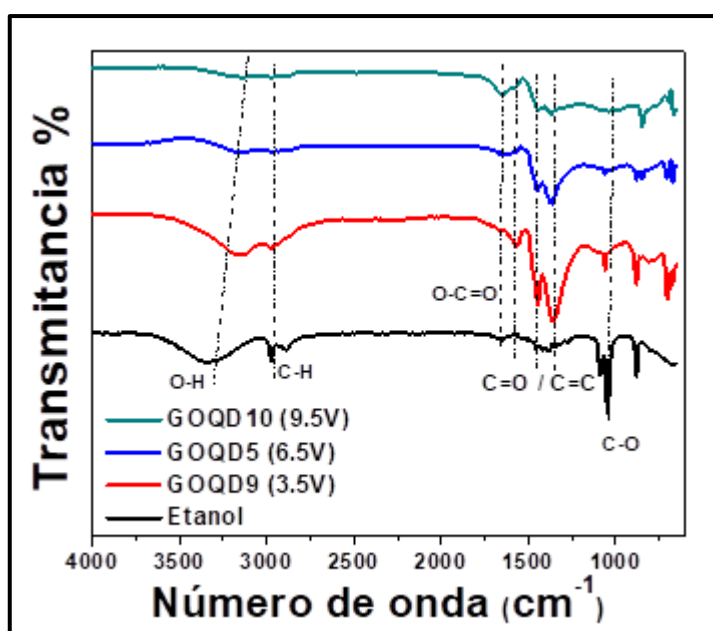
Para caracterizar la estructura química de los materiales sintetizados se utilizó la espectroscopia FT-IR. Los picos característicos de estos grupos funcionales superficiales que aparecen en todos los espectros son: un pico intenso y ancho perteneciente al estiramiento del enlace O-H (~ 3330 nm), estiramiento del enlace C-H (~3000 nm), estiramiento en el enlace OC=O (1662 nm), estiramiento en C=O y C=C en aromáticos (~1570 nm, ~1460 nm y ~1351 nm), estiramiento de C-O (~1074 nm) y C-H en aromáticos (~890 nm) [5,9,14,15,55]. Además en muchos de los espectros se observa aun la presencia de cadenas alquílicas que contribuyen en la fluorescencia de los GOQDs [108].

Se estudió la estructura química de los GOQDs obtenidos por diferentes métodos (**Figura 22**), se observa que el espectro de GOQD5 es similar al del GOQDs obtenidos de óxido de grafito (GOQD15), para la muestra donde se utilizaron electrodos de platino hay un incremento en la intensidades de los grupos C=C y C=O con lo cual se puede demostrar que el medio alcohólico sirve como fuente de carbono y que mediante un proceso de carbonización electroquímica son formados los GOQDs [42].



**Figura 22.** Espectros FT-IR de las muestras de GOQDs sintetizadas por diferentes métodos (ver **tabla 4**).

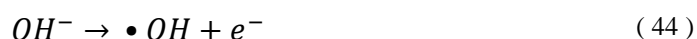
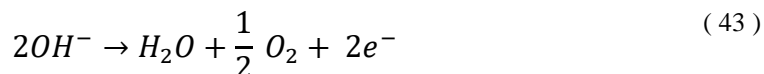
También se realizó un estudio por FTIR con el efecto en la estructura química de los GOQDs con la variación de potencial aplicado (**Figura 23**). En estos espectros se observa que para el potencial más bajo aplicado 3.5 V, el espectro tiene similitud con el espectro del etanol por los enlaces OH, CH y CO. El pico del CO (~1074 nm) decrece a medida que el potencial aplicado es mayor, lo cual se da por la reacción química con las cadenas alquílicas del alcohol con los radicales formados en medio alcalino y que da lugar a la formación de los GOQDs y los grupos -OH y -COOH [109].



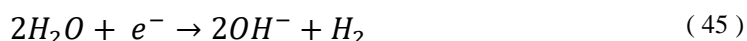
**Figura 23.** Espectro FT-IR evaluando el efecto del potencial aplicado durante la síntesis de GOQDs.

El efecto de la cantidad de agua también fue evaluado por espectroscopía FT-IR (**Figura 24**), en estos espectros se observa que a mayor cantidad de agua mayor será el grado de oxidación de los GOQDs (formación de los grupos OC=O y C=O), similar a lo observado por espectroscopía UV-Vis, causado por la formación de etóxidos durante la oxidación y reducción del agua [55]:

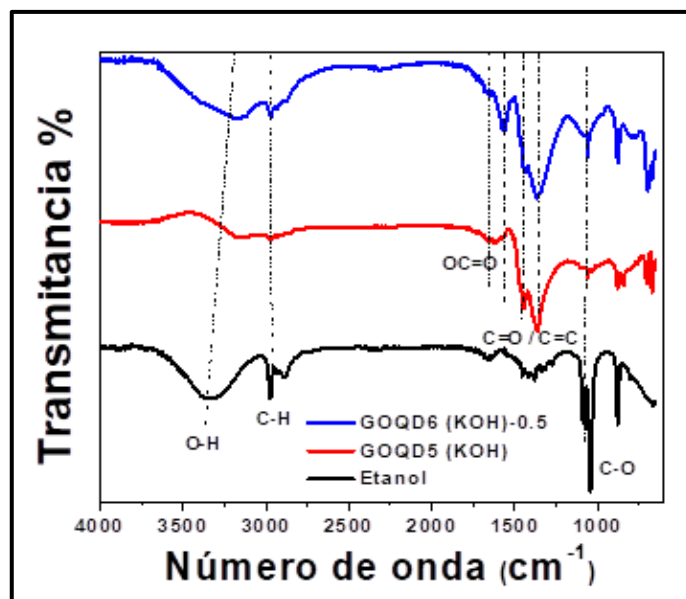
Ánodo:



Cátodo:



Estas especies radicalarias se producen en medio alcalino a potenciales aplicados elevados e intervendrían en la formación de los GOQDs, así como en la formación de los grupos funcionales oxigenados [110].

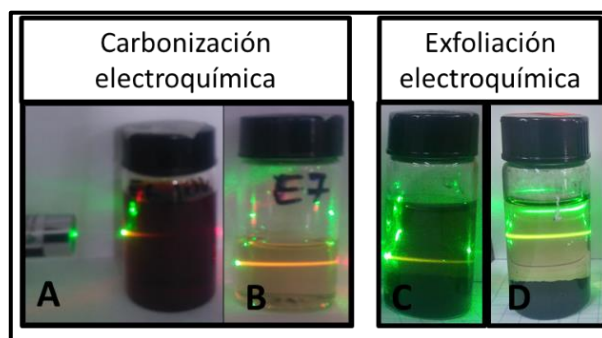


**Figura 24.** Espectros infrarrojos y evaluación del efecto del agua en el solvente utilizado para la carbonización electroquímica de etanol (GOQD6: relación agua/etanol = 0.5).

### Espectroscopía Raman

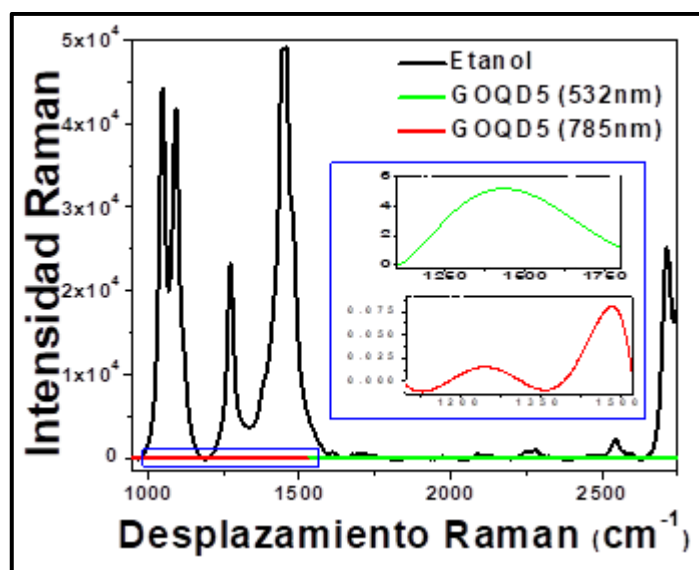
La formación de las partículas de GOQDs con los métodos desarrollados fue observado a través de la dispersión de un laser ( $\lambda = 532$  nm) en él se observa la emisión de fluorescencia de color rojo [111]. También se observa que ha concentraciones elevadas (mayor tiempo de potencial aplicado) el análisis se ve afectado por un efecto de interferencia

interna por parte de la muestra como puede observarse en la **Figura 25**, tal propiedad es aprovechada para el desarrollo de sensores ópticos [18].



**Figura 25.** Dispersión de luz de laser verde ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) en presencia de partículas. GOQDs obtenidas por carbonización electroquímica (A: efecto de filtro interno y B: fluorescencia de color rojo). Partículas de GO obtenidas tras la exfoliación electroquímica de grafito (C: medio de sulfatos y D: fosfatos, sección 4.3.2).

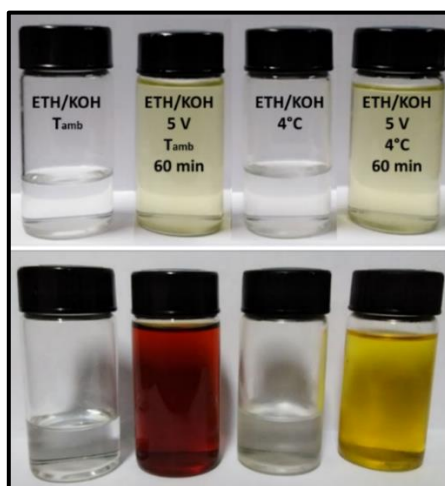
Debido a lo complicado y costoso que son la purificación y obtención de los GOQDs las cuales en su mayoría son realizadas a través de diálisis y liofilización, se optó por un análisis Raman en solvente [112]. Estos análisis fueron realizados sobre la muestra GOQD5 (etanol, KOH, 6.5 V) junto a etanol (**Figura 26**), en el espectro del etanol se observan picos de elevada intensidad. Sin embargo, en presencia de los GOQDs estos se reducen mostrando picos de muy baja intensidad, además la resolución de estos se pierde a medida que la energía del laser se incrementa, para un correcto análisis con este método es sugerido utilizar un laser de 1064 nm [112].



**Figura 26.** Espectros Raman del etanol y GOQDs dispersados en medio etanólico (láser verde y rojo (532 y 785 nm respectivamente)).

#### 4.1.2. Estudio experimental y computacional por DFT y TD-CAM-DFT del mecanismo de formación de GOQDs por carbonización electroquímica de etanol comercial en medio básico

Para este caso los GOQDs fueron sintetizados a partir de etanol comercial de 96 ° (ver condiciones en **tabla 4**), como en todos los casos esta muestra tiene sensibilidad a la temperatura de almacenamiento (**Figura 27**), tal fenómeno es observado en varios trabajos, en ellos la dispersión de GQDs se mantiene sin color al realizar la síntesis en ambiente de nitrógeno y que tras su almacenamiento a temperatura ambiente (25 °C) se torna de color amarillo el cual es atribuido a un incremento en el grado de oxidación superficial de las partículas obtenidas [47,55,108] y que sería causado por especies radicalarias que son estabilizadas por el medio [42].



**Figura 27.** Efecto de las condiciones de almacenaje de los GOQDs. Muestras iniciales al instante de la síntesis (arriba) y después de 1 semana (abajo).

Este fenómeno fue estudiado por espectroscopía UV-Vis (**Figura 28**), los resultados muestran que en ambos casos, el tiempo de electrolisis y el almacenamiento a temperatura ambiente, tienen el mismo efecto de ensanchamiento en el rango de absorción (oscurecimiento de las muestras). Por otro lado, a mayor tiempo de electrolisis la intensidad de los picos B1 y B2 se incrementa, debido al aumento en la concentración de partículas de GOQDs. Para las muestras almacenadas por una semana (4°C y 25 °C) se observa que la intensidad de los picos se mantiene, en el caso de la muestra almacenada a 4 °C la forma del espectro se mantiene, mientras que para la muestra almacenada a 25 °C se produce un ensanchamiento en las bandas de absorción, esto estaría relacionado la oxidación superficial de las partículas de GOQDs. Con el objetivo de tener un mejor entendimiento del mecanismo

de formación de los GOQDs a partir de alcoholes, se hizo un estudio computacional basado en estas observaciones experimentales.

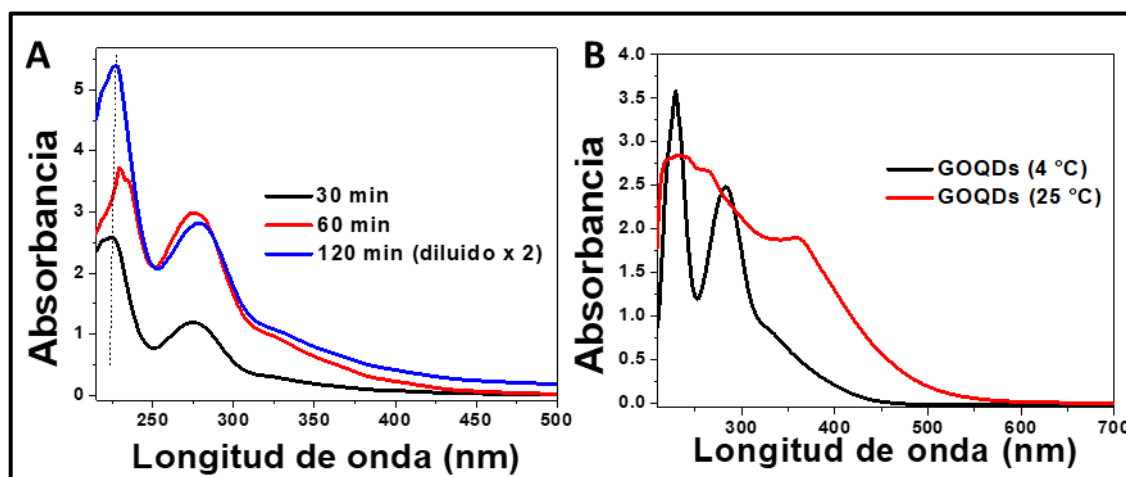


Figura 28. Espectros UV-Vis de GOQDs, tiempo de electrólisis (A) y efecto de la temperatura de almacenaje al cabo de 1 semana (B).

La Figura 29 muestra los espectros UV-Vis calculados usando el nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31G(d) tras una optimización y análisis vibracional de las estructuras mostradas. Se observa que a medida que aumenta el número de anillos la absorción se desplaza hacia el rojo, también hay un incremento en la intensidad en las bandas de absorción del grupo C=C ( $\pi \rightarrow \pi^*$ , 200 – 250 nm). En el caso del modelo de GOQDs (7 anillos y grupos funcionales oxigenados) se observa la formación de una banda perteneciente al salto  $n \rightarrow \pi^*$  en el enlace C=O (292 nm).

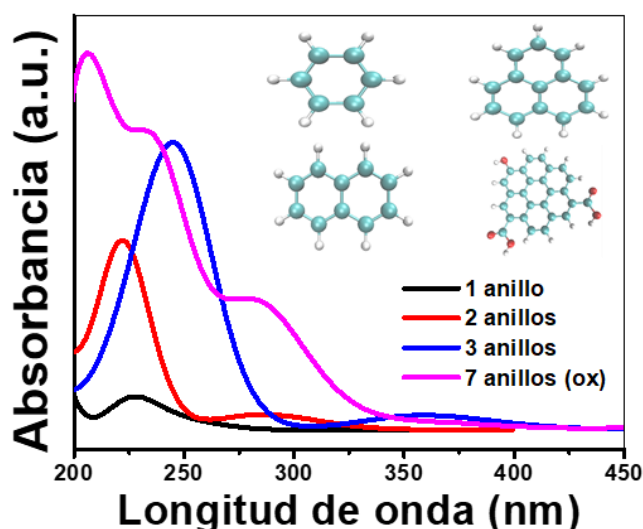
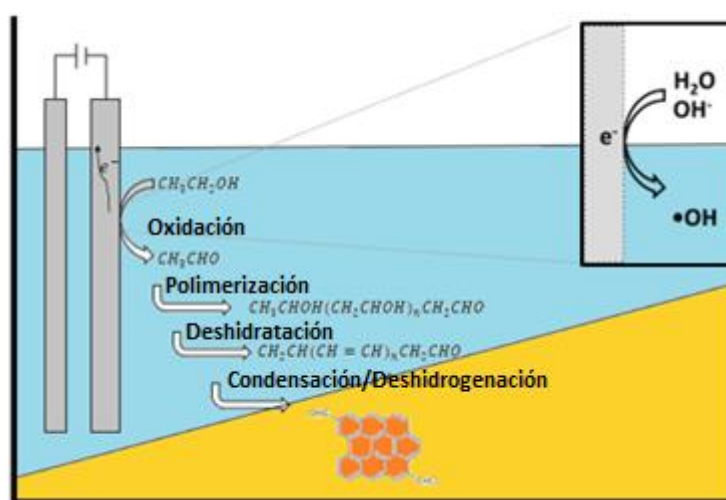


Figura 29. Espectros UV-Vis calculados (CAM-B3LYP/6-31G(d)) desplazamiento hacia el rojo con el aumento de anillos aromáticos (A). FT-IR calculados (DFT/B3LYP/6-31G(d,p))(B)).



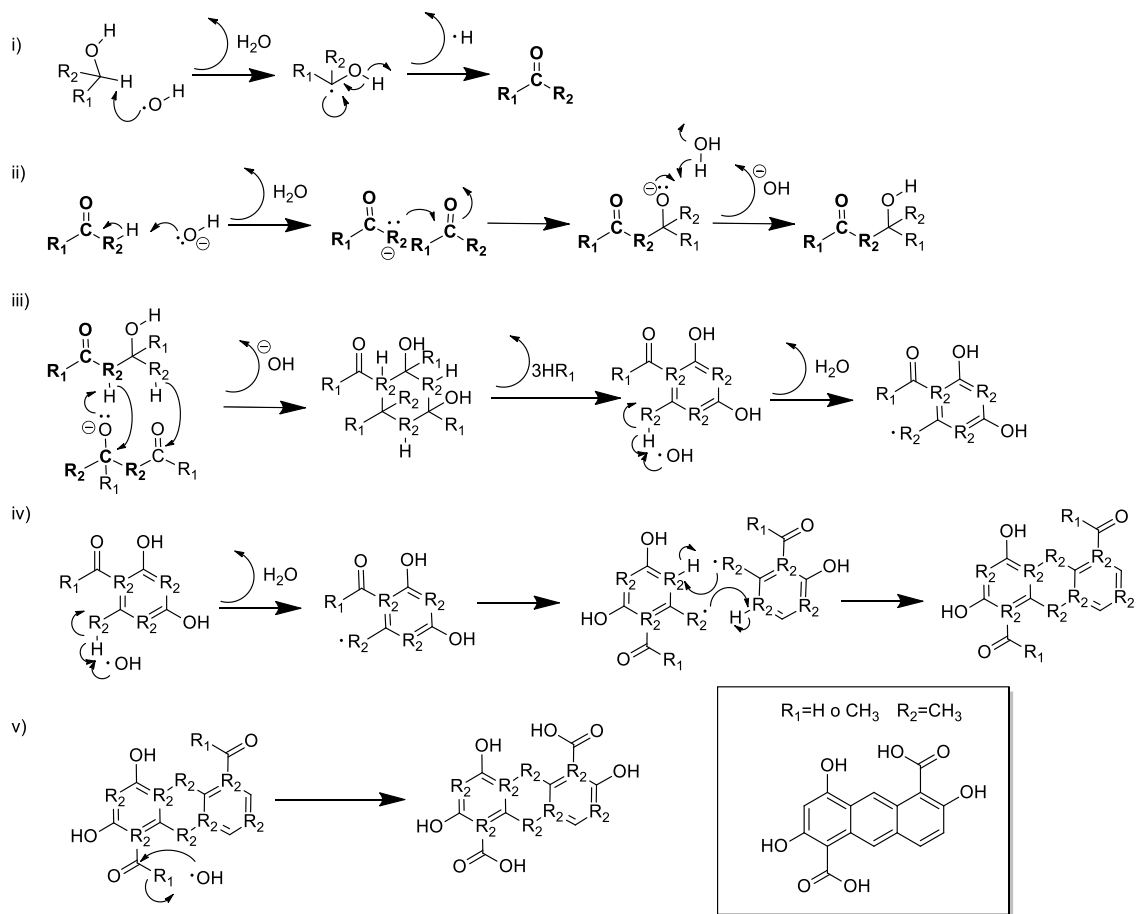
Basándonos en las observaciones (**Figura 27**) y resultados experimentales (UV-Vis y FTIR) se presenta un diagrama con los principales procesos que envuelven la obtención de GOQDs a partir de alcohol como fuente de carbono (**Esquema 1**): (i) en primer lugar se produce una oxidación parcial del alcohol (etanol) el cual pasa a formar aldehídos (acetaldehído) (ii) a continuación sucede una polimerización entre los aldehído y moléculas de alcohol formando  $\beta$ -hidroxialdehídos (iii) se produce la condensación de las especies formadas mediante reacciones de deshidratación y (iv) se produce la grafitización mediante reacciones de condensación (deshidrogenación) [17].



**Esquema 1.** Formación de QDs por carbonización electroquímica de etanol y formación electroquímica de radicales OH (imagen interna).

### Estudio teórico del mecanismo de formación de GOQDs mediante métodos de oxidación en medio básico

A continuación, en la **Figura 30** se presenta el mecanismo detallado de la formación de los GOQDs considerando las reacciones que estarían involucradas en los procesos mencionados en el **Esquema 1**. Se presenta un mecanismo catalizado en medio básico, que representa las condiciones experimentales de la síntesis y puede ser extendido a otras que utilizan un método de carbonización [42,109].



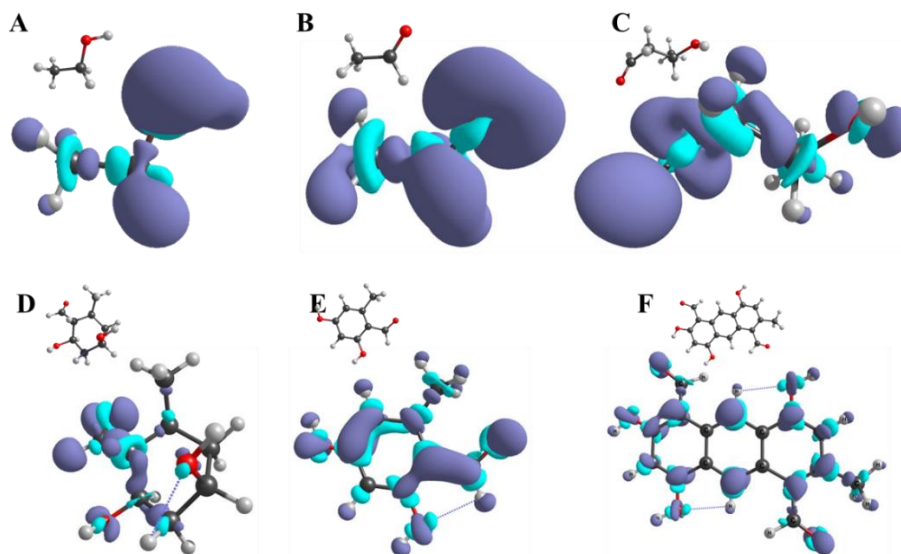
**Figura 30.** Mecanismo propuesto de formación de GOQDs catalizado por OH·.

El mecanismo planteado durante la investigación propone que la producción de los GOQDs se inicia por la formación de radicales hidroxilos en la superficie del electrodo, los cuales son estabilizados por el medio alcohólico [42,109]. En el primer paso del mecanismo de formación de GOQDs se plantea un ataque radicalario ( $\cdot\text{OH}$ ) para la deshidrogenación oxidativa del alcohol para formar aldehídos o cetonas (caso de un alcohol secundario) [113]. En el segundo paso se da la formación de enlaces C-C a partir de una reacción ampliamente estudiada como lo es la condensación aldólica, en el mecanismo planteado a partir de este proceso se forman  $\beta$ -hidroxialdehídos a partir de ataques nucleofílicos de los iones  $\text{OH}^-$  a los hidrógenos del carbono alfa, este tipo de reacciones puede continuar promoviendo una polimerización aldólica obteniendo cadenas alargadas e hidroxiladas [114]. En el tercer paso estas cadenas, similares a moléculas como citrato, glicina o proteínas, a partir de procesos de deshidratación (acoplamiento cruzado) forman estructuras cíclicas como colágeno o ácido ascórbico. Los compuestos químicos antes mencionados han sido utilizados como fuentes de carbono para la obtención de GOQDs [14,17,36,38–40]. En el cuarto paso, se da un

proceso de aromatización por reacciones de abstracción de hidrógeno a partir de radicales [115–117]. Finalmente a partir de los “núcleos” de materiales grafénicos es posible que se dé un crecimiento (o polimerización) de compuestos aromáticos a partir de la reacción también con radicales libres [118,119]. En compuestos aromáticos los radicales formados pueden ser estabilizados alcanzando tiempos de vida entre horas, días o casi indefinidamente [120,121].

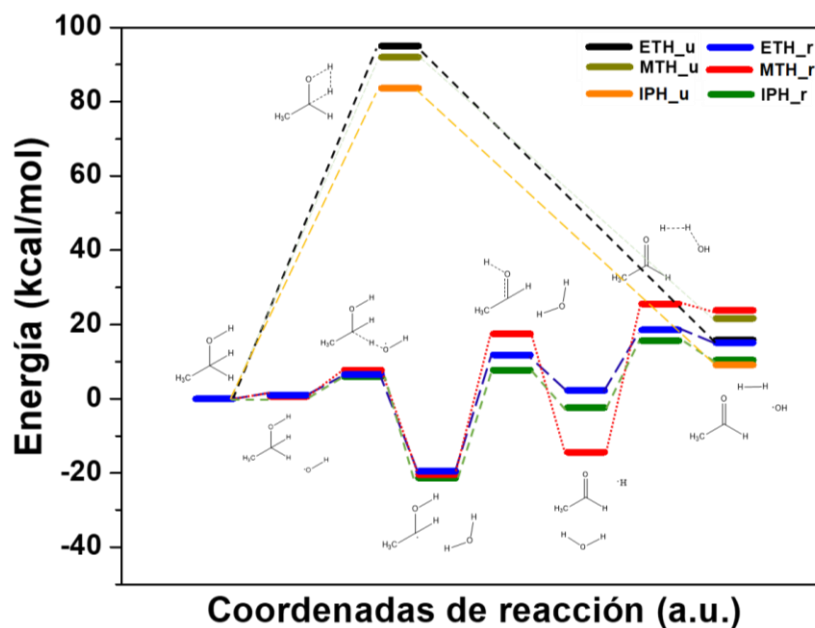
Con el objetivo de estudiar el mecanismo propuesto anteriormente se evaluó la reactividad, de los intermediarios, basado en las funciones de Fukui utilizando el descriptor dual, por ser de mayor precisión para estudios de ataque nucleofílicos, electrofílicos y radicalarios [122], para ello se siguió el procedimiento sugerido por Zhai et al [123]. Los resultados son mostrados en la **Figura 31** en los que las regiones purpura representan densidades electrónicas positivas (sitios aceptores de electrones) y las regiones celestes densidad electrónicas negativas (sitios donadores de electrones).

En el caso de la molécula de etanol (**Figura 31.A**) se observan sitios de ataque electrofílico, es decir en presencia de un oxidante ( $O_2$  o  $\bullet OH$ ) este atacará preferentemente a los hidrógenos en el carbono adyacente al grupo OH. Para el caso del acetaldehído (**Figura 31.B**) la presencia del grupo carbonilo ( $C=O$ ), causa un incremento en la carga positiva en los hidrógenos  $\alpha$ , posibilitando un ataque por nucleófilos ( $OH^-$ ). Además, se observa que el C en el ( $C=O$ ) es un buen electrófilo posibilitando un ataque por nucleofílico por parte de los enolatos formados previamente. De igual manera en el hidroxialdehído formado (**Figura 31.C**) se observa cierta carga positiva en los hidrógenos de ( $-CH_2-$  y  $-CH_3$ ) lo cual permitiría la ciclo-adición así como una policondensación. El proceso de deshidratación puede ser realizado de forma intramolecular o intermolecular los cuales pueden ser favorecidos por los enlaces de hidrógeno [124–126] (**Figura 31.D**). Una vez formados los compuestos aromáticos (**Figura 31.E y F**) se observa que los átomos de C son propensos a ataque electrofílicos así como los átomos de hidrogeno [127], también se observa la baja reactividad (nucleofilicidad/electrofilicidad) de los átomos de carbono internos, lo cual es una característica de los materiales grafénicos. La reactividad mostrada por las especies halladas en los bordes permitiría la fucionalización de estos materiales por introducción de grupos como ( $-OH$ ,  $C=O$ ,  $COOH$ ,  $-OC_nH_n$ , etnre otros).



**Figura 31.** Descriptores duales de funciones de Fukui para los intermediarios en el mecanismo de formación de GOQDs a partir de etanol (isov=0.003).

El mecanismo planteado en la **Figura 30**, la formación de los GOQDs se inicia por la oxidación del alcohol utilizado como fuente de carbono. Es por ello que este paso se considera fundamental. Por ello se realizó un análisis termodinámico de este (**Figura 32**) con el objetivo de comparar el efecto de utilizar diferentes tipos de alcoholes (metanol, etanol e isopropanol) los cuales han sido fuentes de carbono utilizadas para preparación de GQDs utilizando métodos electroquímicos [15,42,43].



**Figura 32.** Perfil de reacción para la formación de acetaldeídos a partir de metanol, etanol e isopropanol (ETH, MTH e IPH). Sin catalizador (u) y por ataque radicalario (r).

De acuerdo a los resultados se obtuvo que la barrera energética para transformar el etanol en acetaldehído es de 95.1 kcal/mol, resultados muy cercanos al obtenido por Verma *et al.* quien obtuvo un valor de 93.52 kcal/mol y se ve favorecido en medio acuoso [128]. Además, se observa un efecto catalítico por la presencia de los radicales  $\bullet\text{OH}$  para la oxidación de los alcoholes. Los datos energéticos son mostrados en la tabla siguiente:

**Tabla 7.** Datos termoquímicos relativos obtenidos de la oxidación de alcoholes (T = 298 K, 1 atm).

Sistema	$E_{\text{reactantes}}$ (kcal/mol)	$E_{\text{act}}$ (kcal/mol)	$E_{\text{productos}}$ (kcal/mol)
Etanol (no catalizado)	0.0	95.07	15.82
Etanol ( $\bullet\text{OH}$ )	0.0	18.51	15.09
Metanol (no catalizado)	0.0	91.20	21.62
Metanol ( $\bullet\text{OH}$ )	0.0	25.60	23.81
Isopropanol (no catalizado)	0.0	83.68	9.07
Isopropanol ( $\bullet\text{OH}$ )	0.0	15.63	10.43

En la tabla anterior se observan los datos termoquímicos relativos a la variación de energía libre de Gibbs para la transformación de alcoholes a aldehídos y cetonas (deshidrogenación oxidativa). Estos resultados muestran que los productos más estables son formados a partir del alcohol isopropílico, seguido del etanol y finalmente a partir de metanol.

#### 4.1.3. Conclusiones sobre el estudio en la síntesis de GOQDs por métodos electroquímicos

Se realizó un estudio de la síntesis de GOQDs mediante el método de carbonización electroquímica evaluándose diferentes parámetros:

- Efecto del alcohol: con el uso de etanol en lugar isopropanol se incrementa el grado de oxidación de las partículas, extendiéndose así el rango de absorción de radiación.
- El grado de oxidación (grupos  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  y  $\text{C}=\text{O}$ ) de los GOQDs incrementa según: uso de electrodos de grafito, potenciales aplicados más elevados, valores de pH más alcalinos y ácidos, incremento de la relación agua/etanol. La síntesis en medio neutro produce materiales con bajos grados de oxidación GQDs.

Mediante un estudio computacional se determinó el origen de las bandas B1 y B2 en compuestos poliaromáticos, resultados que corroboran los datos experimentales y de

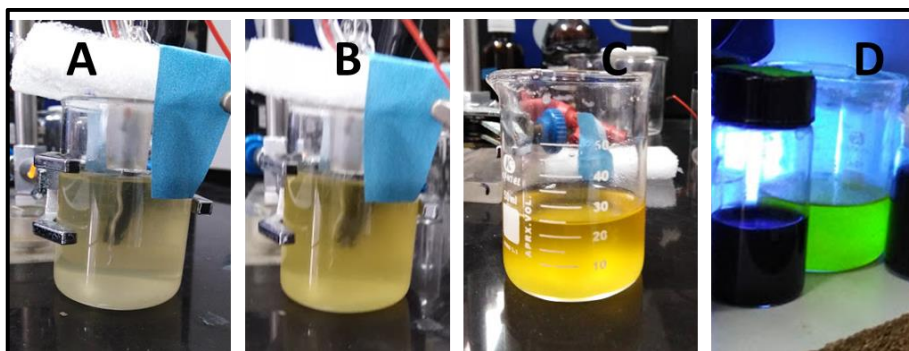
literatura que los relacionan a los enlaces C=C y C=O respectivamente.

A partir de los resultados obtenidos se plantea un mecanismo de formación de los GOQDs por métodos electroquímicos, donde la formación de especies radicalarias (por los potenciales aplicados) cumple un rol fundamental. Este mecanismo es apoyado por un estudio de reactividad utilizando descriptores duales de la función de Fukui los cuales nos permiten encontrar sitios propensos a ataques nucleofílicos y electrofílicos. Finalmente se hace un estudio energético del primer paso (para metanol, etanol e isopropanol) de la reacción, la cual se considera clave para la formación, los resultados son mostrados en la **Tabla 7**.

## **4.2. ESTABILIDAD DE LOS PUNTOS CUÁNTICOS DE GRAFENO EN DIFERENTES SOLVENTES**

### **4.2.1. Síntesis de GOQDs por carbonización electroquímica de etanol comercial en medio básico**

Experimentalmente se obtuvo una dependencia entre la composición química de los GOQDs y parámetros como: pH, potencial aplicado, electrodos y tiempo de electrólisis, los cuales fueron discutidos. De acuerdo a los resultados presentados en la sección anterior, se encontró un método fácil de bajo costo y de gran escalabilidad para la síntesis de GOQDs a partir de la combustión electroquímica de etanol comercial (96°) y KOH (0,01M) como electrolito, en el que se utilizaron electrodos de grafito como ánodo y cátodo con un voltaje aplicado de 5 V, con el objetivo de controlar el grado de oxidación de las partículas. El efecto del tiempo de electrólisis puede ser observado en la **Figura 33** (A, B, C) inicialmente se observa que el electrolito va tomando una coloración de amarillo pálido la cual va intensificándose al avanzar el tiempo. La muestra final a 2h de iniciada la síntesis presenta un color casi rojizo la cual al ser sometida a radiación UV (~370 nm) muestra fluorescencia (**Figura 33.D**) propiedad característica de los GOQDs.

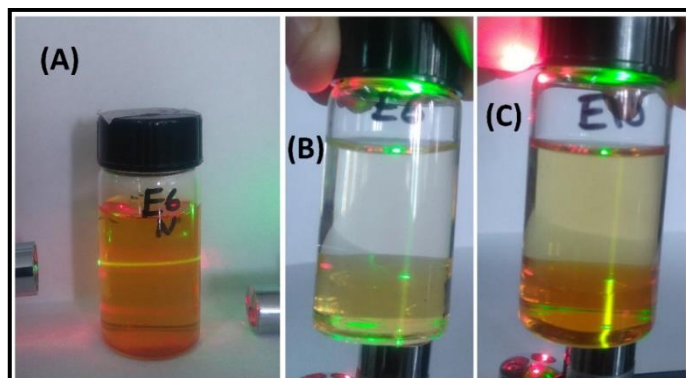


**Figura 33.** Efecto del tiempo de electrolisis en la síntesis de GOQDs (A: 30 min, B: 60 min y C: 120 min) y la fluorescencia de los GOQDs característica de estos materiales (D: 120 min, lámpara de 370 nm).

#### 4.2.2. Estudio de la agregación de GOQDs por dinámica molecular (MD) y espectroscopía UV-Vis

La importancia del estudio de agregación de los GOQDs radica en la variación de las propiedades ópticas y electrónicas de estos materiales lo cual puede tener un efecto en las propiedades foto/electrocatalíticas en las aplicaciones de este material o sus derivados, y que muchas veces está relacionado al aumento de concentración de estos [10]. Como se mencionó anteriormente este tipo de materiales tiene un amplio rango de aplicaciones, sin embargo durante su síntesis el método más utilizado de purificación y extracción es mediante el uso de membranas de diálisis y liofilización, las cuales tienen un precio elevado en el mercado y el método puede tardar varios días.

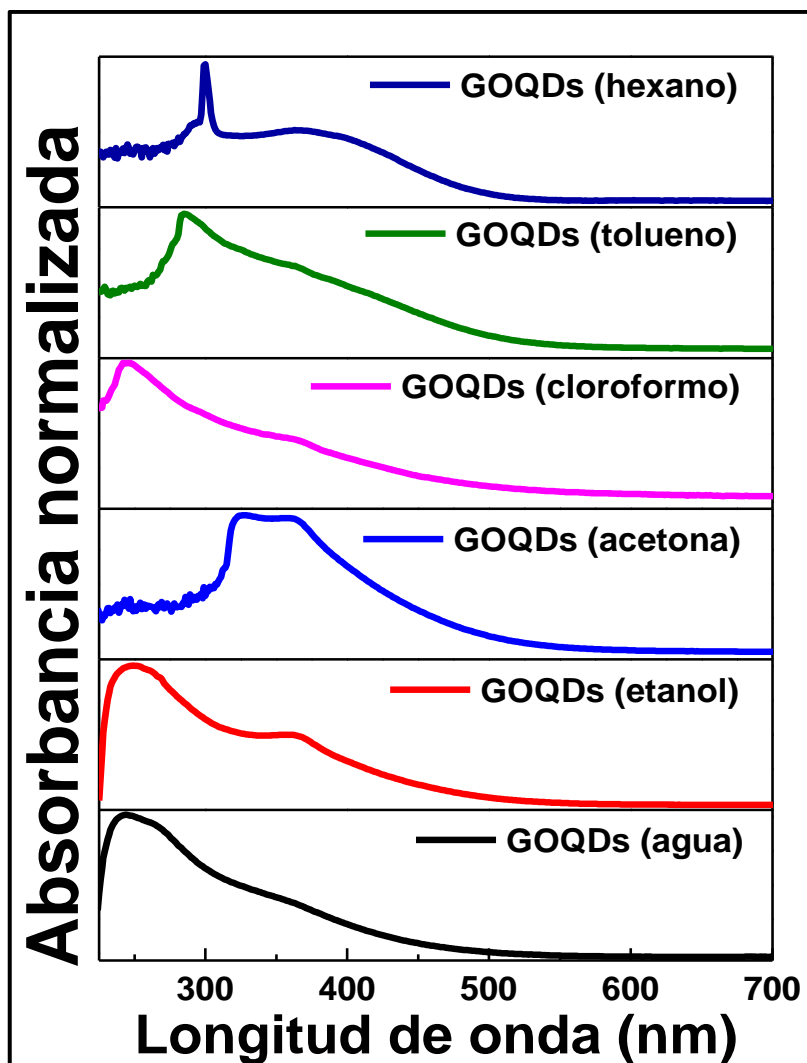
Durante la síntesis y caracterización de los GOQDs se observó que en los espectros UV-Vis (**Figura 28.B**) aparece un pico a aprox. 400 nm (causado por el cambio del tamaño o morfología de los GOQDs) [15,107]. Además, cuando la muestra es sometida a la luz de un puntero laser verde como el mostrado en la **Figura 25** y **Figura 34** las partículas dispersan la luz (efecto Tyndall), la luz emitida durante este procedimiento cambia de acuerdo al medio etanólico o en mezclas con solventes de polaridad diferenciada (cloroformo y tolueno). En etanol hay dispersión de la luz sin cambio de color, para el caso del cloroformo se observó la dispersión de la luz con un cambio en la coloración de verde → amarillo-rojizo y en tolueno un cambio de verde → amarillo intenso [111,129]. Estas observaciones nos llevan a la presunción de un cambio físico (agregación) por efecto del solvente sumado a la interacción de los GOQDs con las moléculas del solvente como se han descrito en los trabajos de Chinnusaben y Pan [10,130]; por otro lado, la actividad fotocatalítica de semiconductores funcionalizados con este material dependerá del tipo de agregado (CQDs o GOQDs) y del grado de funcionalización de estos.



**Figura 34.** Dispersión de la luz de un puntero laser verde. (A) GOQDs (etanol 96°), (B) GOQDs (etanol)/cloroformo), (C) GOQDs (etanol/tolueno).

Una fenómeno importante relacionado a las propiedades ópticas mostradas por los GOQDs es su observado solvatocromismo negativo, es decir existe un desplazamiento hacia el azul (hipsocromismo) al aumentar la polaridad del solvente [131]. Tal fenómeno fue observado por espectroscopía UV-Vis en este trabajo (**Figura 35**) donde un comportamiento anómalo es observado para el caso de la acetona. Este fenómeno fue también observado por Pan et. al. y fue relacionado con la composición química del solvente, debido a que los grupos carbonilo (C=O) de la acetona son un típico ácido de Lewis e interactúan con los grupos oxigenados del GOQDs [132]. De acuerdo a ello se tendría un efecto electrónico del solvente, pero además se tendría un efecto en la aglomeración de las partículas pues en nanopartículas gráficas se observa un desplazamiento al azul al formarse agregados del tipo H [133].





**Figura 35.** Espectros UV-Vis de los GOQDs en diferentes solventes con características diferentes (solvatocromismo negativo).

Para comprender el efecto del solvente en la aglomeración de las partículas y con ello sus propiedades ópticas, se realizó un estudio por dinámica molecular [134–136] de las partículas GOQDs, por ser la unidad mínima para la formación de agregados. La estructura utilizada para este estudio (**Figura 36.A**) es una síntesis entre los resultados experimentales de la espectroscopía UV-Vis y FTIR, estudios realizados por Vázquez-Nakagawa et al. [137] sobre la quiralidad en GQDs y Wu et al. [138] quien realizó la síntesis de grafeno utilizando semillas de coroneno.

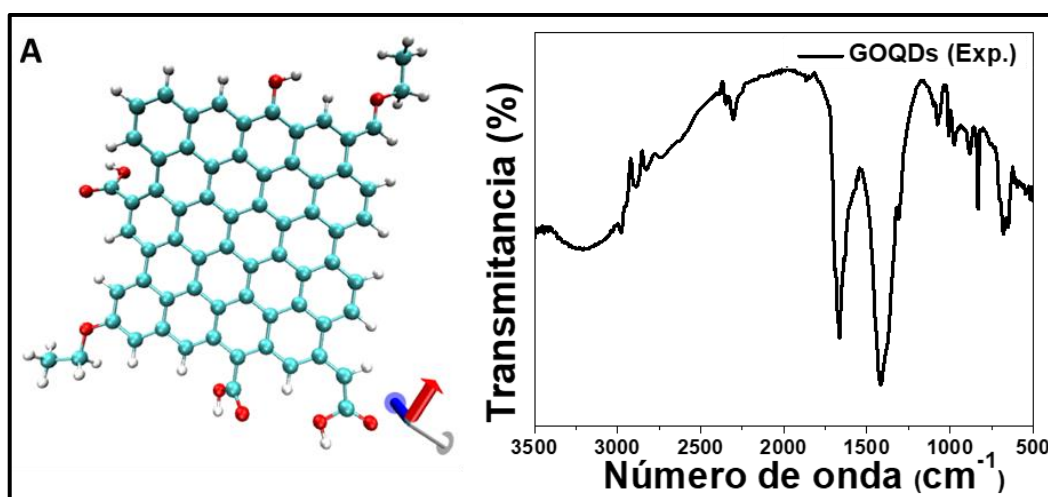
La estructura de GOQDs fue optimizada utilizando el nivel de teoría (B3LYP/6-311G(d,p)) y la validación de estos resultados se realiza por comparación de los parámetros estructurales calculados y utilizados por Huang Tang et al [139]. Estos resultados son mostrados en la **Tabla 8**. Longitudes de enlace y ángulos del GOQDs calculados según B3LYP/6-311G(d,p).

**Tabla 8.** Longitudes de enlace y ángulos del GOQDs calculados según B3LYP/6-311G(d,p)

Parámetro	Long. cal. (Å)	Long. ref. (Å)	Parámetro	Ang. calc. (Å)	Ang. ref. (Å)
C-C	1.44	1.400	C-C-C	120.11	120.000
C-H	1.08	---	H-C-C	120.60	---
C=O	1.24	1.229	O=C-O	120.35	120.400
C-O	1.35	1.364	H-O-C	107.06	113.000
O-H	0.98	0.95	C-O-C	120.07	---

Para esta estructura se obtuvieron los espectros FT-IR (B3LYP/6-311G(d,p)) y UV-Vis (CAM-B3LYP/6-31G(d)) cuyos resultados son comparables a los obtenidos experimentalmente (**Figura 35** y **Figura 37.B**; **Figura 36.B** y **Figura 37.A** respectivamente). Por lo que puede explicar propiedades observadas durante nuestros experimentos.

El estudio por MD se realiza para examinar el efecto que tiene el solvente (con diferente polaridad) sobre la agregación de los GOQDs (sin carga) a una temperatura de 298 K (temperatura ambiente), para ello se utilizó un sistema cúbico de 4,5 x 4,5 x 4,5 nm y se utilizaron 4 partículas de GOQDs. El tiempo total de simulación fue de 7 ns, en el que se observa una completa agregación de las partículas en medio acuoso.



**Figura 36.** (A) Estructura del punto cuántico de óxido de grafeno (GOQDs), utilizado para la simulación por MD y (B) Espectro FT-IR obtenido experimentalmente para las partículas de GOQDs obtenidas de alcohol comercial (96°).

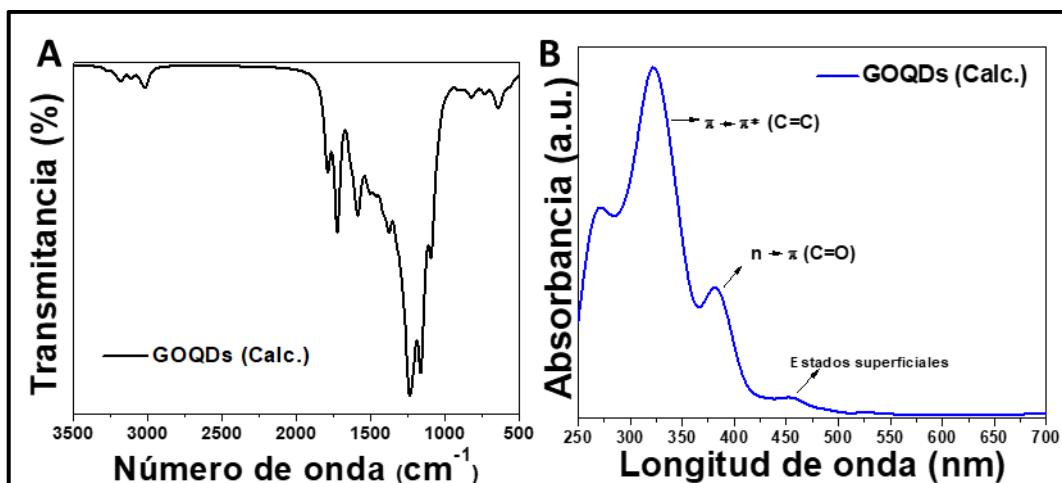


Figura 37. (A) Espectros FTIR y UV-Vis calculados (B3LYP/6-311G(d,p) y (B) CAM-B3LYP/6-31G(d,p)).

La agregación de partículas envuelve cinco fuerzas: atracción de Van de Waals, interacción electrostática, enlaces puente de hidrógeno, empaquetamiento  $\pi$ - $\pi$  y la colisión de las moléculas de agua.[53] El efecto predominante en cualquier sistema (soluto-solvente) estará determinado por las características químicas y estructurales del solvente.

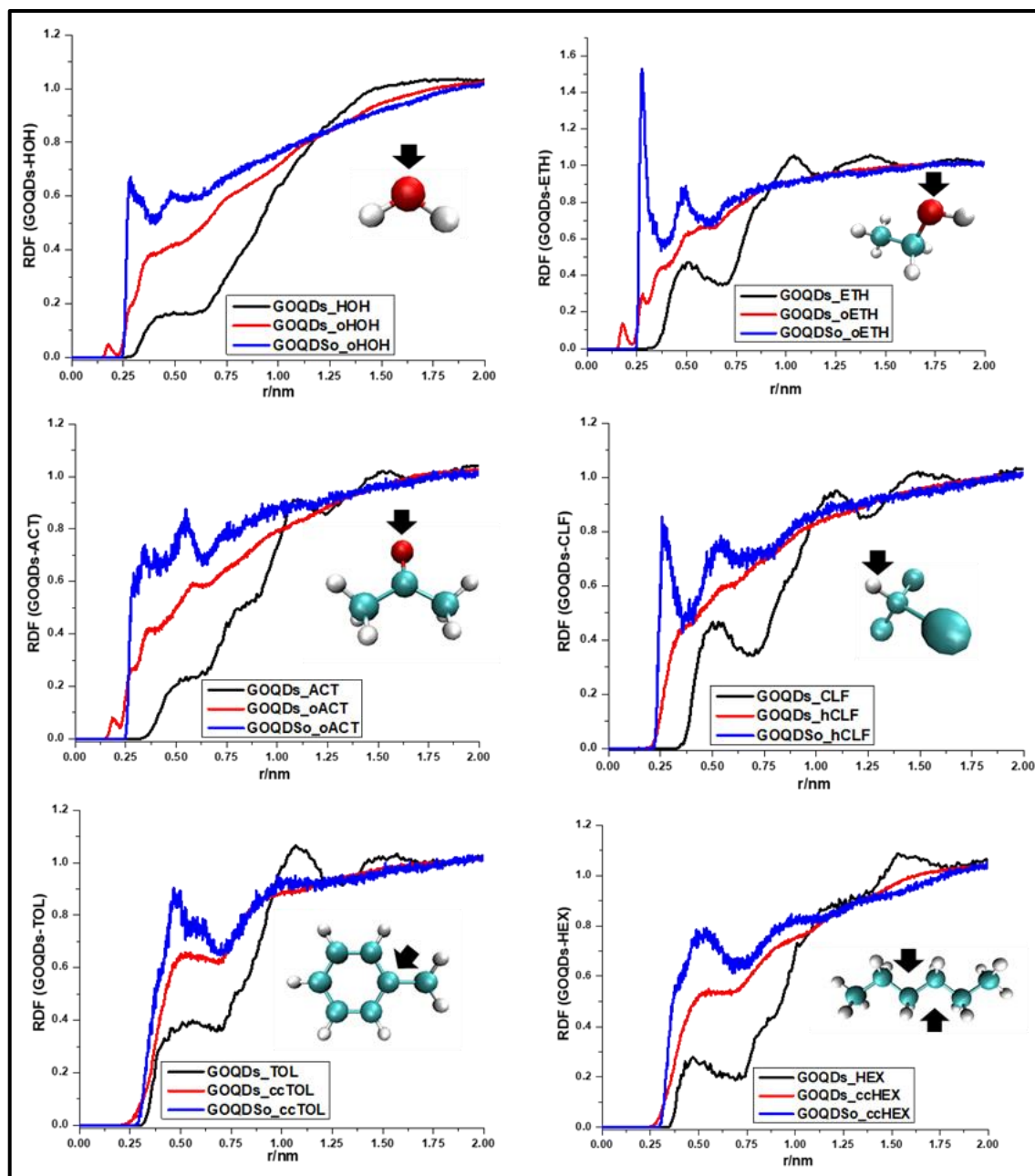
### Estructura local del solvente alrededor de las partículas de GOQDs

Para tener un entendimiento más profundo de dicha la interacción (soluto-solvente) se eligieron solventes de acuerdo a su naturaleza y polaridad. Las cuales pueden ser divididas en polar prótico (agua, etanol), polar aprótico (acetona), apolares (cloroformo, hexano) y apolar aromático. Con el objetivo de analizar la estructura local de los solventes, que se formará alrededor de las partículas de GOQDs durante el proceso de solvatación, se calcularon las RDF entre los centros de masa de GOQDs y las moléculas de los solventes, el centro de masa de los GOQDs y un átomo representativo del solvente y las especies oxigenadas de los GOQDs con un átomo representativo del solvente.

En la **Figura 38** se muestra la función de distribución radial (RDF) GOQDs-Solvente a 7ns de simulación. Analizando los RDFs entre los centros de masa COM del GOQDs y solvente, se puede observar las esferas de solvatación que forman las moléculas del solvente en la superficie de las partículas de GOQDs. En el caso de los sistemas con agua y acetona se observa curvas anchas y sin picos lo cual demuestra una pequeña asociación entre las moléculas de solvente y la superficie del GOQDs [134]. Para los demás solventes etanol, cloroformo y hexano se observa una mayor organización de las moléculas de solventes alrededor de GOQDs formando así capas a su alrededor.

En las curvas RDFs, calculadas entre el centro de masa de los GOQDs y los átomos

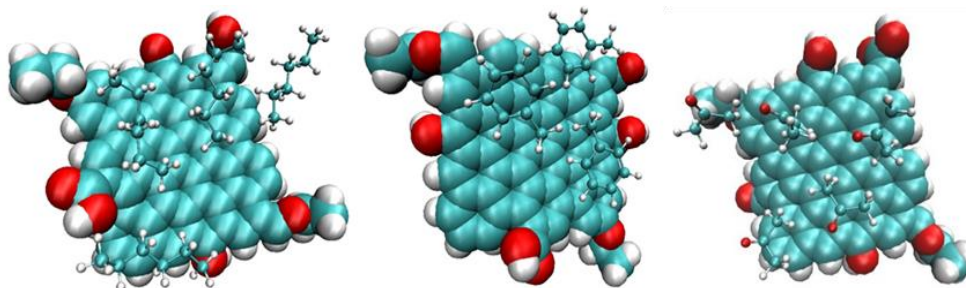
de oxígeno O, del agua, etanol y acetona, se observa la aparición de un pequeño pico a  $\sim 1.8$  Å el cual indica una orientación preferente de estos átomos hacia los carbonos aromáticos que conforman los GOQDs, para el caso de la acetona se tiene una orientación paralela con respecto a la estructura plana de los GOQDs.



**Figura 38.** Curvas RDF que muestran la estructura formada por el solvente frente a las partículas de GOQDs.

En el caso del cloroformo (átomo de hidrógeno) se observa una curva ancha sin la aparición de picos, lo cual no indica alguna orientación preferencial hacia los carbonos del GOQDs. En el caso del tolueno y hexano (átomos de carbono centrales) se observa la aparición de

picos anchos a  $\sim 4.6 \text{ \AA}$  lo cual indica una orientación paralela de estos solventes respecto a los carbonos de GOQDs, además por la distancia encontrada las fuerzas intermoleculares que dominarían serían las de Van der Waals [50] (**Figura 39**). Las interacciones del oxígeno del GOQDs con los átomos de oxígeno presente en el agua, etanol y acetona, es observada por la aparición de picos a  $\sim 2.8 \text{ \AA}$ , los que son indicativo de la formación de puentes de hidrógeno con estas especies [140,141]. Se observa un mayor orden en la distribución del etanol alrededor de estos grupos oxigenados. En el caso del cloroformo también se observa una orientación preferente de los átomos de hidrogeno del solvente frente a los oxígenos de los GOQDs.



**Figura 39.** Orientación paralela que toman las moléculas de los solventes hexano, tolueno y acetona frente a GOQDs (izquierda, centro y derecha respectivamente).

### Mecanismo de agregación y estructura final del agregado de GOQDs

La agregación de los GOQDs fue simulada con el objetivo de entender la influencia de su interacción con los solventes en tal proceso. Los resultados de este estudio son presentados como curvas función de distribución radial RDF (**Figura 40**), además se acompaña con pantallazos de la configuración final de las partículas de GOQDs (las moléculas de los solventes no son mostradas para una mejor vista de la agregación). De acuerdo a estos resultados las partículas de GOQDs exhiben una tendencia entre moderada y alta a la agregación en medios como agua y acetona. En las gráficas anteriores se presenta las curvas RDF en diferentes tiempos (1, 3, 5 y 7 ns), donde se toma 7 ns el tiempo en el que en agua se alcanza el equilibrio. La distancia de separación entre las partículas de GOQDs depende de la configuración final del agregado la cual puede ser paralelos (H agregados), T-shape o paralelas desplazadas (J agregados) de los cuales son un factor a considerar al evaluar las propiedades ópticas finales del material en diferentes medios [142,143].

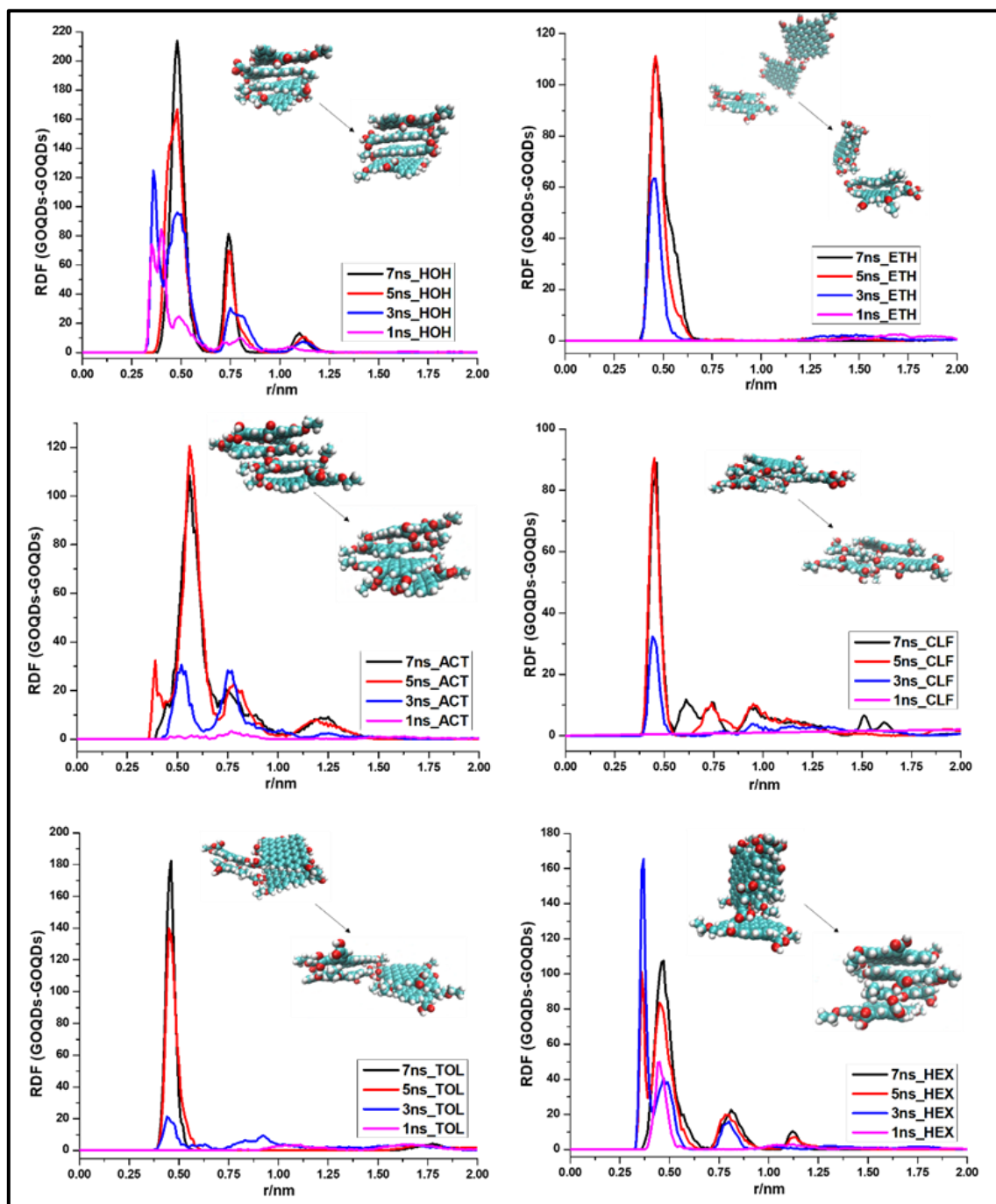
La configuración face-to-face muestra una distancia mínima de separación y la

interacción  $\pi$ - $\pi$  es la que prima. Para las configuraciones paralela desplazada y T-shape la distancia entre partículas es mayor y dependerá del tamaño y la estructura del GOQDs como de la estructura y composición química del solvente. Experimentalmente, se conoce que la distancia interplanar entre las capas de grafito son de 0.335 nm mientras que para materiales grafénicos esta separación es mayor a 0.4 nm [144]. De los resultados obtenidos se observa la formación de agregados en agua, acetona y n-hexano. Esto es evidenciado por la aparición de picos bien definidos a  $\sim$ 0.47, 0.75 y 1.12 nm lo cual denota una mayor apilación de partículas de GOQDs. En el caso del etanol, cloroformo y tolueno se observa solo la formación de un pico de gran intensidad el cual indica la interacción de las partículas, pero no se observa un ordenamiento más estructurado.

La formación de puentes de hidrogeno es importante debido a que esta es una de las principales fuerzas que envuelven el fenómeno de agregación. En la **Figura 40** se observa que la cantidad de puentes de hidrógeno del GOQDs con las moléculas de solvente, este número es mayor en agua seguido por etanol y la acetona. En los primeros instantes se observa una disminución del número de enlaces de hidrogeno entre los GOQDs y el solvente, el cual es causado por la ocupación y formación de puentes de hidrógeno entre las especies oxigenadas de los GOQDs. La disminución de estos enlaces de hidrogeno entre los GOQDs se da en menor tiempo en agua seguido de etanol y finalmente acetona. Para el mecanismo de agregación se necesitan de las otras fuerzas para explicar la agregación de los sistemas, sin embargo la formación de puentes de hidrogeno cumplen un rol muy importante.

En etanol se observa la aparición de un solo pico de gran intensidad por lo que no se observa una agregación completa la cual es causada por la interacción entre los grupos oxigenados del GOQDs y las del etanol. En acetona no se observa una elevada interacción entre las partículas en los primeros nanosegundos, posteriormente se observa un apilamiento entre estas. Sin embargo, se observa una mayor separación entre las capas de GOQDs ( $\sim$ 0.56 nm). En cloroformo las partículas empiezan a agregarse lateralmente (paralelo desplazado) por la interacción entre los átomos oxigenados de las GOQDs. Similar al caso anterior se tiene cuando el solvente es tolueno, las moléculas de tolueno tienen interacción  $\pi$ - $\pi$  con las partículas de GOQDs de esta forma las partículas interactúan lateralmente por formación de enlaces puente de hidrógeno. Finalmente, para el caso del n-hexano se observa un mecanismo tipo T. El comportamiento atípico de GOQDs en n-hexano (paralelo-desplazado) se da por la formación inicial de una capa horizontal del n-hexano en la superficie de los GOQDs, la cual es fácilmente desplazada por las otras capas de GOQDs durante la

agregación formando finalmente una configuración del tipo T.

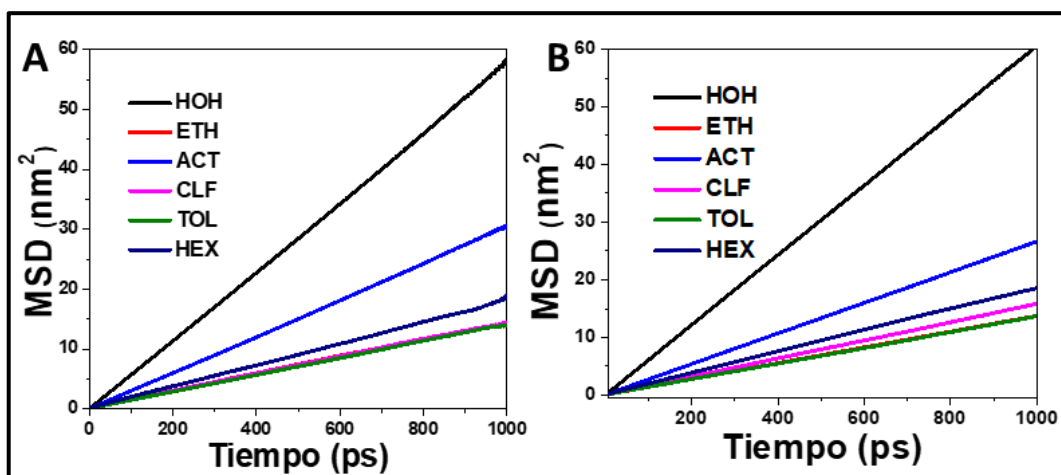


**Figura 40.** Curvas RDF con la configuración tras 3 ns y 7 ns de simulación de la aglomeración de GOQDs.

El desplazamiento cuadrado medio (MSD) fue calculado para ilustrar la dinámica de la agregación de los GOQDs y de las moléculas de solvente. La **Figura 41** muestra las curvas de MSD de los solventes durante la agregación durante el primer y quinto nanosegundo. En ellos se observa que el solvente con mayor movilidad es el agua seguido de la acetona, n-



hexano, cloroformo, tolueno y etanol, en ese orden. Tal comportamiento no varía durante la agregación. La movilidad del solvente está relacionada directamente a la agregación de las partículas puesto que puede ayudar a desplazarlas en el medio [50]. Además, los solventes con menor difusión son aquellos que forman una estructura de capas que rodean a las partículas de GOQDS (etanol, cloroformo, tolueno y hexano).



**Figura 41.** Curvas MSD que describen la difusión de las moléculas de solvente 1 ns (A) y 6 ns (B).

Las curvas MSD para los GOQDs en los diferentes solventes (**Figura 42**) muestran que estos se desplazan con mucho mayor libertad en agua, seguido de acetona, hexano, cloroformo, etanol y tolueno. En el caso del tolueno hay una fuerte interacción  $\pi$ - $\pi$  entre GOQDs y las moléculas de solvente,[87] similar comportamiento surgen en etanol como solvente, debido a la formación de una estructura de capas de solvente que lo rodea principalmente por los enlaces de puente de hidrógeno entre este y los oxígenos presentes en GOQDs. Este comportamiento es algo diferente en el séptimo nanosegundo de simulación donde se observa una mayor libertad en acetona, seguido de hexano, agua, cloroformo, etanol y tolueno. Para el caso del agua el desplazamiento disminuye debido a la interacción que este tiene con el resto de partículas de GOQDs y las esferas de coordinación que se han formado lo cual restringe su movimiento.



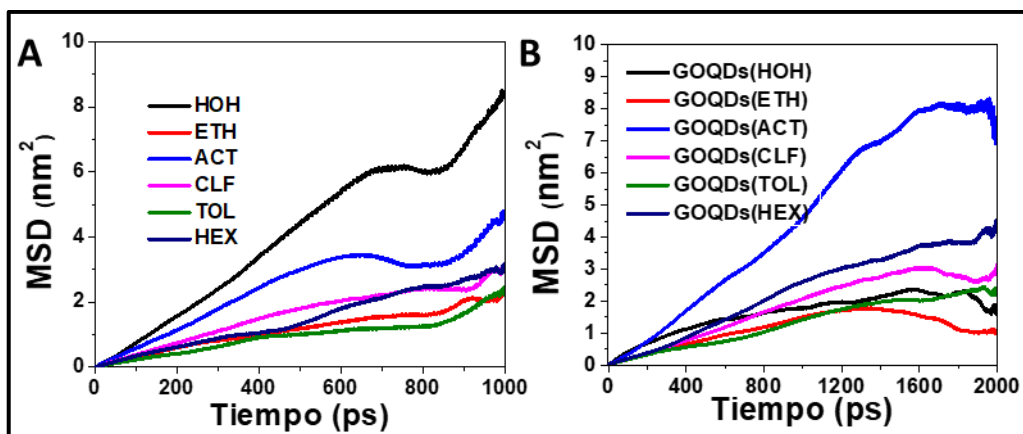


Figura 42. Curvas MSD que describen la difusión de los GOQDs en el sistema.

La formación de puentes de hidrógeno es otro importante factor debido a que esta es una de las principales fuerzas que envuelven el fenómeno de agregación. En la **Figura 43.A** se observa que la cantidad de puentes de hidrógeno del GOQDs con las moléculas de solvente, es mayor en agua seguido por etanol y la acetona. En los primeros instantes se observa una disminución del número de enlaces de hidrógeno entre los GOQDs y el solvente, el cual es causado por la ocupación y formación de puentes de hidrógeno entre las especies oxigenadas de los GOQDs (**Figura 43.B**). En esta figura también podemos observar que las partículas interactúan con una menor cantidad de enlaces de hidrógeno por la presencia de solventes con los que forma estos enlaces, por lo que en estos casos la agregación estará dominada por la interacción  $\pi$ - $\pi$ .

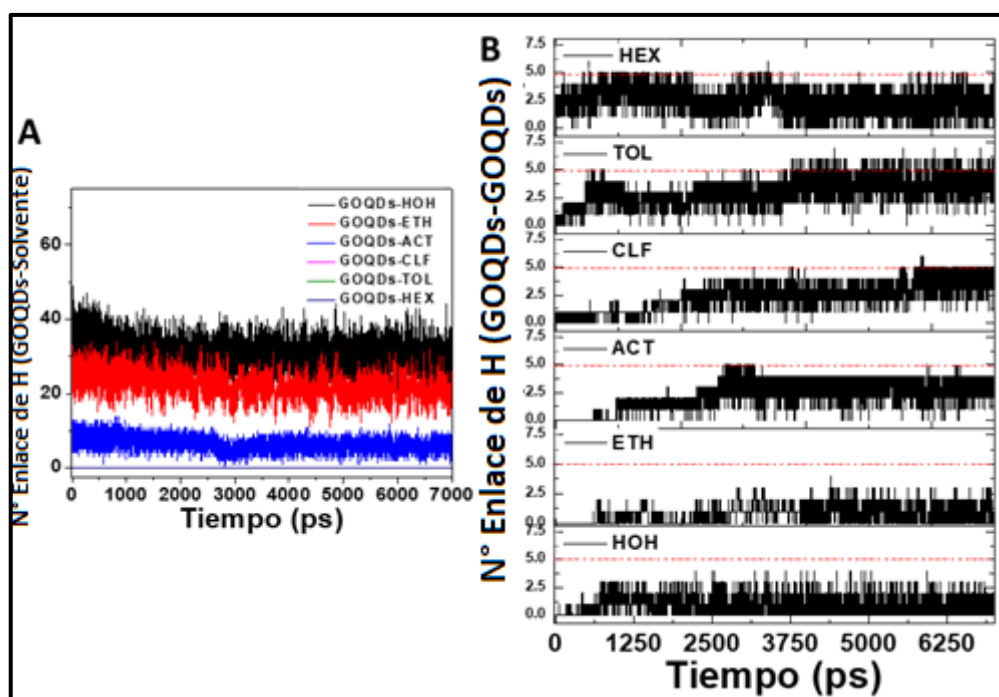


Figura 43. Enlaces de hidrógeno de GOQDs-solventes (A) y GOQDs-GOQDs (B).

### 4.2.3. Conclusiones del apartado

Basado en los resultados obtenidos en la sección previa se sintetizaron GOQDs utilizando etanol de 96° como solvente y fuente de carbono.

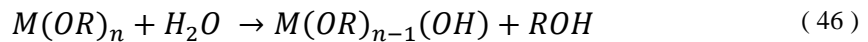
Basados en estos resultados y estudios bibliográficos se encontró un modelo de estructura de GOQD cuyos resultados de FTIR y UV-Vis calculados guardan un alto grado de correlación con sus similares experimentales. Utilizando esta estructura se realizó un estudio combinando métodos experimentales y computacionales de Dinámica Molecular para estudiar el comportamiento de estos y las fuerzas dominantes en su agregación en medios de naturaleza diferente. La fuerza que domina la agregación de las partículas en todos los medios es el apilamiento  $\pi$ - $\pi$  y de colisión, en agua este es acompañado por interacciones de puente de hidrógeno, en etanol por interacciones de puente de hidrógeno y Van der Waals, en acetona además de las interacciones puente de hidrógeno esta actúa como una base de Lewis, en cloroformo y n-hexano priman las interacciones de Van der Waals, mientras que en tolueno estas moléculas presentan una fuerte interacción de apilamiento  $\pi$ - $\pi$  con los GOQDs. De acuerdo a ello el orden de agregación de los GOQDs es: agua > n-hexano-acetona > cloroformo > etanol > tolueno. Finalmente, estos resultados pueden ser utilizados para elaborar métodos de purificación de GQDs que pueden reemplazar los métodos de diálisis.

## 4.3. GOQDS Y SU ACCIÓN EN LAS PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELECTROQUÍMICAS EN EL COMPÓSITO TiO<sub>2</sub>/GOQDS

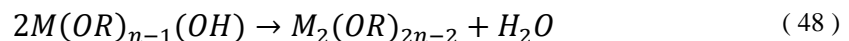
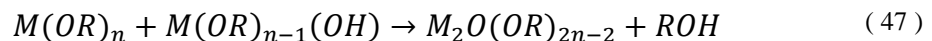
### 4.3.1. Síntesis del óxido de titanio obtenido por el método sol-gel (TiO<sub>2</sub>)

La síntesis de TiO<sub>2</sub> se realizó mediante el proceso sol-gel catalizado por ácido, el cual consta de los siguientes pasos [80,145,146]:

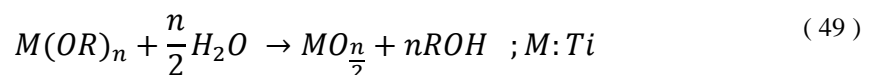
Hidrolisis:



Condensación: deshidratación y desalcoholización:



Lo cual da una ecuación general expresada como:



La catálisis ácida influye tanto en la hidrólisis como en la condensación protonando los alcóxidos facilitando así el ataque nucleofílico.

El control del tamaño de las nanopartículas para las diferentes síntesis se llevó a cabo mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS) (**Figura 44.A-H**). Para las muestras sintetizadas con goteo lento y valores de pH ácidos se obtienen tamaños de partícula menores, para los tres métodos (**Figura 44.A,C,G-H**), esto se debe a que la velocidad constante de agitación hace que el alcóxido se disperse homogéneamente en la solución procurando la formación de una alta concentración de núcleos y posterior crecimiento de estos. Se hizo además una comparación de los tamaños de partícula en pH ácido y básico, este fenómeno fue estudiado en el tiempo de envejecimiento que se le dio a las muestras (**Figura 44.A-B;D-E**). Ibrahim et al. estudiaron la influencia del pH en el tamaño de las nanopartículas encontrando que en  $\text{pH} > 3.5$  la superficie se carga negativamente por adsorción de  $\text{OH}^-$  (formación de  $\text{TiO}_2(\text{OH})_n^{n-}$ ) y para  $\text{pH} < 3.5$  la adsorción de  $\text{H}^+$  ( $\text{TiO}_2\text{H}_n^{n+}$ ) en ambos casos las cargas superficiales evitaran la coalescencia de las partículas [80]. En nuestro caso se obtuvo que las partículas disminuyen de tamaño en medio ácido, mientras que en medio básico se obtuvieron tamaños excesivamente grandes, esto posiblemente porque en medio básico la nucleación es inhibida por la baja concentración del complejo precursor del óxido [147]. Finalmente el tercer procedimiento dio resultados muy favorables para la síntesis de  $\text{TiO}_2$ , en medio ácido, la velocidad de agitación y goteo favorecen la nucleación con la elevada concentración del complejo precursor ( $\text{Ti}(\text{OH})_3^+$ ) [147].

**Tabla 9.** Tamaños y polidispersidad de partículas de  $\text{TiO}_2$ , medidos por DLS, obtenido por diferentes métodos de síntesis.

Proc.	Nomenclatura	pH	Goteo (mL/s)	Tamaño DLS (nm) (media $\pm$ SD)	Polidispersidad (media $\pm$ SD)
P1	FAW	2	0.4	97.6 $\pm$ 0.3	0.229 $\pm$ 0.013
	LAW	2	0.1	62.1 $\pm$ 0.1	0.254 $\pm$ 0.006
	LBW	9	0.1	1312 $\pm$ 144.6	0.397 $\pm$ 0.045
P2	M1(a)	2	0.1	38.5 $\pm$ 0.3	0.221 $\pm$ 0.026
	M1(b)	9	0.1	156.4 $\pm$ 3.1	0.305 $\pm$ 0.015
P3	M3(a1)	1.5	0.1	15.4 $\pm$ 0.1	0.242 $\pm$ 0.005
	M3(a2)	2	0.1	37.6 $\pm$ 0.2	0.287 $\pm$ 0.009
	M3(a3)	2.5	0.1	247.1 $\pm$ 3.1	0.180 $\pm$ 0.026

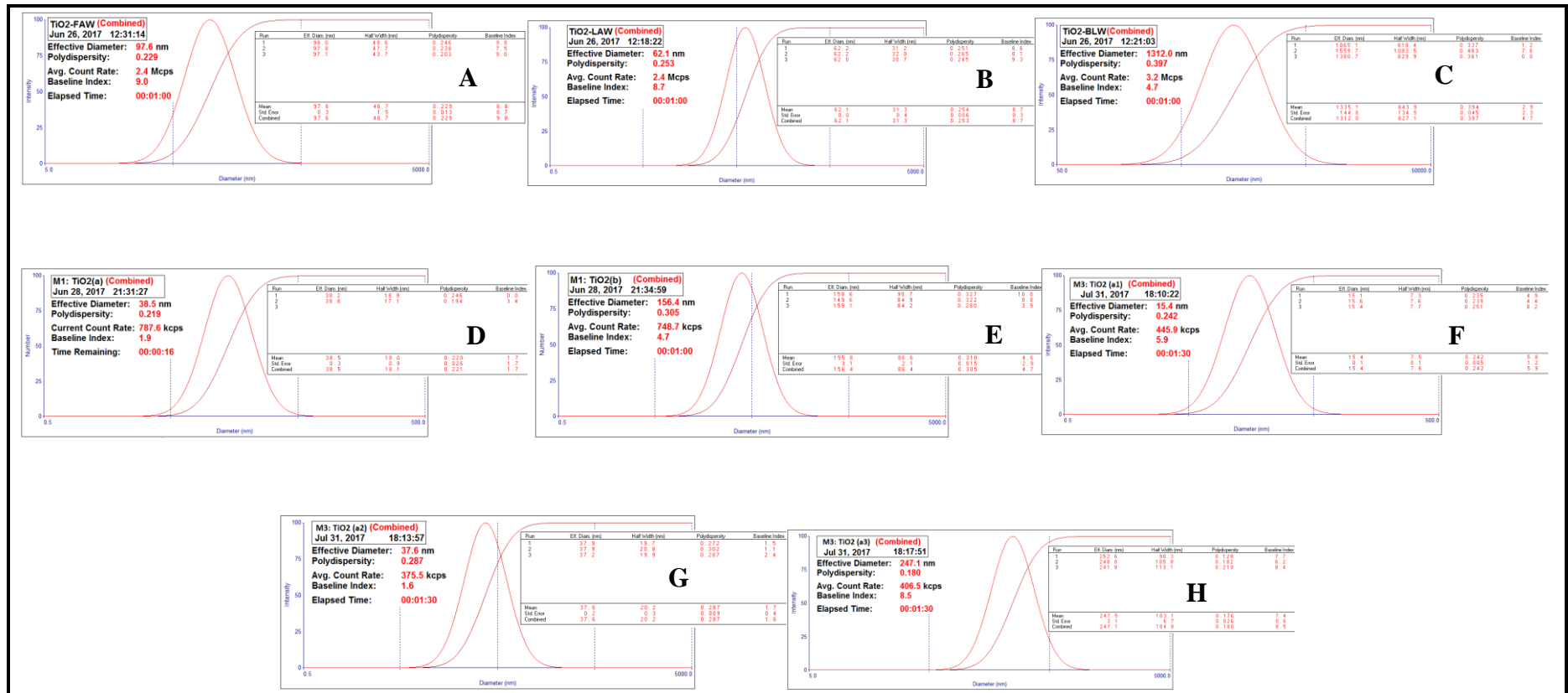


Figura 44. Tamaño de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> analizada por DLS, procedimiento 1 (A, B y C), procedimiento 2 (D y E) y procedimiento 3 (F, G y H).

## Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman fue utilizada para evaluar los enlaces O-Ti en el óxido de titanio, además esta técnica es muchas veces sensible a los desórdenes (vacancias de oxígeno y tamaño de partícula  $E_g$ ) y fases cristalinas (rutilo, brookita o anatasa) [89,148–151]. En la muestra sintetizada a pH=1.5, el espectro Raman (**Figura 45**) muestra los picos de los modos vibracionales característicos de la fase anatasa  $E_g$  (138, 230 y 640  $\text{cm}^{-1}$ ),  $B_{1g}$  (398  $\text{cm}^{-1}$ ) y  $A_{1g}$  (517  $\text{cm}^{-1}$ ), los cuales pueden solapar los principales picos de las fases rutilo (247, 397, 515 y 638  $\text{cm}^{-1}$ ) y brookita (395, 514 y 637  $\text{cm}^{-1}$ ) [150]. Esto se explica ya que el  $\text{TiO}_2$  varía su fase cristalina de acuerdo a la temperatura y la anatasa es más estable a temperaturas entre 200 y 800  $^\circ\text{C}$  [152] y a pesar del pH ácido, el uso de  $\text{HNO}_3$  tiene un efecto en la formación de esta fase cristalina predominante [153].

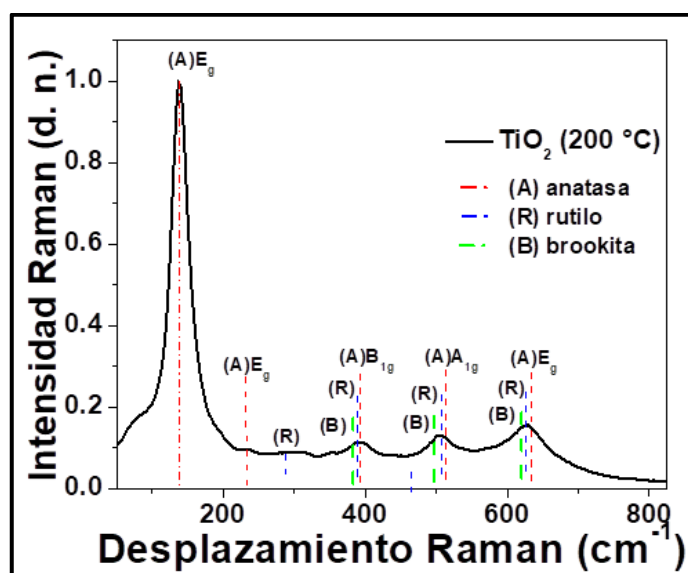
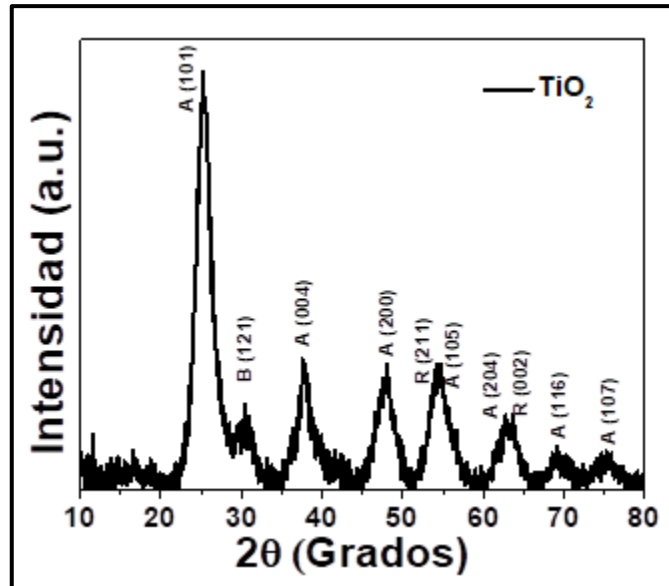


Figura 45. Espectro Raman del  $\text{TiO}_2$  (M3(a1)).

## Difracción de Rayos X

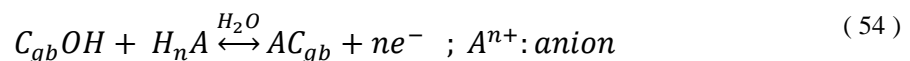
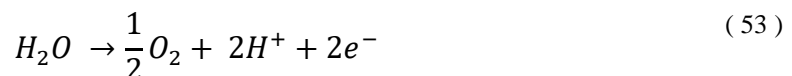
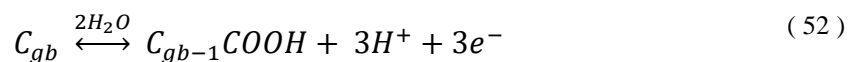
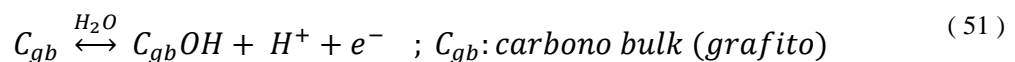
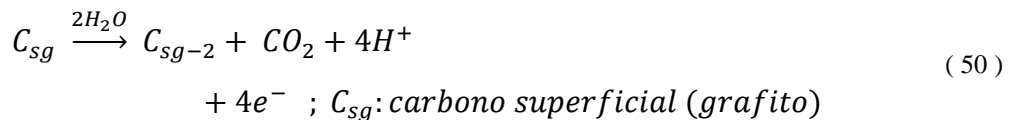
En la **Figura 46** se muestran los patrones de difracción de Rayos-X de compósitos de  $\text{TiO}_2$  tratado a 200 $^\circ\text{C}$  por 2 horas, se observa una baja cristalinidad de la muestra, evidenciado por la baja definición de los picos. La cristalinidad disminuye a medida que decrece el tamaño de partículas del  $\text{TiO}_2$  [151]. En el difractograma es posible distinguir diferentes picos pertenecientes a fases cristalinas diferentes (anatasa, rutilo y brookita) siendo la anatasa la fase predominante [151,154,155]. De acuerdo a la ecuación de Scherrer, el tamaño de cristalita del material es de 3.94 nm, el cual fue calculado utilizando la amplitud de la mitad del pico más intenso (101).



**Figura 46.** Difractograma de rayos X de la muestra M3(a1), TiO<sub>2</sub> tratada a 200°C (A: anatasa, R: rutilo y B: brookita).

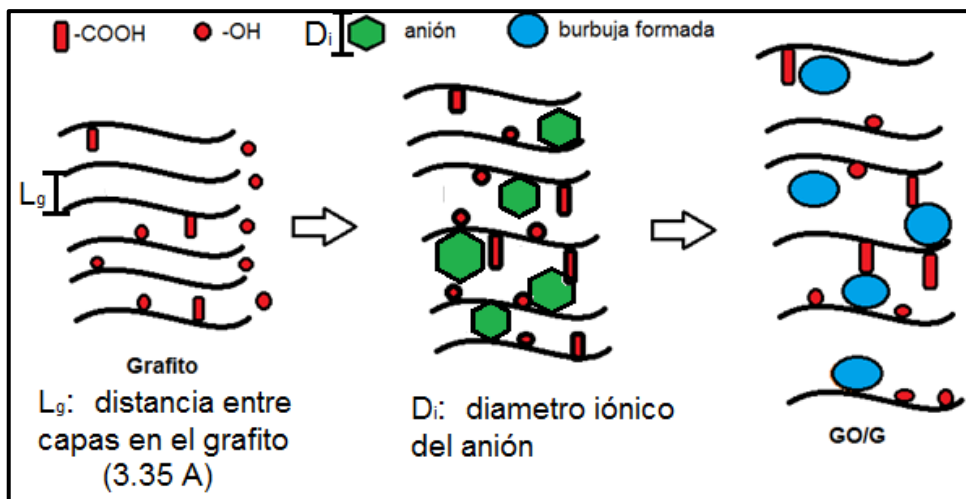
#### 4.3.2. Síntesis y caracterización de materiales grafénicos obtenidos por métodos electroquímicos

La exfoliación electroquímica de los electrodos de grafito se llevó a cabo en un sistema electroquímico de 2 electrodos de grafito separados de manera constante (1 cm) debido a que este parámetro también influye en la exfoliación de los electrodos de grafito. El mecanismo propuesto para la exfoliación electroquímica del grafito es [110,156]:



Este mecanismo consta de 3 pasos (**Esquema 2**):[83,84] (i) los grupos hidroxilos formados durante la reacción del agua, atacaran a los átomos de carbono en el grafito polarizándolos (formación de especies oxigenadas) confiriéndoles carga lo cual causa una separando de estas capas, (ii) los aniones ingresarán a los conductos entre las capas y se adsorberán sobre las capas de grafeno (por ello el diámetro iónico de dichos aniones es muy

importante) ejerciendo tensión sobre las capas, (iii) la formación de las burbujas de gas (reacción del agua o anión) romperá las láminas dando lugar a la formación de los materiales grafénicos.



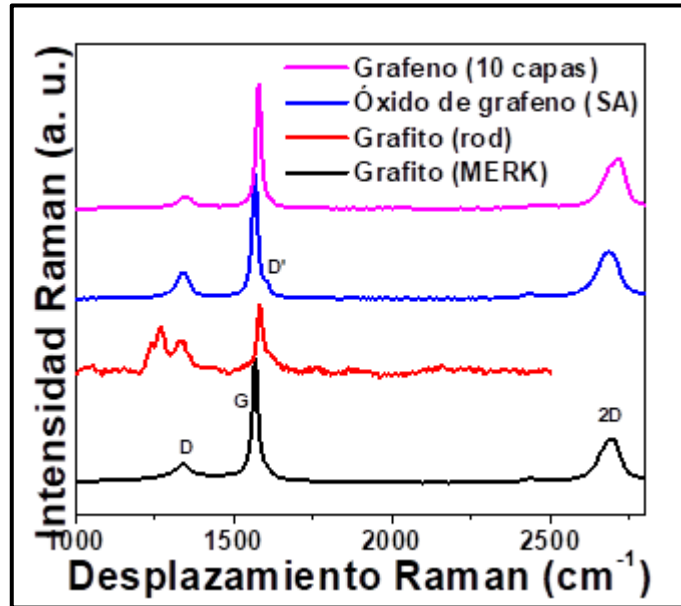
Esquema 2. Posible mecanismo en la exfoliación electroquímica de grafito (formación de materiales grafénicos).

### Caracterización por microscopía Raman

El efecto del electrolito y pH, sobre la calidad y tipo de grafeno fue estudiado por espectroscopia Raman.[83,157,158]

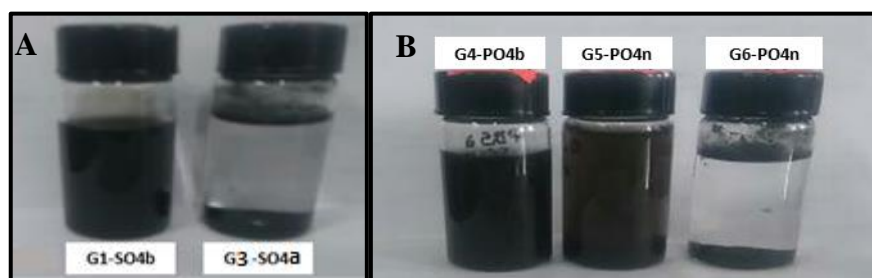
En la **Figura 47** se muestran los espectros Raman de patrones (grafito (Merck), GO (Sigma Aldrich), Grafeno (10 capas) y el rod de grafito utilizado como fuente de carbono), en ella se observan además las bandas características de los materiales carbonosos. El pico D ( $A_{1g}$ ) relacionado a la hibridación  $sp^3$  principalmente causado por defectos estructurales o de borde, el pico G ( $E_{2g}$ ) está relacionado al estiramiento y vibración de los carbonos con hibridación  $sp^2$  en los anillos y cadenas alquílicas. El pico 2D (anteriormente G') está relacionado al número de capas del grafeno y es dependiente del laser utilizado,[156,158] finalmente el pico D' es relacionado a un material grafénico de pocas capas.[156]

Los parámetros evaluados para determinar la calidad de un material grafénico son: la posición del pico G, relación de intensidades ( $I_D/I_G$ ) y la posición y forma del pico 2D. Para el grafito y grafeno se observa que el pico D tiene una intensidad baja en comparación al óxido de grafeno cuya intensidad se incrementa por las especies oxigenadas con hibridación  $sp^3$ . La posición del pico G nos indicaría materiales grafénicos multicapas. La calidad en estos materiales es buena ya que la relación de intensidades ( $I_D/I_G$ ) es baja, sin embargo para el caso del grafito del rod se observan una mayor intensidad en el pico D además de un pico ( $1266\text{ cm}^{-1}$ ) perteneciente a las impurezas en este material (ver **Tabla 10**).



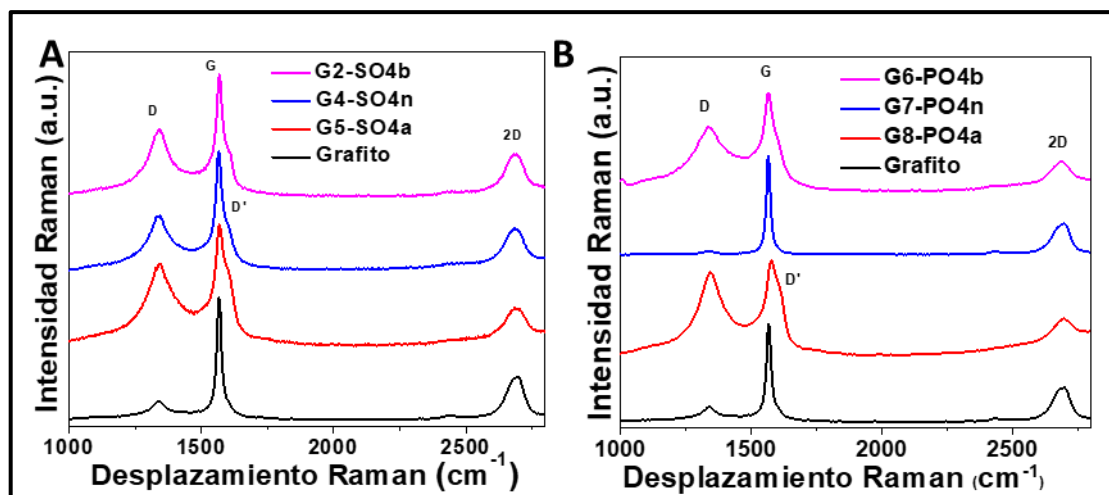
**Figura 47.** Espectros Raman de patrones (grafito, GO y grafeno de 10 capas) comerciales.

Como se mencionó, la elección de los aniones del electrolito para la exfoliación del grafito es muy importante puesto que dicho anión ejercerá cierta tensión entre las capas de grafeno, por ello es muy importante que el anión se adsorba sobre esta y tenga un tamaño adecuado para poder ingresar entre las capas [159]. Estudios previos demuestran la gran capacidad de adsorción de los iones fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) sobre el grafeno[160] y sugieren la posible síntesis de grafeno por intercalación no oxidativa del grafito utilizando esta sal como electrolito [161].



**Figura 48.** Muestras preparadas a diferente pH (zonas tampón) exfoliados en presencia de iones fosfato (A) y sulfato (B). (a: pH=2; n: pH = 7 y b: pH=12.5).



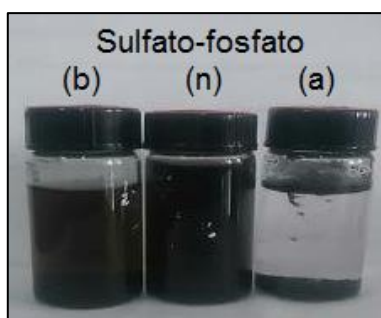


**Figura 49.** Espectros Raman de las muestras obtenida en medios de sulfato (A) y fosfatos (B) a diferentes valores de pH (b: básico, n: neutro y a: ácido). (a: pH=2; n: pH = 7 y b: pH=12.5).

La **Figura 49.A** muestra los espectros pertenecientes a las muestras cuyo electrolito contiene iones sulfato, debido a que con este se obtuvieron mayores eficiencias como se menciona en diferentes trabajos [84,162,163]. Para estas muestras la relación de intensidades ( $I_D/I_G$ ) es similar. El aumento en la intensidad en el pico D indica que en todos los casos se produjo una oxidación del grafito previo a su exfoliación, finalmente en todos los casos se presenta el pico D' característico de materiales grafénicos de pocas capas y defectos estructurales (ver **Tabla 10**). En la **Figura 48.A** (G1-SO4a) se puede observar además que este material es hidrofóbico, una característica de especies grafénicas como RGO.

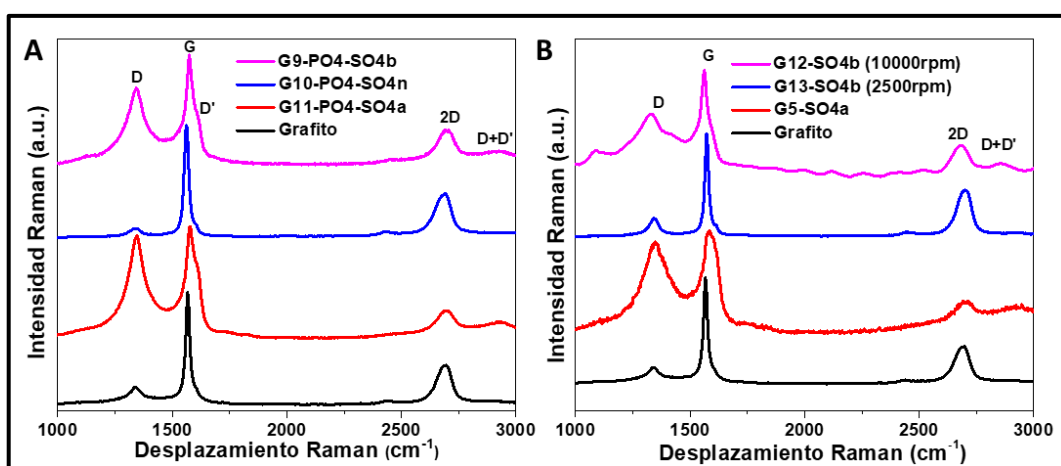
En el caso de las muestras cuyo electrolito contiene iones fosfato (**Figura 49.B**), el comportamiento es similar al anterior en medio básico y ácido (**Figura 48.A y B**), en este último la relación  $I_D/I_G$  es cercana a 1 indicando una reducción de las especies oxigenadas (a causa de la especie  $HPO_4^{2-}$ ) [164] y posiblemente formando oxido de grafeno reducido (RGO). En medio neutro no se observa variación con los espectros del grafito probablemente porque entre pH 6 y 8 se da la mayor adsorción de fosfato sobre grafeno [160] dificultando la formación de especies oxigenadas y obteniéndose un material grafénico de muchas capas, este resultado fue acorde a la baja estabilidad mostrada por esta muestra.

La **Figura 50** pertenece a las muestras de grafito exfoliado electroquímicamente usando como electrolito una mezcla de sulfatos y fosfatos a diferentes pH. En sus espectros Raman (**Figura 51.A**) se observa la aparición del pico D' como en el caso de los sulfatos y a pH neutro un comportamiento como en el caso de los fosfatos. Con este método no se observa mayor diferencia en cuanto a eficiencia respecto al uso de solo sulfatos.



**Figura 50.** Muestras de grafito exfoliado usando sales de sulfato y fosfato en medio básico (b), neutro (n) y ácido (a). (a: pH=2; n: pH = 7 y b: pH=12.5).

En la **Figura 51.B** se muestran los espectros Raman realiza una comparación en la calidad de las muestras separadas por diferentes velocidades de centrifugación. La muestra tratada en medio ácido tiene aproximadamente 2 capas (utilizando la posición del pico G) sin embargo la intensidad del pico d en esta indica una cantidad considerable de defectos por lo que se trataría oxido de grafeno reducido. El efecto de la centrifugación se observa en los espectros de la muestra en medio básico, para bajas velocidades de centrifugación (2500 rpm) se obtiene un material similar al grafito mientras que con velocidades elevadas de centrifugación (10000 rpm) se obtiene un material con mayores defectos (pico D), sin embargo los picos en esta muestra se ven desplazadas hacia menores números de onda lo cual sería por un mal lavado de la muestra mostrando una buena interacción entre los iones sulfato y las láminas de óxido de grafeno.



**Figura 51.** Espectros Raman de las muestras obtenidas en electrolito (sulfato-fosfato) (A) y muestras sometidas a 10 V utilizando sulfato de sodio a diferentes valores de pH como electrolito (B). (a: pH=2; n: pH=7 y b: pH=12.5).

La gran eficiencia en la exfoliación de grafito utilizando una sal de sulfato es debido, principalmente, por su bajo potencial de reducción (0.2V) a diferencia de otras sales que

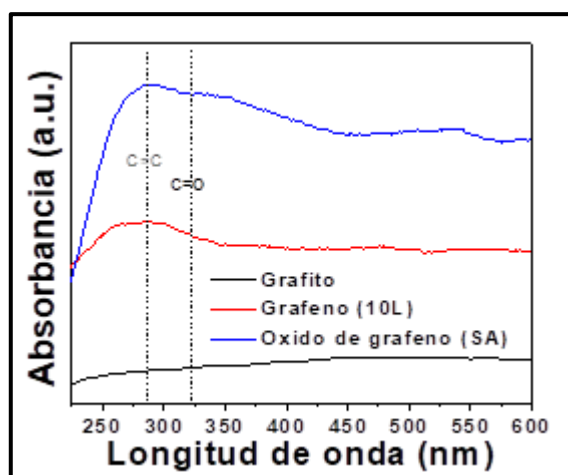
pueden formar gases al reducirse como por ejemplo nitratos o percloratos (0.96 y 1.42V respectivamente) [84]. Es importante también considerar la concentración de los iones  $\text{OH}^-$  ya que como se señaló anteriormente un paso clave para la exfoliación, es la adsorción y posterior reducción de los aniones, por lo cual a concentraciones muy elevadas  $\text{OH}^-$  se impide el ingreso de los iones utilizados para la exfoliación. Un mecanismo para la obtención de un grafeno de buena calidad en medio básico es propuesto por Tripathi et al. [165] es que los iones hidroxilos hidratados ( $2.53 \text{ \AA}$ ) ingresan con mayor facilidad entre la capas de grafeno, del grafito, y se adsorben polarizando la superficie, ello ejerce una presión sobre y bajo las capas del grafito; al ser más pequeños estos forman grafeno con 2 capas el cual será estable en medio básico. A continuación, en la **Tabla 10** se presenta un resumen con los principales picos (D, G, D', 2D y D+D') y sus posiciones, también se coloca el material grafénico que sería basado en la comparación con los patrones y los análisis antes mencionados (posición de G, ID/IG y posición y forma del pico 2D).

**Tabla 10.** Resumen de las posiciones e intensidades de los principales picos utilizados para la caracterización de materiales grafénico (D, G y 2D) así como relaciones entre estas utilizadas para evaluar la calidad y número de capas del material grafénico ( $I_D/I_G$ ,  $I_{2D}/I_G$ ).

	Muestra	Posición e intensidades de las bandas						$I_D/I_G$	$I_{2D}/I_G$	Resultado
		Pos. D	$I_D$	Pos. G	$I_G$	Posición 2D	$I_{2D}$			M. graf.
<b>Patrones</b>	Grafito	1337	0.1515	1566	1	2696	0.3236	0.1515	0.3236	Grafito
	Óxido de grafeno	1337	0.2126	1566	1	2682	0.3762	0.2126	0.3762	GO
	Grafeno 10L	1348	0.1023	1579	1	2715	0.4083	0.1023	0.4083	Grafeno
<b>M. Sulfato (SO4) (10V)</b>	DG(ácido)	1348	0.896	1584	1	2714	0.343	0.896	0.343	RGO
	DG(neutro)	1342	0.044	1571	1	2700	0.4717	0.044	0.4717	Grafito
	DG(básico)	1332	0.4	1561	1	2681	0.1984	0.4	0.1984	GO
<b>M. fosfato (PBS) (10V)</b>	DG(ácido)	1345	0.8824	1576	1	2694	0.4126	0.8824	0.4126	RGO
	DG(neutro)	1345	0.0414	1566	1	2696	0.3186	0.0414	0.3186	GO
	DG(básico)	1337	0.6555	1566	1	2687	0.3079	0.6555	0.3079	GO
<b>Fosfato y sulfato (10V)</b>	DG(ácido)	1345	0.9222	1578	1	2701	0.2557	0.9222	0.2557	RGO
	DG(neutro)	1342	0.0859	1561	1	2690	0.3964	0.0859	0.3964	Grafito
	DG(básico)	1342	0.71366	1573	1	2691	0.3341	0.71366	0.3341	GO

## Espectroscopía UV-Visible

Los materiales obtenidos fueron caracterizados por espectroscopía UV-Vis, descartando a las muestras con electrolito sulfato-fosfato. En la **Figura 52** se observan los espectros de los patrones utilizados (grafito, GO y grafeno de 10 capas) en ellas se distinguen dos bandas características, la primera  $\sim 230$  nm perteneciente a la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el enlace C=C y la segunda  $\sim 320$  nm perteneciente al salto  $n \rightarrow \pi^*$  en el enlace C=O [88,166]. Para muestras donde el óxido de grafeno GO, haya sido reducido la banda a  $\sim 230$  nm se puede desplazar hacia el rojo, 260 nm aproximadamente, debido a la restauración del sistema aromático conjugado [88].

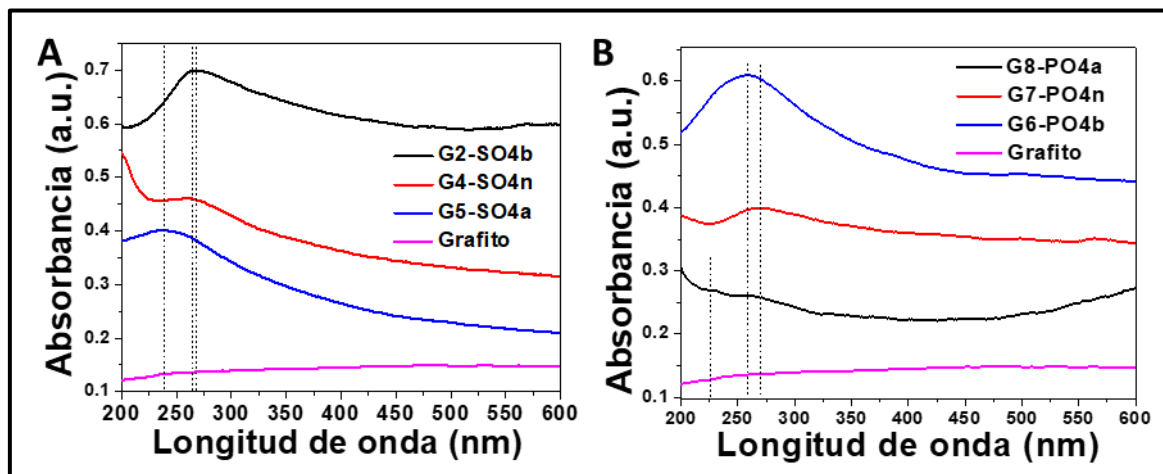


**Figura 52.** Espectros UV-Vis de patrones GO, Grafeno de 10 capas y grafito (A) y Espectros UV-Vis evaluando el efecto del potencial en la obtención de materiales grafénicos (B).

El efecto de pH en medios de iones sulfato y fosfato fue evaluado (**Figura 53**). En medio de iones sulfato, se observa el desplazamiento de la banda de 235 nm (G1-SO4b) hacia 261 nm (G3-SO4a), además la banda se hace más definida, lo cual nos indica que para este caso se tiene un material grafénico poco oxidado y con poca cantidad de defectos estructurales. Por otro lado, en medio neutro se observa una débil absorción en la región del visible.

En medio de iones fosfato a pH neutro se observa un desplazamiento hacia longitudes de onda más elevadas esto muestra que a pH neutro los iones fosfato cumplen la función de reductores, lo cual hace que la estructura del óxido de grafeno se regenere [88]. En medio ácido se observan dos pequeñas bandas a 231 nm y 260 nm lo cual indicaría la formación de un material con defectos estructurales, en medio básico se observa una banda de absorción ancha a 258 nm, que sería similar al caso de los iones sulfato en medio básico, formando

óxido de grafeno. Un resumen de los resultados obtenidos en esta sección es presentado en la **Tabla 11**.



**Figura 53.** Espectros UV-Vis de materiales grafénicos preparados a diferentes pH en medio de sulfatos (A) y fosfatos (B); (a: pH=2; n: pH = 7 y b: pH=12.5).

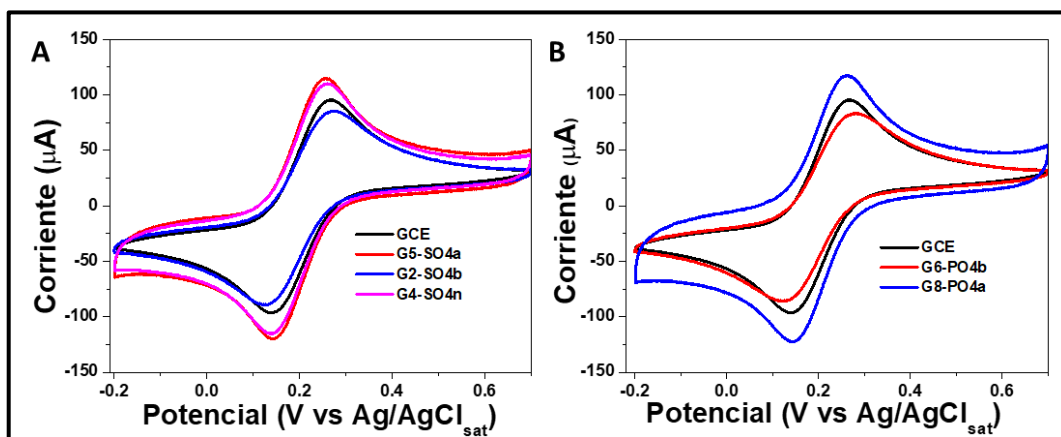
**Tabla 11.** Resumen de las posiciones de las principales bandas de absorción en los espectros UV-vis de los materiales grafénicos obtenidos a diferentes condiciones de pH y potencial aplicado de exfoliación en medio de sulfatos y fosfatos.

	Muestra	Banda C=C (nm)	Banda C=O (nm)	Material grafénico
<b>Patrones</b>	Grafito	---	---	Grafito
	Óxido de grafeno	283	~323	GO
	Grafeno 10L	270	---	Grafeno
<b>M. Sulfato (SO4) (10V)</b>	G3-SO4a	270	solapado	RGO
	G2-SO4n	238	solapado	Grafito
	G1-SO4b	265	solapado	GO
<b>M. Fosfato (PO4) (10V)</b>	G6-PO4a	258	solapado	Grafeno
	G5-PO4n	270	solapado	RGO
	G4-PO4b	260	solapado	GO

### Caracterización electroquímica

Las propiedades electroquímicas de un material pueden ser estudiados electroquímicamente a través de la interacción entre el material y los iones de la cupla  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  pues esta es sensible a grupos funcionales oxigenados, principalmente COOH, en la estructura de grafeno [167]. En los voltamperogramas de la **Figura 54** se compara el efecto del pH durante la exfoliación de grafito. Para las muestras preparada en medio básico

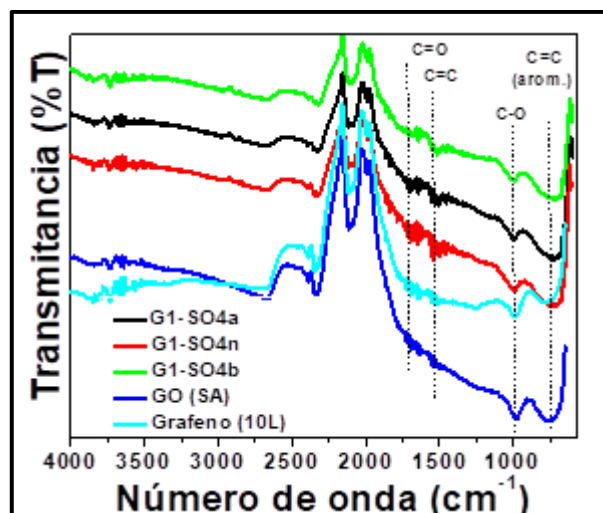
(G2-SO4b y G6-PO4b) se encontraron corrientes menores a las demás, causado por la cantidad de grupos oxigenados cargados negativamente (hidroxilos y carboxilos) bloquean la difusión de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  hacia la superficie del electrodo [167,168]. Además en el caso de G6-PO4b los iones fosfato se adsorben a la superficie del material gráfico [160]. En el caso de las muestras preparadas en medios ácidos la corriente es mayor, lo cual indicaría la formación de especies menos oxidadas como es el RGO [83].



**Figura 54.** Voltamperogramas en  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$  para los materiales gráficos en sulfatos (A) y fosfatos (B). Velocidad de barrido: 50 mV/s y (a: pH=2; n: pH = 7 y b: pH=12.5).

### Espectroscopía FTIR

En la **Figura 55** se tiene los espectros infrarrojos de las muestras de patrones de grafeno y óxido de grafeno y las del procedimiento en las que se obtenía mayor cantidad grafito exfoliado (medio de sulfatos). Los espectros muestran una banda muy pronunciada a extendida a números de onda elevados esto debido al estiramiento del grupo O-H las cuales se solapan con el estiramiento y flexión de los grupos C-H ( $>2250\text{ cm}^{-1}$ ), en todas las muestras observamos, además, los picos característicos de grupos funcionales oxigenados C=O ( $\sim 1708\text{ cm}^{-1}$ ), COO-H y CO-H ( $1366\text{ cm}^{-1}$ ) y C-O ( $\sim 964\text{ cm}^{-1}$ ) y los característicos del grupo C=C ( $\sim 1635\text{ cm}^{-1}$ ) y C=C aromático ( $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ ) [156,169].



**Figura 55.** Espectros FT-IR de las muestras obtenidas usando sulfato y patrones de GO y grafeno. (a: pH=2; n: pH = 7 y b: pH=12.5).

#### 4.3.3. Estudio experimental y computacional de las propiedades ópticas y electrónicas del compuesto TiO<sub>2</sub>/GOQDs

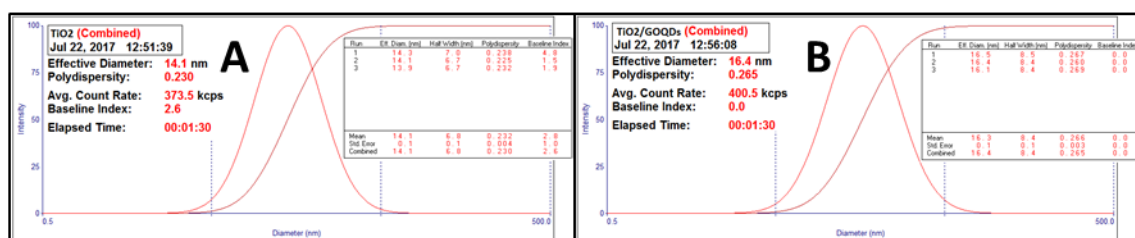
Las muestras de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/GOQDs (**Figura 56**) fueron preparadas según el procedimiento mencionado en la metodología. El cálculo de tamaño de partículas fue determinado por DLS, en dicha síntesis la medida en promedio realizada por triplicado de TiO<sub>2</sub> fue de 14.1 nm y para el TiO<sub>2</sub>/GOQDs fue de 16.4 nm, los índices de polidispersidad en ambos casos son 0.23 y 0.265 respectivamente (**Figura 57**).

La caracterización de estas partículas por espectroscopía Raman (**Figura 58.A**) se realizó en medio acuoso en los que se observan cuatro picos característicos de la fase anatasa del TiO<sub>2</sub> en polvo, para el compuesto (TiO<sub>2</sub>/GOQDs) se evidencian los cuatro picos con menor intensidad, además en estas muestras que observa la aparición de una banda de fluorescencia característica de materiales que contienen excesivos grupos funcionales.





**Figura 56.** Muestras sólidas de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  y el compuesto  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ .



**Figura 57.** La medida del tamaño de partícula para el (A)  $\text{TiO}_2$ , (B)  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$  fue realizado por DLS.

Los espectros FTIR de las muestras de  $\text{TiO}_2$ , GOQDS and  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$  son mostradas en la **Figura 58.B**. En ellos se observa una banda amplia de absorción a  $\sim 3210 \text{ cm}^{-1}$  la cual es causada por el estiramiento simétrico de los enlaces H-O y C-H, el pico a  $1680 \text{ cm}^{-1}$  es tribuido a un estiramiento asimétrico de los grupos C=O de los grupos carboxílico [170], los picos a  $1633 \text{ cm}^{-1}$  y  $1575 \text{ cm}^{-1}$  pertenecen a C=C aromático [43,171], los picos a  $1593$  y  $1416 \text{ cm}^{-1}$  a vibraciones asimétricas y simétricas de O-C-O [26], los picos entre  $1000$  y  $1100 \text{ cm}^{-1}$  están relacionados al enlace C-O [171], la amplia banda mostrada entre  $700$  y  $1100$  es causada por vibraciones de estiramiento de Ti-O-Ti [26].

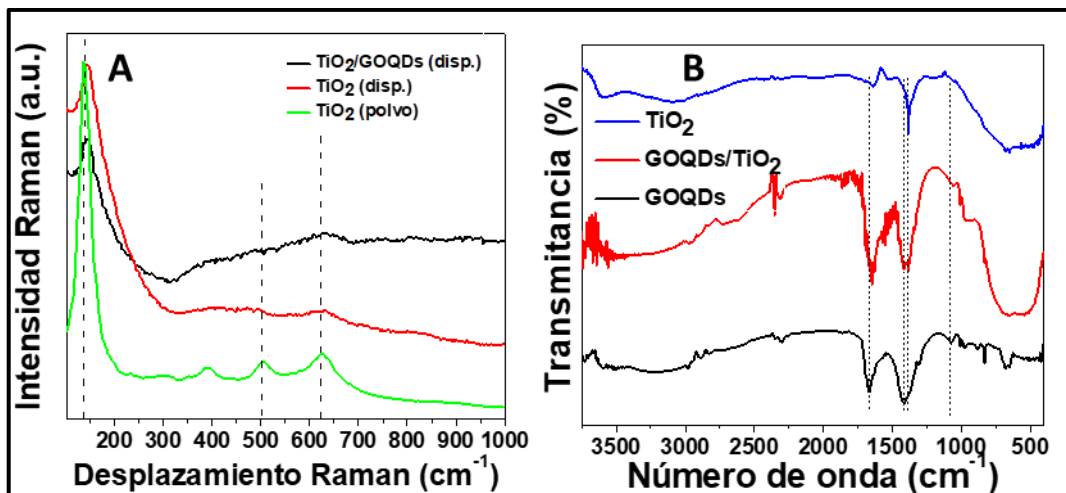


Figura 58. (A) Espectros Raman de TiO<sub>2</sub> (polvo y suspensión), TiO<sub>2</sub>/GOQDs (suspensión) y (B) FT-IR de TiO<sub>2</sub>, GOQDs y TiO<sub>2</sub>/GOQDs.

En la **Figura 59** se muestran los patrones de difracción de Rayos-X de compósitos de TiO<sub>2</sub>/GOQDs y TiO<sub>2</sub>, en ellos se puede observar la baja cristalinidad en las muestras (Al ser tratadas ambas a 200 °C), por la baja definición de los picos, además es posible distinguir diferentes picos pertenecientes a fases cristalinas distintas (Anatasa, Rutilo y Brookita) siendo la fase anatasa la predominante, además no se observa un desplazamiento en ellos por lo que podemos inferir que no hay una intromisión de los GOQDs en la estructura interna de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> [26]. De acuerdo a la ecuación de Scherrer, utilizando la amplitud de la mitad del pico (101), los tamaños de cristalita para ambas muestras son de 3.94 y 4.13 nm para el TiO<sub>2</sub> y el compuesto TiO<sub>2</sub>/GOQDs respectivamente.

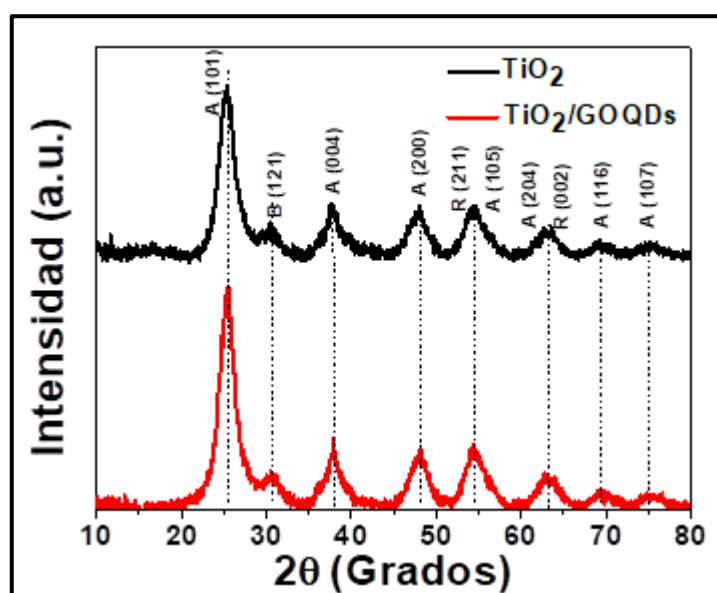


Figura 59. Patrones de DRX de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/GOQDs.

Con el objetivo de entender la composición química y enlaces en la superficie del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ , se realizó un análisis a los espectros obtenidos por XPS. En la **Figura 60.A** se observa la presencia de los elementos Ti, O y C, el espectro perteneciente al Ti no muestra desplazamientos en los picos del Ti 2p<sub>3/2</sub> (458.48 eV) lo cual indica que no hay ningún tipo de dopaje en la estructura del óxido [172]. En la **Figura 60.C** se presenta el espectro para el nivel 1s del O, al realizar el ajuste con curvas gaussianas se encontraron 3 picos centrados en 529.7, 530.8 y 532.3 eV, donde el primero está relacionado a los oxígenos de la red del  $\text{TiO}_2$  [173], los otros están relacionados a la presencia de grupos O-H y grupos oxigenados del GOQDs [174]. En el espectro del C1s (**Figura 60.D**) el pico a 284.8 es atribuido a los átomos de carbono con hibridización  $\text{sp}^3$  que forman los enlaces C=C [172], a 286.3 aparece un pico relacionado al enlace C-O y 288.0 atribuido al grupo C=O [174], no se observan picos a energías mayores a 286.5 eV que indican la presencia del enlace Ti-O-C [172]. La presencia de estos grupos oxigenados en los espectros del O1s y C1s corroboran los resultados obtenidos con técnicas aplicadas previamente respecto a la obtención de un material con cierto grado de oxidación los GOQDs.

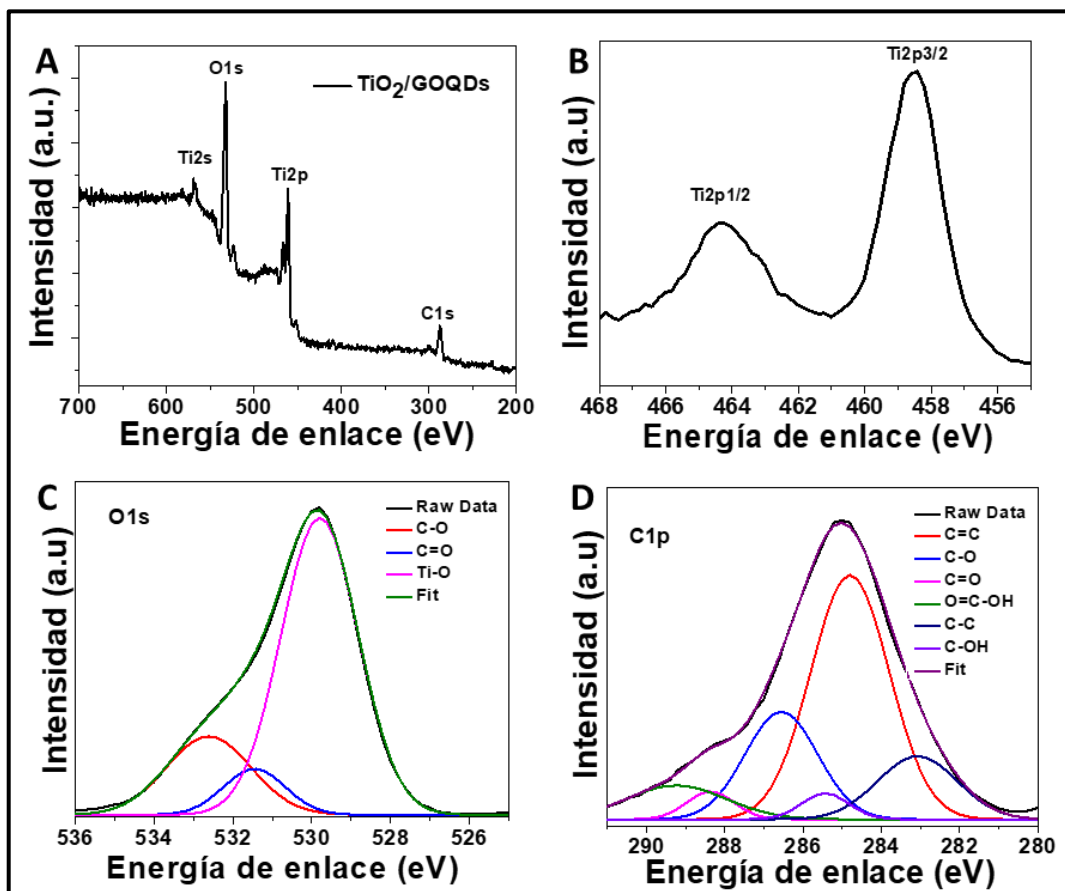
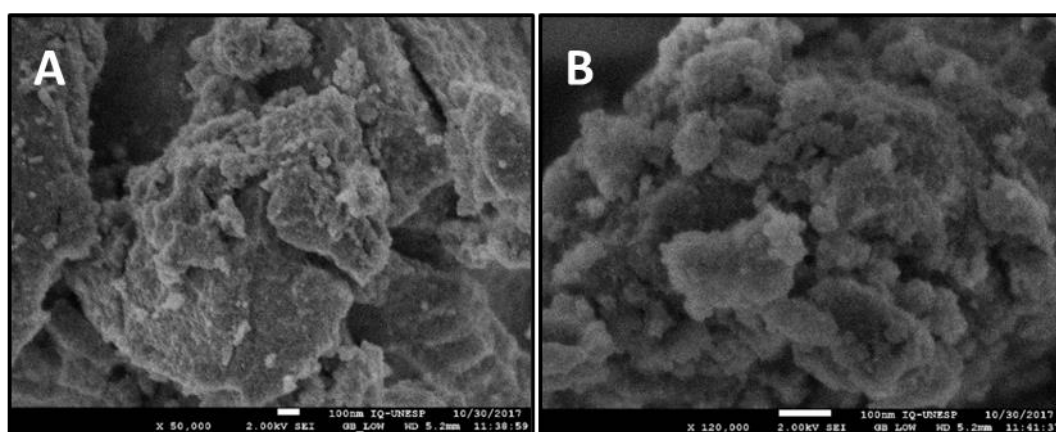


Figura 60. XPS de la muestra  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ .

Los estudios de la morfología del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$  fueron realizadas por microscopía electrónica de barrido con efecto de campo (FE-SEM). En las imágenes se observa que las partículas están densamente agregadas formando grandes cúmulos de partículas. Además, puede observarse que el tamaño promedio de las nanopartículas está entre 10 y 15 nm y poseen formas casi esféricas (**Figura 61.B**), resultados son acorde a los obtenidos por DLS y XRD.



**Figura 61.** Imágenes FE-SEM de una muestra en polvo de  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$  sintetizado con el método sol-gel y tratada a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

### **Análisis computacional de las propiedades ópticas y electrónicas de los GOQDs**

Las propiedades ópticas y electrónicas de los GQDs y puntos cuánticos de carbono oxidados (GOQDs) se estudiaron computacionalmente mediante la aplicación de principios de cálculos utilizando ondas planas proyectadas (PAW). Con el objetivo de entender la influencia de los átomos de oxígeno en los grupos COOH y OH,[109,171] las cuales se han reportado están presentes en este material (GOQDs) en la relación de 2:1 respectivamente, se realizaron cálculos para determinar la variación en las propiedades electrónicas y ópticas a partir de estos materiales. Como modelo de GQDs se utilizó el coroneno, el cual ha sido empleado ampliamente para este tipo de estudios.[171,175,176]

Para comprender las diferencias en cuanto a las propiedades electrónicas entre el GQDs y los GOQDs se calcularon las densidades electrónicas (**Figura 62**), se observa que a medida que el sistema aumenta en tamaño decrece la separación entre los orbitales frontera HOMO y LUMO. Los valores de energía del band gap ( $E_g$ ) son mostrados en la **Tabla 12**.

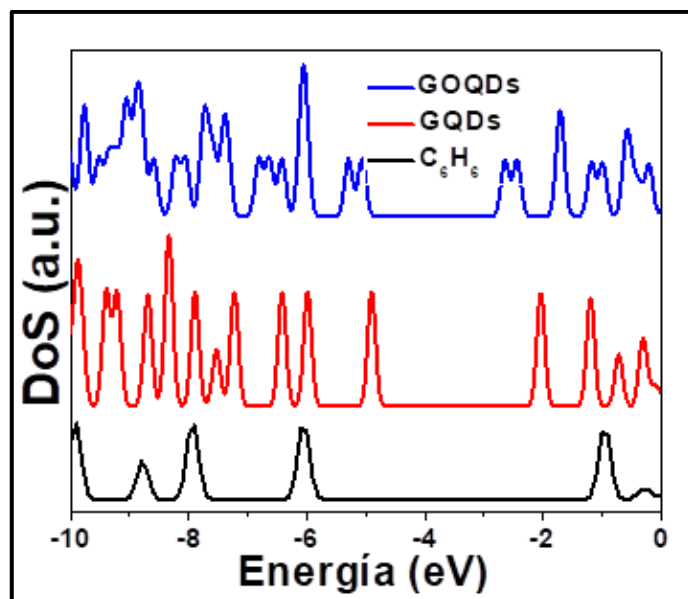


Figura 62. Densidad de estados electrónicos de  $C_6H_6$ , GQDs y GOQDs.

Tabla 12. Energías de los orbitales frontera y band gap de las especies  $C_6H_6$ , GQDs y GOQDs.

Especie	E (HOMO)	E (LUMO)	$E_g$
$C_6H_6$	-6.0547	-0.9538	5.1009
GQDs	-4.9027	-2.0368	2.8659
GOQDs	-5.0661	-2.6418	2.4243

Para estudiar con más detalle el efecto electrónico de incluir grupos funcionales oxigenados en la estructura de los GQDs se realizó un estudio de la densidad electrónica proyectada perteneciente a cada tipo de átomo (**Figura 63**). En ambos casos, GQDs y GOQDs, se observa la influencia de los estados C(2p) en las bandas de valencia y de conducción, sin embargo, en el caso de los GOQDs, se observa la introducción de nuevos estados electrónicos del O(2p) del OH y O(2p) del COOH en la banda de conducción, lo cual haría que los GOQDs actúen como semiconductores del tipo p [177]. Estos resultados son comparables con los obtenidos gráficamente mediante los orbitales frontera de estos materiales.

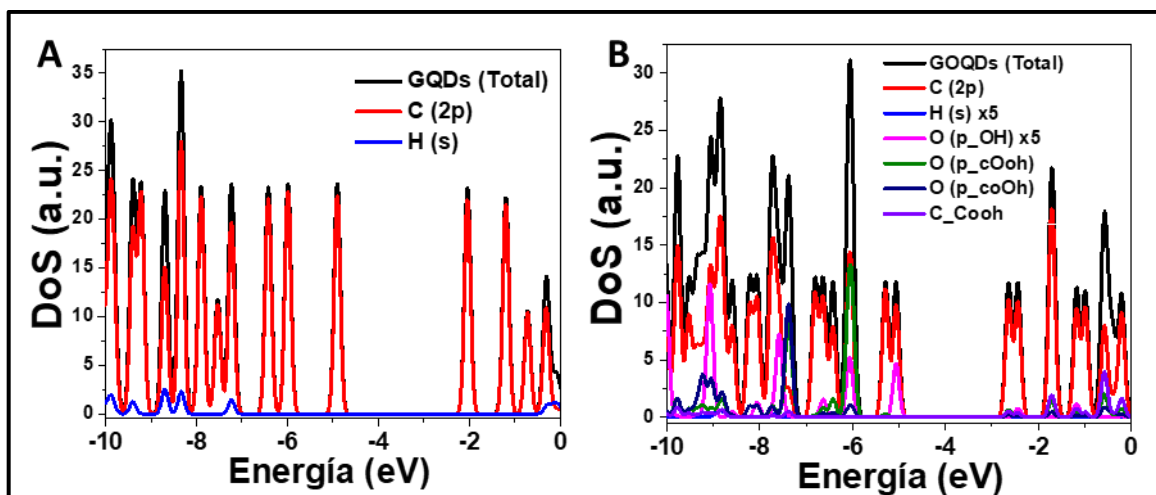


Figura 63. Densidad de estados electrónicos proyectados de GQDs (A) y GOQDs (B)

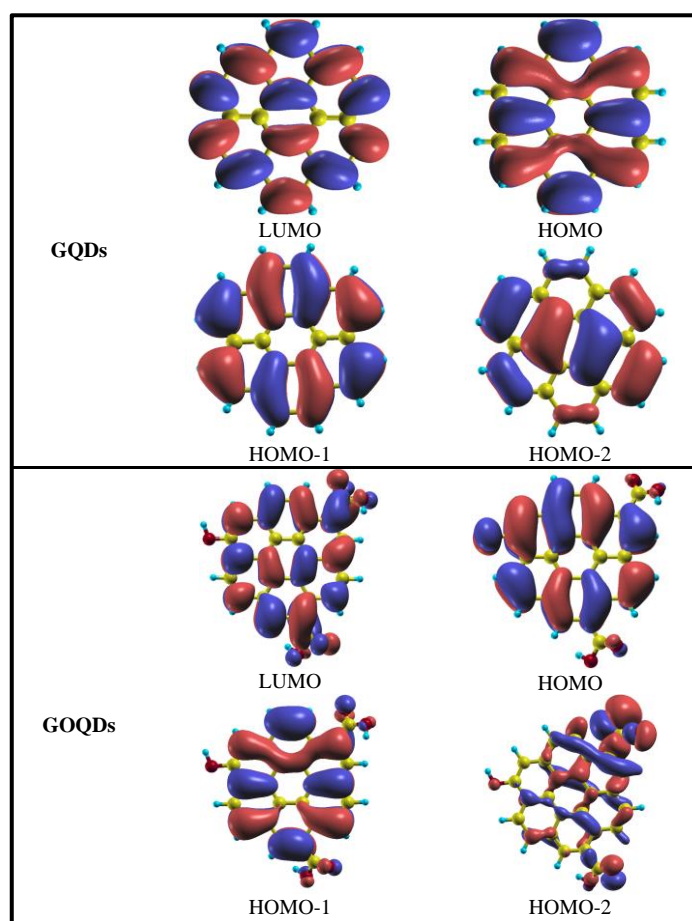
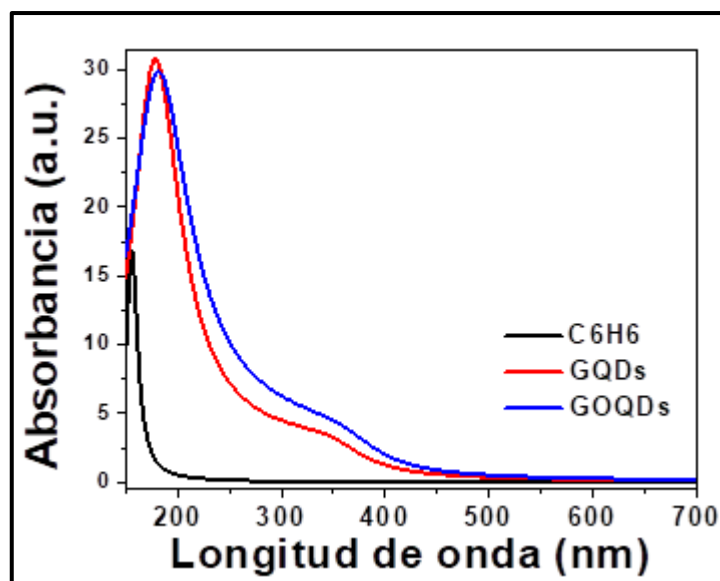


Figura 64. Orbitales frontera de GQDs y GOQDs (isov. 0.00025)

Los orbitales frontera de GQDs y GOQDs son mostrados en la **Figura 64** como puede verse en el HOMO y LUMO (GQDs) la deslocalización  $\pi$ , es distribuida a lo largo de la partícula[178]. Este resultado demuestra que para una excitación en el sistema la respuesta óptica pertenece a la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los enlaces C=C. Para el caso del

GOQDs, el HOMO y LUMO se extiende a lo largo de toda la partícula con una diferencia, la densidad electrónica se extiende hacia los grupos COOH y OH especialmente a los electrones no enlazantes  $n$  del oxígeno, por lo que su respuesta a una excitación electrónica pertenece a la transición  $n \rightarrow \pi^*$  en el enlace  $C=O$ . De forma complementaria, de acuerdo los resultados (HOMO-1 y HOMO-2) los grupos oxigenados principalmente los que contienen el grupo carbonilo ( $C=O$ ) contribuyen en los estados energéticos de los GOQDs.

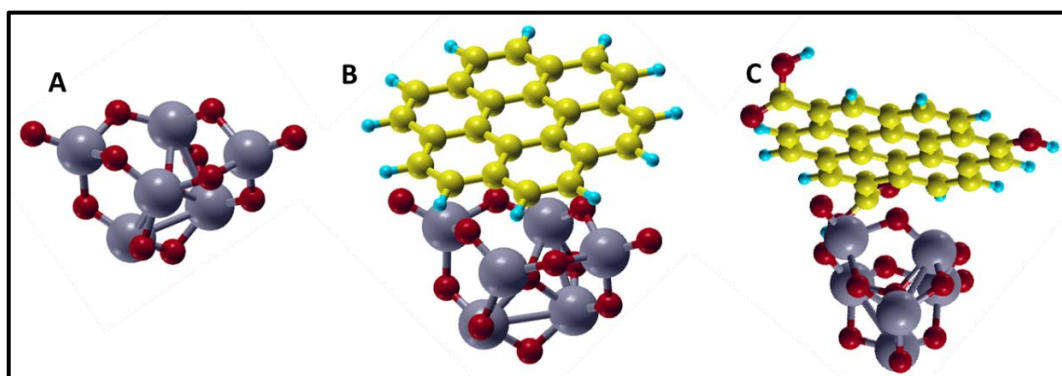
En la **Figura 65** se presentan los espectros de absorción calculados para el  $C_6H_6$  cuya aproximación es muy cercana a los valores experimentales, GQDs y GOQDs. En estos espectros se observa que a mayor tamaño de los GQDs se tiene un desplazamiento hacia el rojo de la banda perteneciente a la transición electrónica  $\pi \rightarrow \pi^*$  en los enlaces  $C=C$ , además se observa un desplazamiento de la banda de absorción perteneciente a la transición electrónica  $n \rightarrow \pi^*$  de los grupos  $C=O$ . Estos resultados concuerdan con los estudios experimentales.



**Figura 65.** Espectros UV-Vis calculados de  $C_6H_6$ , GQDs y GOQDs (mediante por TFDFT utilizando ups pbe).

## Análisis computacional y experimental de las propiedades ópticas y electrónicas del compuesto $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$

Con el objetivo de estudiar el efecto de las partículas de GQDs y GOQDs (oxidados en los bordes) se estudiaron muestras representativas de estos materiales. De acuerdo a los resultados obtenidos por D Cákır et al, para pequeños clusters de  $(\text{TiO}_2)_n$  la estructura más estable se alcanzará con  $n=6$  y sería el cluster con mayor posibilidad de formación y con menor energía de nucleación [179]. Además la **Figura 66.A**, muestra la estructura del isómero más estable de  $(\text{TiO}_2)_6$  y el cual ha sido usado para diferentes cálculos: hidrogenación[180], propiedades magnéticas[181], aplicaciones fotovoltaicas[182]. Por otro lado el uso coroneno es utilizado como modelo molecular de puntos cuánticos de carbono GQDs y GOQDs (**Figura 66.B y C**) [171,175,176].



**Figura 66.** Nanocluster de  $\text{TiO}_2$  (A),  $\text{TiO}_2/\text{GQDs}$  (B) y  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$  (C) utilizados para el estudio de propiedades ópticas y electrónicas de este tipo de materiales.

La **Figura 67.A** muestra los espectros UV-Vis de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$  obtenidos experimentalmente, se observa que el  $\text{TiO}_2$  absorbe radiación a partir de 380 nm mientras que por su parte el compuesto  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$  muestra una zona de absorción más amplia y a longitudes de onda más anchas (llegando al visible). Esto corrobora la doble función que cumplen las partículas de GOQDs (desplaza la absorción hacia el rojo y contribuiría a disminuir la recombinación). De forma similar a los resultados experimentales, los espectros UV-Vis calculados (**Figura 67.B**) muestran un corrimiento hacia el rojo en la absorción de luz, el caso del compuesto de  $\text{TiO}_2/\text{GOQD}$  muestra un desplazamiento mayor al de  $\text{TiO}_2/\text{GQDs}$  evidenciando un efecto causado por los grupos oxigenados.



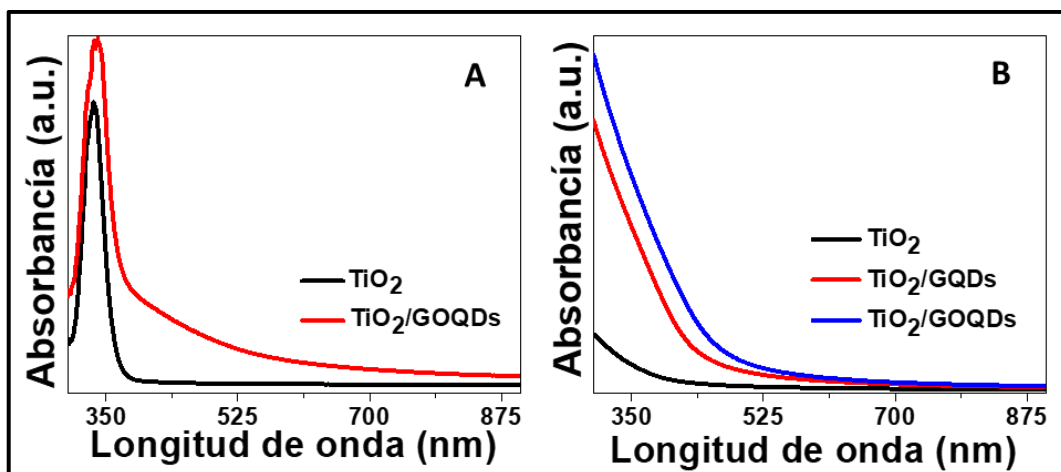
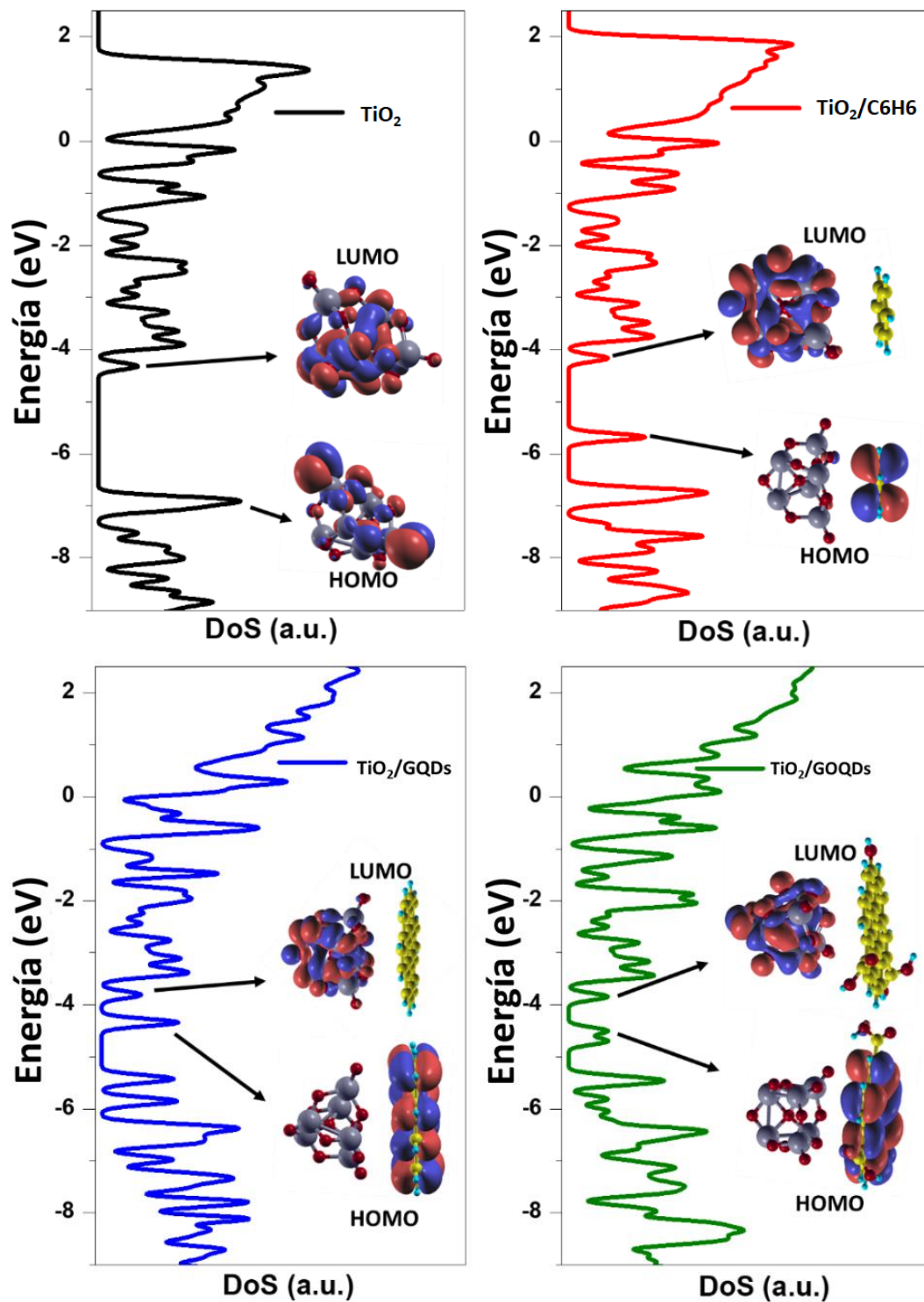


Figura 67. Espectros UV-Vis para el TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/GOQDs, Experimental (A) y Calculadas (B).

La influencia de los materiales carbonosos (benceno, GQDs y GOQDs) en las propiedades electrónicas y ópticas de los materiales compósitos son estudiadas a través de la variación de las curvas de densidad de estados (DoS). En todos los casos se observa una contribución de las especies carbonosas en la banda de valencia del TiO<sub>2</sub> y principalmente en el band gap, donde se localiza el HOMO de los compósitos. Por el contrario, el LUMO tiene una contribución más significativa por parte del óxido metálico siendo determinada principalmente por los orbitales d del Ti. En los DoS se observa además la aparición de más bandas entre el band gap del TiO<sub>2</sub>.

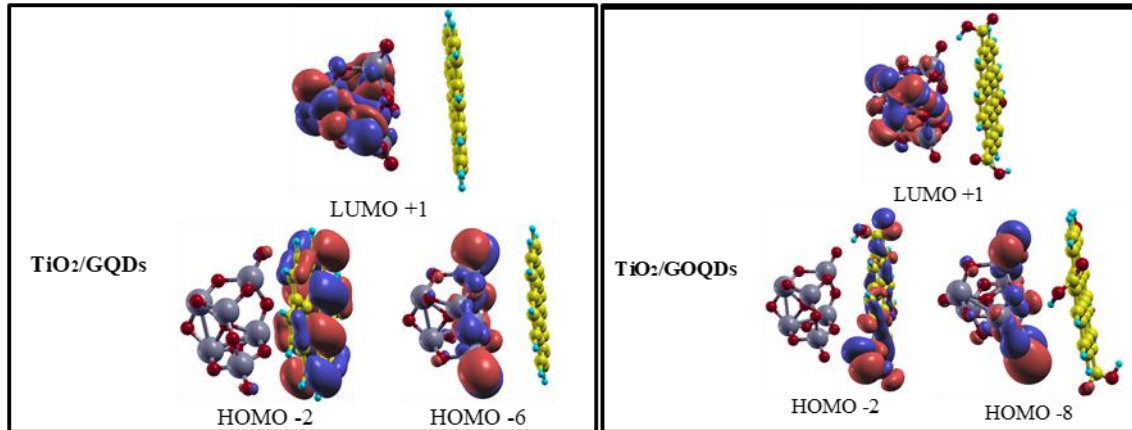
Además, con el objetivo de visualizar los niveles de energía que intervienen directamente en los procesos fotoelectrónicos en la **Figura 68** se muestra la densidad electrónica de los orbitales frontera de los nanocompósitos. En estas graficas se puede observar que los niveles de energía LUMO de los compósitos son más energéticos que la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>, lo cual permite una transferencia electrónica a la banda de conducción del óxido [183].



**Figura 68.** Densidad de estados electrónicos (DOS) del TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> y los nanocompuestos estudiados TiO<sub>2</sub>/GQDs y TiO<sub>2</sub>/GOQDs.

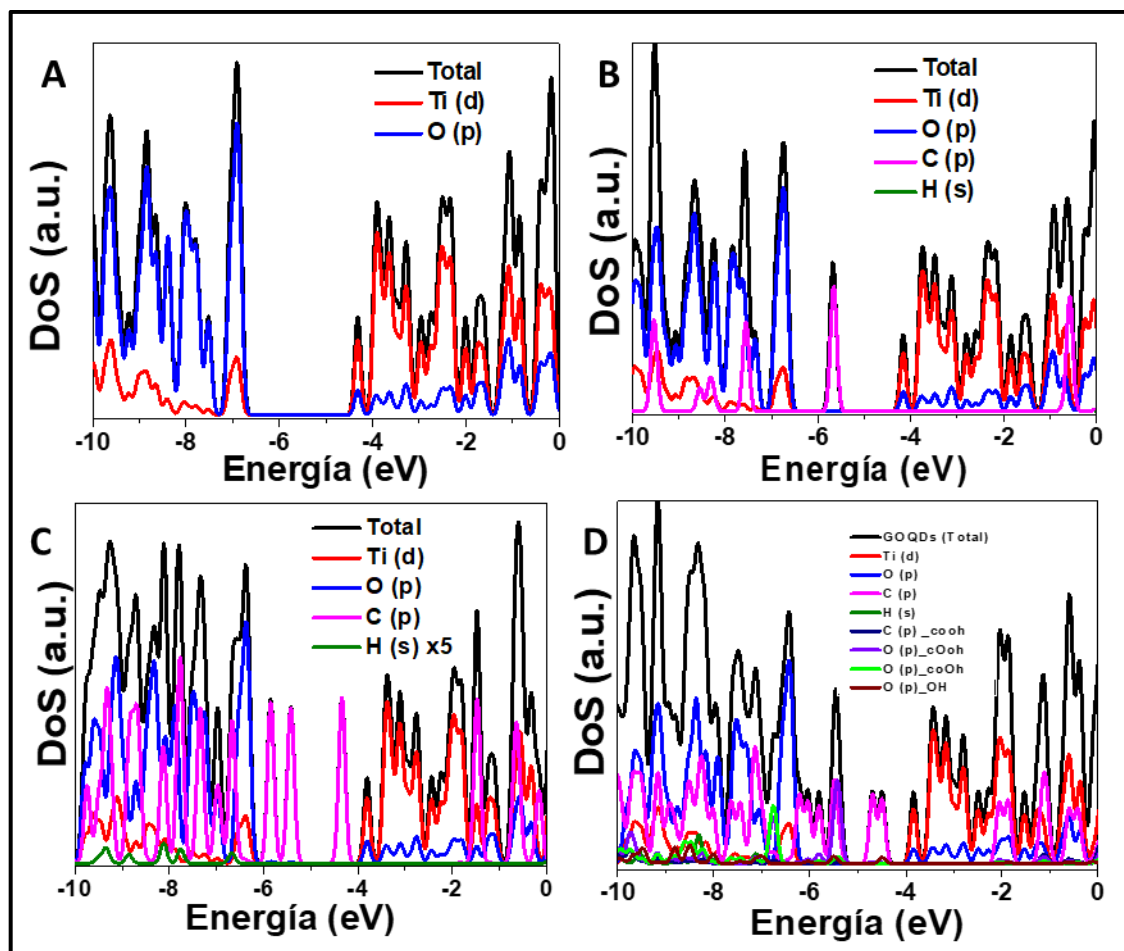
Por otro lado, la distribución de los orbitales atómicos (**Figura 69**) ofrece una visión intuitiva de la separación de carga, la cual será favorecida si existe una distribución entre los orbitales ocupados y desocupados. Además, a partir de estos resultados no se observó una distribución electrónica en la interfase del TiO<sub>2</sub> con GQDs y GOQDs lo cual nos indica que

no hay un fuerte acoplamiento entre estos materiales, esta interacción estaría dominada por fuerzas de Van der Waals [184].



**Figura 69.** HOMO Y LUMO de los nanocompuestos estudiados  $\text{TiO}_2/\text{GQDs}$  y  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$

Como se mencionó anteriormente la presencia de GQDs y GOQDs varía las propiedades electrónicas del  $\text{TiO}_2$ , debido a los nuevos estados electrónicos pertenecientes a los materiales gráficos los cuales se introducen dentro del band gap del  $\text{TiO}_2$ . Para el caso del  $\text{TiO}_2$  (**Figura 70.A**) La estructura de bandas está compuesta por los estados O(2p) y Ti(3d) en las bandas de valencia y de conducción respectivamente. Para el compuesto  $\text{TiO}_2/\text{GQDs}$  la banda de valencia (HOMO) consiste en estados C(2p) deslocalizados. Para el caso del compuesto  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$  la excitación electrónica será entre los estados C(2p) y O(2p) del GOQDs hacia los estados Ti (3d) y O (2p) del  $\text{TiO}_2$  (**Figura 70.B,C y D**). Es decir, los GOQDs introducen estados ocupados cercanos a la banda de valencia del  $\text{TiO}_2$ . Además por las posiciones de las bandas de valencia y conducción del  $\text{TiO}_2$  y el HOMO y LUMO en los GOQDs la interacción de estas formarán una heteronjunción del tipo II [185]. Además, la **Figura 70.D** muestra que los grupos oxigenados -COOH y -OH tienen estados que pueden liberar con mayor facilidad sus electrones siendo sitios de transferencia de carga.



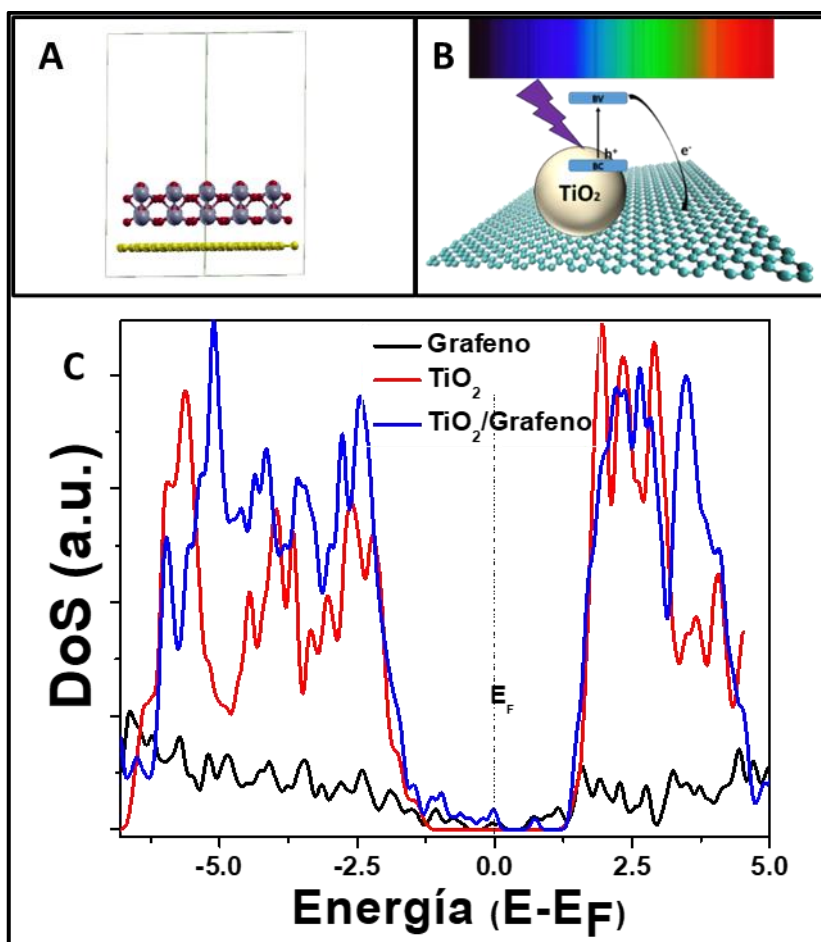
**Figura 70.** Densidad de estados electrónicos proyectados (PDOS) del  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{C}_6\text{H}_6$  y los nanocompuestos estudiados  $\text{TiO}_2/\text{GQDs}$  y  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ .

### Estudio computacional de la interfase $\text{TiO}_2/\text{Grafeno}$

Con el objetivo de estudiar el efecto del grafeno en las propiedades electrónicas de las partículas de  $\text{TiO}_2$  a nivel bulk, se realizó un estudio computacional de las propiedades relacionadas a un mejoramiento de las propiedades catalítica y electrocatalíticas como es la densidad de estados electrónicos (DoS).

En la **Figura 71.A** se muestra la interfase formada por el  $\text{TiO}_2$  y el grafeno. Además, la DoS calculada para el estado optimizado se presenta en la **Figura 71.C**. Los DoS nos indican que el grafeno produce cambios significantes en las propiedades electrónicas del compuesto por introducción de estados electrónicos dentro del band gap del  $\text{TiO}_2$  principalmente causado por los orbitales  $\text{C}(2p)$ . En estas gráficas para el grafeno se encontró un band gap nulo (Punto de Dirac). Además, se observa que la DoS en el grafeno es menor cerca al punto de Dirac lo que posibilita un flujo sencillo y rápido de electrones entre la banda de valencia y la banda de conducción. Para el  $\text{TiO}_2$  (rutilo) se obtuvo  $E_g=2.8$  eV el cual es cercano al valor

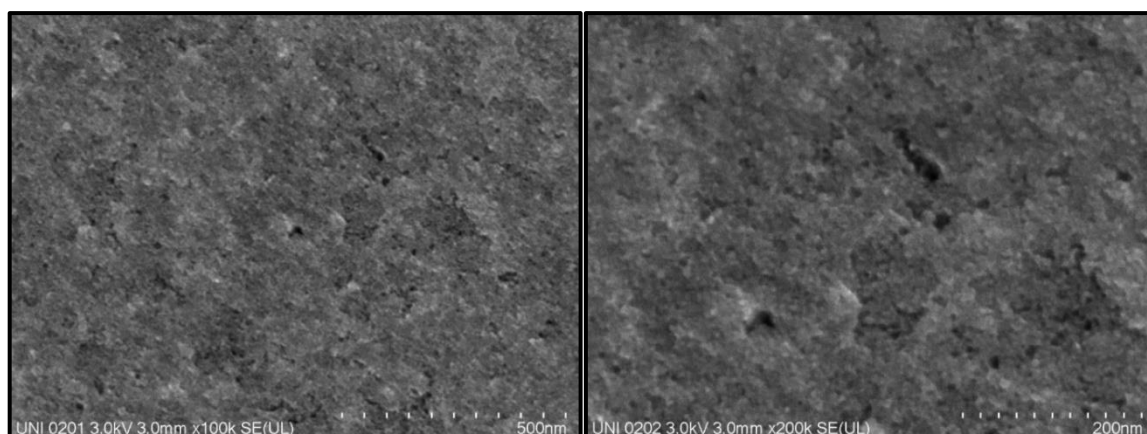
experimental ( $E_g=3.03$  eV) del rutilo bulk. De acuerdo a este resultado el comportamiento de los materiales grafénicos en este sistema sería como un transportador de electrones, lo cual ayudaría en la separación de cargas (electrón-hueco) como se grafica en la **Figura 71.B**.



**Figura 71.** Estructura de la interfase Rut/Grafeno optimizada (A), Efecto del uso de grafeno como soporte para procesos electro y fotoelectroquímicos (B) y (C) DoS de los materiales TiO<sub>2</sub>, Grafeno y Gr/TiO<sub>2</sub>.

### Caracterización de las películas de TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/GOQDs sobre SS-304/GO por el método de Dip-Coating

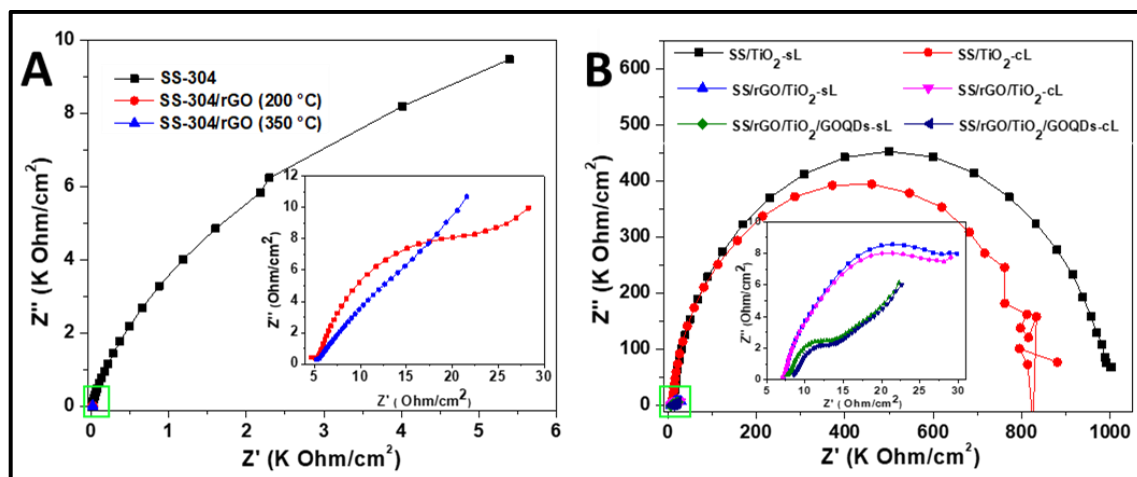
Con el objetivo de evaluar las propiedades electrónicas y ópticas de los materiales estudiados se realizó un ensayo fotoelectroquímico para evaluar la fotocorriente generada en diferentes sistemas SS-304, SS-304/TiO<sub>2</sub>, SS-304/rGO, SS-304/rGO/TiO<sub>2</sub> y SS-304/rGO/TiO<sub>2</sub>/GOQDs. Para ello inicialmente se realizaron pruebas para caracterizar las películas formadas. La **Figura 72** muestra una micrografía FE-SEM de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/GOQDs soportadas en GO/SS-304, en ellas se observa una distribución homogénea de la película formada cubriendo el sustrato completamente, lo cual es correcto para aplicaciones fotoelectroquímicas [186].



**Figura 72.** Imagen FE-SEM de una película de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/GOQDs sobre GO/SS-304 por el método Dip-Coating y tratada a 200 °C.

Con el objetivo de evaluar las propiedades de transporte y transferencia de carga se realizaron estudios experimentales de EIS en medio de  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  y computacionales de distribución de carga (mapa electrostático) mediante el procedimiento sugerido por A. Ali et al [187]. Durante el depósito electroforético se produce una reducción parcial de los flakes de GO [85] dando lugar a la formación de la película de rGO sobre el SS-304, lo cual es evidenciado por la disminución de la resistencia a la transferencia de carga de la muestra de SS-304 y SS-304/rGO (**Figura 73.A** y **Tabla 13**). Un tratamiento térmico de las películas de rGO formadas causa una variación en la resistencia a la transferencia de carga, el tratamiento a 350 °C hace que este se incremente, lo cual no favorecería su uso como electrodo en un proceso fotoelectrocatalítico. De acuerdo a ello se eligió la muestra tratada a 200 °C.

De igual manera se evaluó la resistencia a la transferencia de carga para una película de TiO<sub>2</sub> depositada directamente sobre SS-304 y SS-304/rGO (**Figura 73.B**), los resultados mostrados en la **Tabla 13** muestran que tal transferencia es mayor para el caso donde el TiO<sub>2</sub> es depositado sobre SS-304/rGO. Finalmente, la presencia de los GOQDs sobre el TiO<sub>2</sub> causa una variación en el comportamiento eléctrico de estas respecto al TiO<sub>2</sub>, primero porque la  $R_{ct}$  cambia de 17.89 a 32.73  $\Omega$ , lo cual sería por la repulsión entre los grupos oxigenados de los GOQDs hacía las especies  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$  [167].



**Figura 73.** Espectroscopía de impedancia SS-304/GO (A) y TiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>/GOQDs (B). Electrolito [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/-4-</sup> 5 mM en KCl 0.1 M. (sL: sin luz UV y cL: con luz UV)

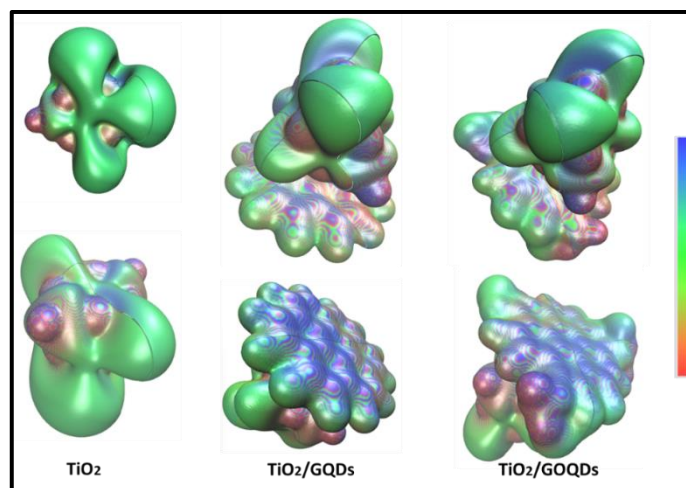
**Tabla 13.** Circuitos equivalente y valores de las resistencias en tales circuitos (Electrolito [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-/-4-</sup> 5 mM en KCl 0.1 M).

Muestra	Circuito equivalente	Resistencias (Ohm)
SS-304		R1=R <sub>s</sub> =4.95 R2=R <sub>ct</sub> =28980
SS-304/GO (200)		R1=R <sub>s</sub> =10.49 R3=R <sub>ct</sub> =12.47
SS-304/GO (350)		R1=R <sub>s</sub> =4.97 R2=R <sub>ct</sub> =108.41
SS-304/TiO <sub>2</sub>		R1=R <sub>s</sub> =10.42 R2=R <sub>ct</sub> =1006
SS-304/GO/TiO <sub>2</sub>		R1=R <sub>s</sub> =7.15 R2=R=9.018 R3=R <sub>ct</sub> =17.89
SS-304/GO/TiO <sub>2</sub> /GOQDs		R1=R <sub>s</sub> =8.16 R2=R=1.828 R3=R <sub>ct</sub> =32.73

Las curvas de impedancia están relacionadas a la distribución de carga en las partículas que se ubican en la superficie del electrodo, por ello se realiza un análisis de la distribución de carga en estos materiales a través del análisis de mapas de potencial electrostático (MEP) en los cuales las regiones con potencial electrostático negativo corresponden a la superficie roja mientras que para regiones con potenciales electrostáticos positivos son representados con superficies azules (**Figura 74**). En los MPE, se observa que para el caso del TiO<sub>2</sub> una mayor densidad de carga negativa envuelve los átomos de oxígeno que se encuentran presentes en el material, los átomos de titanio se muestran como regiones neutrales. Por otro lado, la inclusión de GQDs y GOQDs si bien ofrece al electrolito una



zona de positiva, los sitios donde se da la transferencia de carga como son los grupos oxigenados (como fue observado en la **Figura 70.D**) son regiones con potenciales electrostáticos negativos y que causarían una cierta repulsión hacía las especies electroactivas  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , incrementando la resistencia a la transferencia de carga.

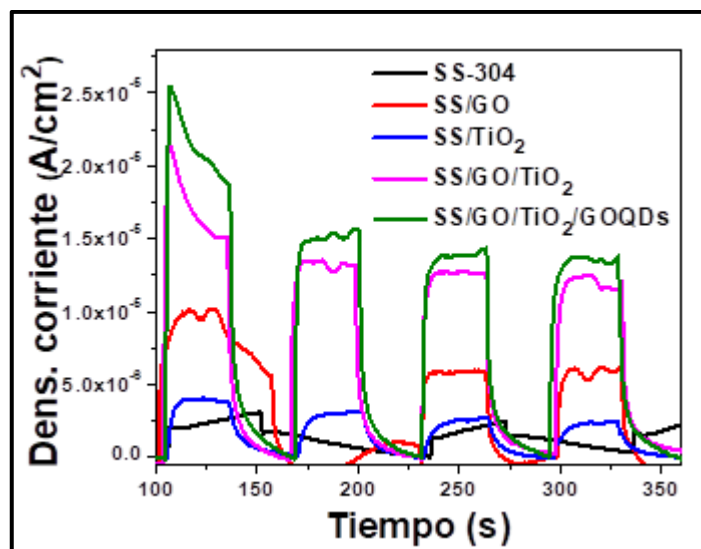


**Figura 74.** Mapas de potencial electrostático de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{GQDs}$  y  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ .

### **Prueba fotoelectroquímica y mecanismo de actividad fotoelectroquímica**

Para estudiar la separación de carga y el performance de la transferencia electrónica se midieron las respuestas de fotocorriente (**Figura 75**), para estas medidas se aplicó un voltaje de 0.5 V con iluminación UV (370 nm) y sin ella. La fotocorriente es una respuesta de los electrones fotogenerados, los cuales son excitados de la banda de valencia a la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$ . En el caso del  $\text{TiO}_2$  y del compuesto la respuesta es rápida y uniforme, sin embargo la respuesta en el  $\text{TiO}_2$  es baja debido a la fácil recombinación de los pares hueco-electrón. En el caso de la muestra  $\text{SS}/\text{GO}/\text{TiO}_2$  la fotocorriente es tres veces más alta que para el  $\text{SS}/\text{TiO}_2$  lo cual indica que los electrones foto-inducidos fueron transferidos al GO reduciendo la recombinación de los pares hueco-electrón [174]. Para el caso de la muestra  $\text{SS}/\text{GO}/\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$  se observa un incremento en la corriente respuesta, mostrando así que los GOQDs mejoran la separación de carga y la transferencia electrónica.

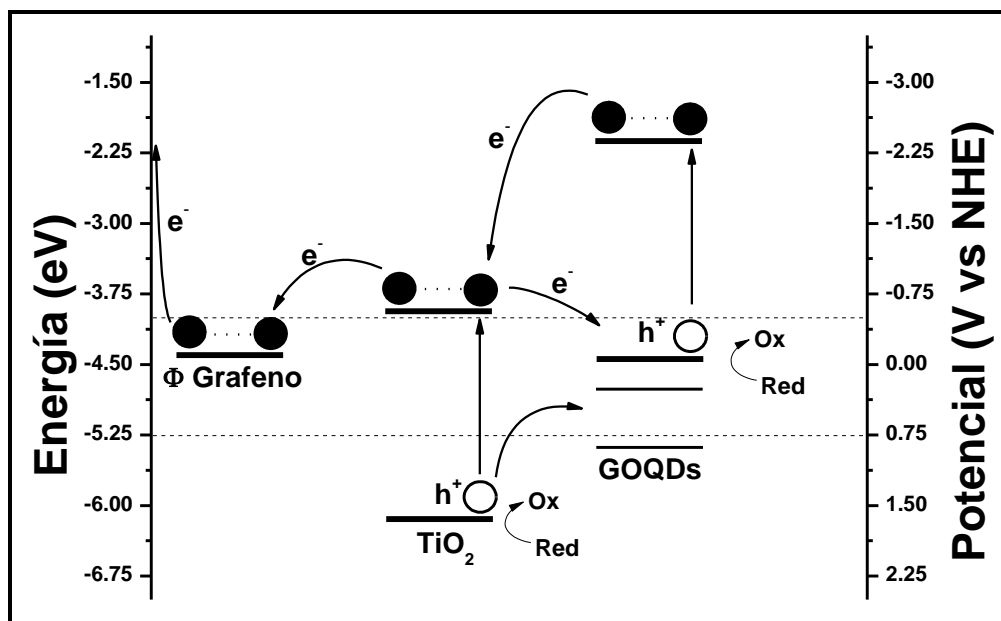




**Figura 75.** Curvas de incremento y decaimiento de fotocorriente en función del tiempo.

Los resultados presentados en esta sección son congruentes con los obtenidos experimentalmente por Wang et al. [59], quien a partir de experimentos basados en análisis de UV-Vis aplicando modelos de Tauc, encontró un estrechamiento del band gap en compósitos de TiO<sub>2</sub>/GQDs que se hace más pequeño con el incremento de tamaño de los GQDs, a partir de este resultado se propone un mecanismo que explique este fenómeno a partir de la introducción de estados electrónicos de los GQDs en el band gap del TiO<sub>2</sub>.

El mecanismo de absorción de radiación del compósito TiO<sub>2</sub>/GOQDs (heterojunción del tipo II) en un proceso fotoquímico basado en nuestros resultados se presenta en el **Esquema 3**, la presencia de los GOQDs generan nuevos pares hueco-electrón por absorción a menores energías (UV-Vis), además estos ayudan a separar las cargas hueco-electrón generadas en el TiO<sub>2</sub> (test fotoelectroquímico). Por otro lado, los electrones fotogenerados pueden dar un salto al material grafénico (función trabajo 4.2-4.4 eV dependiendo de los defectos que contenga) [188] ayudando también en la separación de cargas. Todos estos procesos ayudarían a incrementar la eficiencia en procesos fotoquímicos por parte de este tipo de materiales compósitos semiconductores.



**Esquema 3.** Diagrama de niveles de energía y mecanismo de generación de la fotocorriente en el sistema SS/Gr/TiO<sub>2</sub>/GOQDs

#### 4.3.4. Conclusiones del apartado

Se sintetizaron nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, con predominio de la fase anatasa, utilizando un método por el cual el tamaño de partícula depende del pH.

Se realizó un estudio para la obtención de materiales grafénicos mediante exfoliación electroquímica de electrodos de grafito. Para ello se evaluó el potencial aplicado, el efecto de las sales y pH, con mejores resultados a 10 V y utilizando sulfato como electrolito. Se observó que a valores de pH ácidos se obtiene RGO, mientras que a valores de pH alcalino se obtiene GO. Se utilizó el GO sintetizado directamente para el electrodeposición sobre acero inoxidable (SS-304) obteniéndose películas homogéneas, estables y parcialmente reducida.

Se sintetizó el compuesto GOQDs/TiO<sub>2</sub> y se caracterizó mediante técnicas como FTIR, XRD, FE-SEM, XPS y espectroscopía UV-Vis. Sus propiedades fotoelectrocatalíticas fueron evaluadas en muestras depositadas por dip-coating en el sustrato preparado previamente (SS-304/RGO), encontrándose un incremento en la fotocorriente del TiO<sub>2</sub>/GOQDs en comparación con el TiO<sub>2</sub>. A la par, los estudios teóricos de este material muestran que el TiO<sub>2</sub> y los GOQDs forman una heterojunción del tipo II y que los GOQDs se comportan como un semiconductor del tipo p. Finalmente se propone un mecanismo del proceso fotocatalítico y la doble función que cumplen los GOQDs en este proceso.

## CONCLUSIONES

Se realizó un estudio de la síntesis de puntos cuánticos de óxido de grafeno por el método de carbonización electroquímica en medio alcohólico, a partir de los resultados por UV-Vis y FT-IR se encontró que tanto en medio ácido como en medio básico se obtienen GOQDs con mayor grado de oxidación en comparación con la síntesis en medio neutro. Se propuso un mecanismo de formación de GOQDs racionalizado por estudios aplicando DFT en el cual el paso más importante es la formación de acetaldehído por la oxidación de etanol catalizada por el medio.

Aplicando métodos de dinámica molecular, se evaluó el comportamiento de los GOQDs en solventes de naturaleza diferente (agua, etanol, acetona, cloroformo, tolueno y n-hexano) en ellos se determinó que diferentes tipos de interacciones dominan estos procesos (interacciones de van der Waals, interacciones electrostáticas, apilamiento  $\pi$ - $\pi$ , enlaces de hidrógeno y colisión de las moléculas de solvente) y la importancia de los grupos funcionales presentes. Los resultados obtenidos indican que el orden de agregación de los GOQDs en diferentes medios es: agua > hexano > acetona > cloroformo > tolueno y etanol.

Se estudio experimental y computacionalmente el efecto de los GOQDs en el compuesto  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$ , para lo cual se sintetizaron nanopartículas de óxido de titanio  $\text{TiO}_2$  (tamaño de cristalita de 3.9 nm) y el compuesto  $\text{TiO}_2/\text{GOQDs}$  (cristalita de 4.1 nm) en el que la inclusión de los GOQDs no tuvo efecto en la estructura ni el tamaño de las partículas. Experimentalmente por espectroscopía UV-Vis se observó que los GOQDs amplían el rango de absorción del  $\text{TiO}_2$  y mediante técnicas fotoelectroquímicas se observó un incremento en la fotocorriente del compuesto. Los estudios computacionales de las propiedades electrónicas de los materiales realizados por DFT muestran que los GOQDs se comportan como semiconductores tipo p mientras que la especie no oxidada GQDs son del tipo n. En el compuesto estos introducen estados electrónicos, principalmente de los grupos OH y COOH, en el band gap del  $\text{TiO}_2$  formando una heterojunción del tipo II que explica el incremento en el rango de absorción de radiación y el incremento de la fotocorriente al contribuir en la separación de cargas fotogeneradas.

## PERSPECTIVAS

Para una mejor comprensión del mecanismo de formación de los GOQDs se debería realizar un estudio completo por DFT encontrando los estados de transición. Las cuales experimentalmente puede ser seguidas aplicando métodos espectro-electroquímicos o utilizando una microbalanza de cristal de cuarzo para la detección de los cambios de masa. Además, las micrografías utilizando HR-TEM serían de un apoyo importante en la determinación del tamaño de partícula.

El efecto de la agregación de los GOQDs en diferentes medios puede ser estudiada a más detalle utilizando TD-DFT e incluyendo los solventes de manera implícita así como analizar por este mismo método las estructuras que forman entre sí los GOQDs: paralelo, paralelo desplazado y T-shape. De los resultados obtenidos en esta sección puede extraerse para futuros trabajos experimentales, el uso de solventes como etanol o tolueno para la preparación de compósitos basados en GOQDs.

Los resultados obtenidos en la última sección sugieren que los GOQDs tienen una mejor actividad fotocatalítica para reacciones de reducción, es por ello que acoplarla a materiales con propiedades que favorecen la oxidación puede dar lugar a un material con propiedades que pueden ser utilizadas para el proceso de descomposición de agua. Además, estudiar las estructuras electrónicas de los compósitos de  $\text{TiO}_2$  con GOQDs dopados con N, B, o S sería interesante puesto que al ser los GOQDs semiconductores la inclusión de dopantes modifica el nivel de Fermi, afectando directamente sus propiedades fotocatalíticas.

Finalmente, todos los métodos computacionales aplicados en el desarrollo de esta tesis pueden ser aplicados a otros sistemas en diferentes campos, pues en el desarrollo de esta tesis se ha tratado temas como reactividad química, caminos de reacción, propiedades espectroscópicas como FT-IR y UV-Vis y el análisis de sistemas cristalinos o de superficie.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Cayuela A, Soriano ML, Carrillo-Carrión C, Valcárcel M. Semiconductor and carbon-based fluorescent nanodots: the need for consistency. *Chem Commun*. 14 de enero de 2016;52(7):1311-26.
2. Ge S, He J, Ma C, Liu J, Xi F, Dong X. One-step synthesis of boron-doped graphene quantum dots for fluorescent sensors and biosensor. *Talanta*. 1 de julio de 2019;199:581-9.
3. Qu D, Sun Z, Zheng M, Li J, Zhang Y, Zhang G, et al. Three Colors Emission from S,N Co-doped Graphene Quantum Dots for Visible Light H<sub>2</sub> Production and Bioimaging. *Adv Opt Mater*. 2015;3(3):360-7.
4. Yang S, Sun J, He P, Deng X, Wang Z, Hu C, et al. Selenium Doped Graphene Quantum Dots as an Ultrasensitive Redox Fluorescent Switch. *Chem Mater*. 24 de marzo de 2015;27(6):2004-11.
5. Dai B, Wu C, Lu Y, Deng D, Xu S. Synthesis and formation mechanism of s-doped carbon dots from low-molecule-weight organics. *J Lumin*. 1 de octubre de 2017;190:108-14.
6. Fan T, Zhang G, Jian L, Murtaza I, Meng H, Liu Y, et al. Facile synthesis of defect-rich nitrogen and sulfur Co-doped graphene quantum dots as metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *J Alloys Compd*. 5 de julio de 2019;792:844-50.
7. Güçlü AD, Potasz P, Hawrylak P. Excitonic absorption in gate-controlled graphene quantum dots. *Phys Rev B*. 26 de octubre de 2010;82(15):155445.
8. Khan F, Kim JH. Emission-wavelength-dependent photoluminescence decay lifetime of N-functionalized graphene quantum dot downconverters: Impact on conversion efficiency of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells. *Sci Rep*. 25 de julio de 2019;9(1):1-9.
9. Ming H, Ma Z, Liu Y, Pan K, Yu H, Wang F, et al. Large scale electrochemical synthesis of high quality carbon nanodots and their photocatalytic property. *Dalton Trans Camb Engl* 2003. 21 de agosto de 2012;41(31):9526-31.
10. Chinnusamy S, Kaur R, Bokare A, Erogbogbo F. Incorporation of graphene quantum dots to enhance photocatalytic properties of anatase TiO<sub>2</sub>. *MRS Commun*. marzo de 2018;8(1):137-44.
11. De B, Voit B, Karak N. Carbon dot reduced Cu<sub>2</sub>O nanohybrid/hyperbranched epoxy nanocomposite: mechanical, thermal and photocatalytic activity. *RSC Adv*. 5 de noviembre de 2014;4(102):58453-9.
12. Jin H, Huang H, He Y, Feng X, Wang S, Dai L, et al. Graphene Quantum Dots Supported by Graphene Nanoribbons with Ultrahigh Electrocatalytic Performance for Oxygen Reduction. *J Am Chem Soc*. 24 de junio de 2015;137(24):7588-91.
13. Cao L, Yang S-T, Wang X, Luo PG, Liu J-H, Sahu S, et al. Competitive Performance of Carbon “Quantum” Dots in Optical Bioimaging. *Theranostics*. 2012;2(3):295-301.
14. Bhisare ML, Talib A, Khan MS, Pandey S, Wu H-F. Synthesis of fluorescent carbon dots via microwave carbonization of citric acid in presence of tetraoctylammonium ion, and their application to cellular bioimaging. *Microchim Acta*. 1 de octubre de 2015;182(13-14):2173-81.
15. Canevari TC, Nakamura M, Cincotto FH, de Melo FM, Toma HE. High performance

- electrochemical sensors for dopamine and epinephrine using nanocrystalline carbon quantum dots obtained under controlled chronoamperometric conditions. *Electrochimica Acta*. 10 de agosto de 2016;209:464-70.
16. Demchenko AP, Dekaliuk MO. Novel fluorescent carbonic nanomaterials for sensing and imaging. *Methods Appl Fluoresc*. 2013;1(4):042001.
  17. Wang C-I, Wu W-C, Periasamy AP, Chang H-T. Electrochemical synthesis of photoluminescent carbon nanodots from glycine for highly sensitive detection of hemoglobin. *Green Chem*. 22 de abril de 2014;16(5):2509-14.
  18. S Z, X Y, J S, Xe Z, X W. A novel and sensitive fluorescent assay for artemisinin with graphene quantum dots based on inner filter effect. *Talanta*. 14 de marzo de 2019;200:163-8.
  19. Xue Z, Sun Q, Zhang L, Kang Z, Liang L, Wang Q, et al. Graphene quantum dot assisted translocation of drugs into a cell membrane. *Nanoscale*. 7 de marzo de 2019;11(10):4503-14.
  20. Park J, Moon J, Kim C, Kang JH, Lim E, Park J, et al. Graphene quantum dots: structural integrity and oxygen functional groups for high sulfur/sulfide utilization in lithium sulfur batteries. *NPG Asia Mater*. mayo de 2016;8(5):e272-e272.
  21. Zhao X, Gao W, Zhang H, Qiu X, Luo Y. 20 - Graphene quantum dots in biomedical applications: recent advances and future challenges. En: Mustansar Hussain C, editor. *Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry* [Internet]. Elsevier; 2020 [citado 10 de noviembre de 2019]. p. 493-505.
  22. Deng J, Lu Q, Li H, Zhang Y, Yao S. Large scale preparation of graphene quantum dots from graphite oxide in pure water via one-step electrochemical tailoring. *RSC Adv*. 27 de marzo de 2015;5(38):29704-7.
  23. Jeong S, Pinals RL, Dharmadhikari B, Song H, Kalluri A, Debnath D, et al. Graphene Quantum Dot Oxidation Governs Noncovalent Biopolymer Adsorption. *Sci Rep*. 27 de abril de 2020;10(1):7074.
  24. McDouall JJW. *Computational Quantum Chemistry* [Internet]. 2013 [citado 11 de noviembre de 2019].
  25. Lee JG. *Computational Materials Science: An Introduction, Second Edition*. Boca Raton; 2016. 375 p.
  26. Hao X, Jin Z, Xu J, Min S, Lu G. Functionalization of TiO<sub>2</sub> with graphene quantum dots for efficient photocatalytic hydrogen evolution. *Superlattices Microstruct*. 1 de junio de 2016;94:237-44.
  27. Sun X, Li H-J, Ou N, Lyu B, Gui B, Tian S, et al. Visible-Light Driven TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Coated with Graphene Quantum Dots of Tunable Nitrogen Doping. *Molecules*. enero de 2019;24(2):344.
  28. Xu X, Ray R, Gu Y, Ploehn HJ, Gearheart L, Raker K, et al. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J Am Chem Soc*. 1 de octubre de 2004;126(40):12736-7.
  29. Sun Y-P, Zhou B, Lin Y, Wang W, Fernando KAS, Pathak P, et al. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *J Am Chem Soc*. 1 de junio de 2006;128(24):7756-7.
  30. Pan D, Zhang J, Li Z, Wu M. Hydrothermal Route for Cutting Graphene Sheets into Blue-Luminescent Graphene Quantum Dots. *Adv Mater*. 2010;22(6):734-8.

31. Yiyang L, Doo YK. PHOTOLUMINESCENCE MECHANISM AND APPLICATIONS OF GRAPHENE QUANTUM DOTS [Internet] [Ph.D.]. [United States]: University of Kentucky; 2017.
32. Yang G, Wu C, Luo X, Liu X, Gao Y, Wu P, et al. Exploring the Emissive States of Heteroatom-Doped Graphene Quantum Dots. *J Phys Chem C*. 22 de marzo de 2018;122(11):6483-92.
33. Lim SY, Shen W, Gao Z. Carbon quantum dots and their applications. *Chem Soc Rev*. 8 de diciembre de 2014;44(1):362-81.
34. Ting SL, Ee SJ, Ananthanarayanan A, Leong KC, Chen P. Graphene quantum dots functionalized gold nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions. *Electrochimica Acta*. 1 de agosto de 2015;172:7-11.
35. Zhou J, Booker C, Li R, Zhou X, Sham T-K, Sun X, et al. An Electrochemical Avenue to Blue Luminescent Nanocrystals from Multiwalled Carbon Nanotubes (MWCNTs). *J Am Chem Soc*. 1 de enero de 2007;129(4):744-5.
36. Liang Q, Ma W, Shi Y, Li Z, Yang X. Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications. *Carbon*. 1 de agosto de 2013;60:421-8.
37. Carvalho J, Santos LR, Germino JC, Terezo AJ, Moreto JA, Quites FJ, et al. Hydrothermal Synthesis to Water-stable Luminescent Carbon Dots from Acerola Fruit for Photoluminescent Composites Preparation and its Application as Sensors. *Mater Res [Internet]*. 2019;22(3).
38. He M, Zhang J, Wang H, Kong Y, Xiao Y, Xu W. Material and Optical Properties of Fluorescent Carbon Quantum Dots Fabricated from Lemon Juice via Hydrothermal Reaction. *Nanoscale Res Lett*. 7 de junio de 2018;13(1):175.
39. Sahu S, Behera B, Maiti TK, Mohapatra S. Simple one-step synthesis of highly luminescent carbon dots from orange juice: application as excellent bio-imaging agents. *Chem Commun*. 6 de agosto de 2012;48(70):8835-7.
40. Wang N, Wang Y, Guo T, Yang T, Chen M, Wang J. Green preparation of carbon dots with papaya as carbon source for effective fluorescent sensing of Iron (III) and *Escherichia coli*. *Biosens Bioelectron*. 15 de noviembre de 2016;85:68-75.
41. Zheng Y, Xie G, Zhang X, Chen Z, Cai Y, Yu W, et al. Bioimaging Application and Growth-Promoting Behavior of Carbon Dots from Pollen on Hydroponically Cultivated Rome Lettuce. *ACS Omega*. 31 de julio de 2017;2(7):3958-65.
42. Deng J, Lu Q, Mi N, Li H, Liu M, Xu M, et al. Electrochemical Synthesis of Carbon Nanodots Directly from Alcohols. *Chem – Eur J*. 22 de abril de 2014;20(17):4993-9.
43. He M, Guo X, Huang J, Shen H, Zeng Q, Wang L. Mass production of tunable multicolor graphene quantum dots from an energy resource of coke by a one-step electrochemical exfoliation. *Carbon*. 1 de diciembre de 2018;140:508-20.
44. Naik JP, Sutradhar P, Saha M. Molecular scale rapid synthesis of graphene quantum dots (GQDs). *J Nanostructure Chem*. 1 de marzo de 2017;7(1):85-9.
45. Chhabra VA, Kaur R, Kumar N, Deep A, Rajesh C, Kim K-H. Synthesis and spectroscopic studies of functionalized graphene quantum dots with diverse fluorescence characteristics. *RSC Adv*. 21 de marzo de 2018;8(21):11446-54.
46. Das GS, Shim JP, Bhatnagar A, Tripathi KM, Kim T. Biomass-derived Carbon Quantum Dots for Visible-Light-Induced Photocatalysis and Label-Free Detection of Fe(III) and

- Ascorbic acid. *Sci Rep.* 21 de octubre de 2019;9(1):15084.
47. Dong Y, Shao J, Chen C, Li H, Wang R, Chi Y, et al. Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *Carbon.* 1 de octubre de 2012;50(12):4738-43.
  48. Qu D, Zheng M, Zhang L, Zhao H, Xie Z, Jing X, et al. Formation mechanism and optimization of highly luminescent N-doped graphene quantum dots. *Sci Rep.* 18 de junio de 2014;4(1):5294.
  49. Bayat A, Saievar-Iranizad E. Synthesis of green-photoluminescent single layer graphene quantum dots: Determination of HOMO and LUMO energy states. *J Lumin.* 1 de diciembre de 2017;192:180-3.
  50. Chen S, Sun S, Li C, Jr CUP, Lacy TE, Hu S, et al. Molecular dynamics simulations of the aggregation behaviour of overlapped graphene sheets in linear aliphatic hydrocarbons. *Mol Simul.* 13 de agosto de 2018;44(12):947-53.
  51. Cha J, Kyoung W, Song K, Park S, Lim T, Lee J, et al. Quantitative Evaluation of the Dispersion of Graphene Sheets With and Without Functional Groups Using Molecular Dynamics Simulations. *Nanoscale Res Lett* [Internet]. 10 de marzo de 2016 [citado 26 de octubre de 2020];11.
  52. Costa JLLFS, Simionesie D, Zhang ZJ, Mulheran PA. Aggregation of model asphaltenes: a molecular dynamics study. *J Phys Condens Matter.* julio de 2016;28(39):394002.
  53. Tang H, Liu D, Zhao Y, Yang X, Lu J, Cui F. Molecular Dynamics Study of the Aggregation Process of Graphene Oxide in Water. *J Phys Chem C.* 25 de noviembre de 2015;119(47):26712-8.
  54. Wang L, Wu B, Li W, Li Z, Zhan J, Geng B, et al. Industrial production of ultra-stable sulfonated graphene quantum dots for Golgi apparatus imaging. *J Mater Chem B.* 12 de julio de 2017;5(27):5355-61.
  55. Liu M, Xu Y, Niu F, Gooding JJ, Liu J. Carbon quantum dots directly generated from electrochemical oxidation of graphite electrodes in alkaline alcohols and the applications for specific ferric ion detection and cell imaging. *Analyst.* 25 de abril de 2016;141(9):2657-64.
  56. Zhang Z, Zheng T, Li X, Xu J, Zeng H. Progress of Carbon Quantum Dots in Photocatalysis Applications. *Part Part Syst Charact.* 1 de agosto de 2016;33(8):457-72.
  57. Li H, He X, Kang Z, Huang H, Liu Y, Liu J, et al. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. *Angew Chem Int Ed.* 14 de junio de 2010;49(26):4430-4.
  58. Chan DKL, Cheung PL, Yu JC. A visible-light-driven composite photocatalyst of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays and graphene quantum dots. *Beilstein J Nanotechnol.* 2014;5:689-95.
  59. Wang S, Cole IS, Li Q. Quantum-confined bandgap narrowing of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by graphene quantum dots for visible-light-driven applications. *Chem Commun.* 14 de julio de 2016;52(59):9208-11.
  60. Upadhyay RK, Sooin N, Roy SS. Role of graphene/metal oxide composites as photocatalysts, adsorbents and disinfectants in water treatment: a review. *RSC Adv.* 16 de diciembre de 2013;4(8):3823-51.
  61. Morales-Torres S, Pastrana-Martínez LM, Figueiredo JL, Faria JL, Silva AMT. Design of graphene-based TiO<sub>2</sub> photocatalysts—a review. *Environ Sci Pollut Res.* 11 de julio



- de 2012;19(9):3676-87.
62. Egerton TA. Does photoelectrocatalysis by TiO<sub>2</sub> work? *J Chem Technol Biotechnol*. 1 de agosto de 2011;86(8):1024-31.
  63. Saunders GA. Semimetals and narrow gap semiconductors. *Contemp Phys*. 1 de marzo de 1973;14(2):149-66.
  64. Grochala W. The generalized maximum hardness principle revisited and applied to solids (Part 2). *Phys Chem Chem Phys*. 29 de noviembre de 2017;19(46):30984-1006.
  65. Koole R, Groeneveld E, Vanmaekelbergh D, Meijerink A, de Mello Donegá C. Size Effects on Semiconductor Nanoparticles. En: de Mello Donegá C, editor. *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience* [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer; 2014 [citado 12 de noviembre de 2019]. p. 13-51.
  66. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*. 22 de octubre de 2004;306(5696):666-9.
  67. Rowley-Neale SJ, Randviir EP, Abo Dena AS, Banks CE. An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms. *Appl Mater Today*. 1 de marzo de 2018;10:218-26.
  68. Xia F, Farmer DB, Lin Y, Avouris P. Graphene Field-Effect Transistors with High On/Off Current Ratio and Large Transport Band Gap at Room Temperature. *Nano Lett*. 10 de febrero de 2010;10(2):715-8.
  69. Liu C, Yu Z, Neff D, Zhamu A, Jang BZ. Graphene-Based Supercapacitor with an Ultrahigh Energy Density. *Nano Lett*. 8 de diciembre de 2010;10(12):4863-8.
  70. Alarcon-Angeles G, Álvarez-Romero G a., Merkoçi A. Graphene and Carbon Nanotube-based Electrochemical Biosensors for Environmental Monitoring. En: Tiwari A, Shukla SK, editores. *Advanced Carbon Materials and Technology* [Internet]. John Wiley & Sons, Inc.; 2014 [citado 16 de octubre de 2016]. p. 87-128.
  71. Eizenberg M, Blakely JM. Carbon monolayer phase condensation on Ni(111). *Surf Sci*. 2 de marzo de 1979;82(1):228-36.
  72. Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, et al. Understanding TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chem Rev*. 8 de octubre de 2014;114(19):9919-86.
  73. Kato S, Mashio F. Titanium Dioxide-Photocatalyzed Liquid Phase Oxidation of Tetralin. *J Soc Chem Ind Jpn*. 1964;67(8):1136-40.
  74. Gupta SM, Tripathi M. A review on the synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by solution route. *Cent Eur J Chem*. 29 de enero de 2012;10(2):279-94.
  75. Hoffmann MR, Martin ST, Choi Wonyong, Bahnemann DW. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chem Rev*. 1 de enero de 1995;95(1):69-96.
  76. Abraham MJ, Murtola T, Schulz R, Páll S, Smith JC, Hess B, et al. GROMACS: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers. *SoftwareX*. 1 de septiembre de 2015;1-2:19-25.
  77. Kohn W, Sham LJ. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys Rev*. 15 de noviembre de 1965;140(4A):A1133-8.
  78. Tsuneda T. Exchange-Correlation Functionals. En: Tsuneda T, editor. *Density Functional Theory in Quantum Chemistry* [Internet]. Tokyo: Springer Japan; 2014

- [citado 11 de noviembre de 2019]. p. 101-24.
79. Burke K, Werschnik J, Gross EKV. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future. *J Chem Phys.* 8 de agosto de 2005;123(6):062206.
  80. Ibrahim SA, Sreekantan S. Effect of pH on TiO<sub>2</sub> Nanoparticles via Sol-Gel Method. *Adv Mater Res.* 2011;173:184-9.
  81. Mutuma BK, Shao GN, Kim WD, Kim HT. Sol-gel synthesis of mesoporous anatase-brookite and anatase-brookite-rutile TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic properties. *J Colloid Interface Sci.* 15 de marzo de 2015;442:1-7.
  82. Quintana M, Rodriguez J, Estrada W, Solis J, Candal R. Titanium dioxide nanoparticles obtained by Sol Gel Method: Effect of the catalyst acids. 2010
  83. Coroş M, Pogăcean F, Roşu M-C, Socaci C, Borodi G, Mageruşan L, et al. Simple and cost-effective synthesis of graphene by electrochemical exfoliation of graphite rods. *RSC Adv.* 4 de enero de 2016;6(4):2651-61.
  84. Parvez K, Wu Z-S, Li R, Liu X, Graf R, Feng X, et al. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *J Am Chem Soc.* 23 de abril de 2014;136(16):6083-91.
  85. Jena G, Vanithakumari SC, Thinaharan C, George RP, Mudali UK. Anodic Electrophoretic Deposition of Graphene Oxide on 316L Stainless Steel with pH-Dependent Microstructures. *J Bio-Tribo-Corros.* 16 de marzo de 2018;4(2):20.
  86. Chen Y, Dionysiou DD. TiO<sub>2</sub> photocatalytic films on stainless steel: The role of Degussa P-25 in modified sol-gel methods. *Appl Catal B Environ.* 22 de febrero de 2006;62(3):255-64.
  87. Zheng D, Yuan X-A, Ma H, Li X, Wang X, Liu Z, et al. Unexpected solvent effects on the UV/Vis absorption spectra of o-cresol in toluene and benzene: in contrast with non-aromatic solvents. *R Soc Open Sci.* marzo de 2018;5(3):171928.
  88. Woo S, Kim Y-R, Chung TD, Piao Y, Kim H. Synthesis of a graphene-carbon nanotube composite and its electrochemical sensing of hydrogen peroxide. *Electrochimica Acta.* 1 de enero de 2012;59:509-14.
  89. Tian F, Zhang Y, Zhang J, Pan C. Raman Spectroscopy: A New Approach to Measure the Percentage of Anatase TiO<sub>2</sub> Exposed (001) Facets. *J Phys Chem C.* 5 de abril de 2012;116(13):7515-9.
  90. Brownson DAC, Smith GC, Banks CE. Graphene oxide electrochemistry: the electrochemistry of graphene oxide modified electrodes reveals coverage dependent beneficial electrocatalysis. *R Soc Open Sci.* 1 de noviembre de 2017;4(11):171128.
  91. Achour A, Islam M, Moulai F, Haye E, Ahmad I, Saeed K, et al. Direct Current Plasma-Sputtered Gold Nanoparticles/Carbon Nanosheets Nanohybrid Structures for Electrochemical Sensors. *J Mater Eng Perform.* 1 de diciembre de 2019;28(12):7582-91.
  92. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., et al. *Gaussian 16, Revision C.01.* Wallingford CT: Gaussian, Inc.; 2016.
  93. Giannozzi P, Andreussi O, Brumme T, Bunau O, Nardelli MB, Calandra M, et al. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J Phys*

- Condens Matter. octubre de 2017;29(46):465901.
94. Hess B, Kutzner C, van der Spoel D, Lindahl E. GROMACS 4: Algorithms for Highly Efficient, Load-Balanced, and Scalable Molecular Simulation. *J Chem Theory Comput.* marzo de 2008;4(3):435-47.
  95. Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer. *J Comput Chem.* 15 de febrero de 2012;33(5):580-92.
  96. Humphrey W, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics. *J Mol Graph.* 1 de febrero de 1996;14(1):33-8.
  97. Kokalj A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comput Mater Sci.* 1 de octubre de 2003;28(2):155-68.
  98. Jorgensen WL, Maxwell DS, Tirado-Rives J. Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *J Am Chem Soc.* 13 de noviembre de 1996;118(45):11225-36.
  99. Perdew null, Chevary null, Vosko null, Jackson null, Pederson null, Singh null, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys Rev B Condens Matter.* 15 de septiembre de 1992;46(11):6671-87.
  100. Kresse G, Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys Rev B.* 15 de enero de 1999;59(3):1758-75.
  101. Perdew null, Burke null, Ernzerhof null. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys Rev Lett.* 28 de octubre de 1996;77(18):3865-8.
  102. Malcıoğlu OB, Gebauer R, Rocca D, Baroni S. turboTDDFT – A code for the simulation of molecular spectra using the Liouville–Lanczos approach to time-dependent density-functional perturbation theory. *Comput Phys Commun.* 1 de agosto de 2011;182(8):1744-54.
  103. Çıplak Z, Yildiz N, Çalimli A. Investigation of Graphene/Ag Nanocomposites Synthesis Parameters for Two Different Synthesis Methods. *Fuller Nanotub Carbon Nanostructures.* 3 de abril de 2015;23(4):361-70.
  104. Hsu P-C, Shih Z-Y, Lee C-H, Chang H-T. Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots. *Green Chem.* 1 de abril de 2012;14(4):917-20.
  105. Jang M-H, Yang H, Chang YH, Park H-C, Park H, Cho HH, et al. Selective engineering of oxygen-containing functional groups using the alkyl ligand oleylamine for revealing the luminescence mechanism of graphene oxide quantum dots. *Nanoscale.* 7 de diciembre de 2017;9(47):18635-43.
  106. Toma HE, Zamarion VM, Toma SH, Araki K. The coordination chemistry at gold nanoparticles. *J Braz Chem Soc.* 2010;21(7):1158-76.
  107. Wang L, Zhu S-J, Wang H-Y, Qu S-N, Zhang Y-L, Zhang J-H, et al. Common Origin of Green Luminescence in Carbon Nanodots and Graphene Quantum Dots. *ACS Nano.* 25 de marzo de 2014;8(3):2541-7.
  108. Hola K, Bourlinos AB, Kozak O, Berka K, Siskova KM, Havrdova M, et al. Photoluminescence effects of graphitic core size and surface functional groups in carbon dots: COO<sup>-</sup> induced red-shift emission. *Carbon.* 1 de abril de 2014;70:279-86.
  109. Yi Y, Weinberg G, Prenzel M, Greiner M, Heumann S, Becker S, et al. Electrochemical corrosion of a glassy carbon electrode. *Catal Today.* 15 de octubre de 2017;295:32-40.
  110. Liu J, Poh CK, Zhan D, Lai L, Lim SH, Wang L, et al. Improved synthesis of graphene

- flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod. *Nano Energy*. 1 de mayo de 2013;2(3):377-86.
111. Rahimi K, Yazdani A, Ahmadi M. Facile preparation of zinc oxide nanorods surrounded by graphene quantum dots both synthesized via separate pyrolysis procedures for photocatalyst application. *Mater Res Bull*. 1 de febrero de 2018;98:148-54.
  112. Fasbender S, Zimmermann L, Cadeddu R-P, Luysberg M, Moll B, Janiak C, et al. The Low Toxicity of Graphene Quantum Dots is Reflected by Marginal Gene Expression Changes of Primary Human Hematopoietic Stem Cells. *Sci Rep*. 19 de agosto de 2019;9(1):12028.
  113. Daniel Grosjean. Atmospheric chemistry of alcohols. *J Braz Chem Soc* [Internet]. [citado 2 de diciembre de 2019];8(5).
  114. Kusumoto S, Ito S, Nozaki K. Direct Aldol Polymerization of Acetaldehyde with Organocatalyst/Brønsted Acid Systems. *Asian J Org Chem*. 2013;2(11):977-82.
  115. Moc J, Simmie JM. Hydrogen Abstraction from n-Butanol by the Hydroxyl Radical: High Level Ab Initio Study of the Relative Significance of Various Abstraction Channels and the Role of Weakly Bound Intermediates. *J Phys Chem A*. 6 de mayo de 2010;114(17):5558-64.
  116. Droege AT, Tully FP. Hydrogen-atom abstraction from alkanes by hydroxyl. 3. Propane. *J Phys Chem*. 1 de abril de 1986;90(9):1949-54.
  117. Towfighi J, Sadrameli M, Niaei A. Coke Formation Mechanisms and Coke Inhibiting Methods in Pyrolysis Furnaces. *J Chem Eng Jpn*. 2002;35(10):923-37.
  118. Waggoner DC, Chen H, Willoughby AS, Hatcher PG. Formation of black carbon-like and alicyclic aliphatic compounds by hydroxyl radical initiated degradation of lignin. *Org Geochem*. 1 de mayo de 2015;82:69-76.
  119. Riente P, Noël T. Application of metal oxide semiconductors in light-driven organic transformations. *Catal Sci Technol*. 2019;9(19):5186-232.
  120. Borrowman CK, Zhou S, Burrow TE, Abbatt JPD. Formation of environmentally persistent free radicals from the heterogeneous reaction of ozone and polycyclic aromatic compounds. *Phys Chem Chem Phys*. 17 de diciembre de 2015;18(1):205-12.
  121. Dellinger B, Lomnicki S, Khachatryan L, Maskos Z, Hall RW, Adoukpe J, et al. Formation and stabilization of persistent free radicals. *Proc Combust Inst*. 1 de enero de 2007;31(1):521-8.
  122. Martínez-Araya JI. Why is the dual descriptor a more accurate local reactivity descriptor than Fukui functions? *J Math Chem*. 1 de febrero de 2015;53(2):451-65.
  123. Zhai J, Wang Q, Li Q, Shang B, Rahaman MdH, Liang J, et al. Degradation mechanisms of carbamazepine by  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>: Role of protonation of degradation intermediates. *Sci Total Environ*. 1 de noviembre de 2018;640-641:981-8.
  124. Yamaguchi A, Muramatsu N, Mimura N, Shirai M, Sato O. Intramolecular dehydration of biomass-derived sugar alcohols in high-temperature water. *Phys Chem Chem Phys* PCCP. 25 de enero de 2017;19(4):2714-22.
  125. Shikata T, Okuzono M. Hydration/Dehydration Behavior of Polyalcoholic Compounds Governed by Development of Intramolecular Hydrogen Bonds. *J Phys Chem B*. 7 de marzo de 2013;117(9):2782-8.
  126. Li J, Yang Y, Zhang D. DFT study of fructose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural

- catalyzed by imidazolium-based ionic liquid. *Chem Phys Lett.* 16 de mayo de 2019;723:175-81.
127. Hemelsoet K, Van Speybroeck V, Waroquier M. How useful are reactivity indicators for the description of hydrogen abstraction reactions on polycyclic aromatic hydrocarbons? *Chem Phys Lett.* 17 de agosto de 2007;444(1):17-22.
  128. Verma A, Kishore N. DFT Study on Hydrogenation Reaction of Acetaldehyde to Ethanol in Gas and Water Phase. *Int J Res Eng Technol.* 21 de enero de 2016;5:53-7.
  129. Cruz A a. C, Freire RM, Carneiro SV, Ferreira OP, Fachine PBA, Cruz A a. C, et al. Carbon Quantum Dots: A Safe Tool to Learn about Quantum Phenomenon in Nanomaterials. *J Lab Chem Educ.* 2017;5(3):48-54.
  130. Pan D, Jiao J, Li Z, Guo Y, Feng C, Liu Y, et al. Efficient Separation of Electron–Hole Pairs in Graphene Quantum Dots by TiO<sub>2</sub> Heterojunctions for Dye Degradation. *ACS Sustain Chem Eng.* 5 de octubre de 2015;3(10):2405-13.
  131. Bradley SJ, Kroon R, Laufersky G, Röding M, Goreham RV, Gschneidner T, et al. Heterogeneity in the fluorescence of graphene and graphene oxide quantum dots. *Microchim Acta.* 1 de marzo de 2017;184(3):871-8.
  132. Pan D, Zhang J, Li Z, Wu C, Yan X, Wu M. Observation of pH-, solvent-, spin-, and excitation-dependent blue photoluminescence from carbon nanoparticles. *Chem Commun.* 18 de mayo de 2010;46(21):3681-3.
  133. Demchenko AP. Excitons in Carbonic Nanostructures. *C — J Carbon Res.* diciembre de 2019;5(4):71.
  134. Banerjee S. Molecular dynamics study of self-agglomeration of charged fullerenes in solvents. *J Chem Phys.* 28 de enero de 2013;138(4):044318.
  135. Konatham D, Striolo A. Molecular Design of Stable Graphene Nanosheets Dispersions. *Nano Lett.* 10 de diciembre de 2008;8(12):4630-41.
  136. Li L, Bedrov D, Smith GD. A molecular-dynamics simulation study of solvent-induced repulsion between C<sub>60</sub> fullerenes in water. *J Chem Phys.* 22 de noviembre de 2005;123(20):204504.
  137. Vázquez-Nakagawa M, Rodríguez-Pérez L, Herranz MA, Martín N. Chirality transfer from graphene quantum dots. *Chem Commun.* 24 de diciembre de 2015;52(4):665-8.
  138. Wu T, Ding G, Shen H, Wang H, Sun L, Zhu Y, et al. Continuous graphene films synthesized at low temperatures by introducing coronene as nucleation seeds. *Nanoscale.* 10 de junio de 2013;5(12):5456-61.
  139. Tang H, Zhao Y, Shan S, Yang X, Liu D, Cui F, et al. Theoretical insight into the adsorption of aromatic compounds on graphene oxide. *Environ Sci Nano.* 11 de octubre de 2018;5(10):2357-67.
  140. Fonseca TL, Coutinho K, Canuto S. Hydrogen bond interactions between acetone and supercritical water. *Phys Chem Chem Phys PCCP.* 7 de julio de 2010;12(25):6660-5.
  141. Liu J, He X, Zhang JZH, Qi L-W. Hydrogen-bond structure dynamics in bulk water: insights from ab initio simulations with coupled cluster theory. *Chem Sci.* 21 de febrero de 2018;9(8):2065-73.
  142. Yaseen S, Mansoori GA. Asphaltene aggregation due to waterflooding (A molecular dynamics study). *J Pet Sci Eng.* 1 de noviembre de 2018;170:177-83.
  143. Hestand NJ, Spano FC. Expanded Theory of H- and J-Molecular Aggregates: The Effects of Vibronic Coupling and Intermolecular Charge Transfer. *Chem Rev.* 08 de

- 2018;118(15):7069-163.
144. Yan Q-L, Gozin M, Zhao F-Q, Cohen A, Pang S-P. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials. *Nanoscale*. 2016;8(9):4799-851.
  145. Livage J, Henry M, Sanchez C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. *Prog Solid State Chem*. 1 de enero de 1988;18(4):259-341.
  146. Sayilkan F, Asiltürk M, Sayilkan H. Characterization of TiO<sub>2</sub> Synthesized in Alcohol by a Sol-Gel Process: The Effects of Annealing Temperature and Acid Catalyst. *Turk J Chem*. 18 de mayo de 2014;29(6):697-706.
  147. Sugimoto T, Zhou X, Muramatsu A. Synthesis of uniform anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles by gel-sol method: 3. Formation process and size control. *J Colloid Interface Sci*. 1 de marzo de 2003;259(1):43-52.
  148. Samsudin EM, Hamid SBA, Juan JC, Basirun WJ, Kandjani AE. Surface modification of mixed-phase hydrogenated TiO<sub>2</sub> and corresponding photocatalytic response. *Appl Surf Sci*. 30 de diciembre de 2015;359:883-96.
  149. Iliev MN, Hadjiev VG, Litvinchuk AP. Raman and infrared spectra of brookite (TiO<sub>2</sub>): Experiment and theory. *Vib Spectrosc*. 1 de enero de 2013;64:148-52.
  150. Rajni Verma, Bhanu Mantri, Ramphal, Avanish Kumar Srivastava. Shape Control Synthesis, Characterizations, Mechanisms And Optical Properties Of Larg Scaled Metal oxide Nanostructures Of ZnO And TiO<sub>2</sub>. *Adv Mater Lett*. 21 de marzo de 2015;6(4):1-0.
  151. Kibasomba PM, Dhlamini S, Maaza M, Liu C-P, Rashad MM, Rayan DA, et al. Strain and grain size of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method. *Results Phys*. 1 de junio de 2018;9:628-35.
  152. Mosquera AA, Albella JM, Navarro V, Bhattacharyya D, Endrino JL. Effect of silver on the phase transition and wettability of titanium oxide films. *Sci Rep*. 30 de agosto de 2016;6(1):32171.
  153. Zhou J, Song B, Zhao G, Han G. Effects of acid on the microstructures and properties of three-dimensional TiO<sub>2</sub> hierarchical structures by solvothermal method. *Nanoscale Res Lett*. 13 de abril de 2012;7(1):217.
  154. Shaikh SF, Mane RS, Min BK, Hwang YJ, Joo O. D-sorbitol-induced phase control of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its application for dye-sensitized solar cells. *Sci Rep [Internet]*. 9 de febrero de 2016 [citado 26 de octubre de 2020];6.
  155. Wei X, Zhu G, Fang J, Chen J. Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Well-Dispersible Phase-Pure Anatase TiO<sub>2</sub> Nanoparticles [Internet]. Vol. 2013, *International Journal of Photoenergy*. Hindawi; 2013 [citado 26 de octubre de 2020]. p. e726872. Disponible en: <https://www.hindawi.com/journals/ijp/2013/726872/>
  156. Sahoo SK, Mallik A. Simple, Fast and Cost-Effective Electrochemical Synthesis of Few Layer Graphene Nanosheets. *Nano*. 26 de octubre de 2014;10(02):1550019.
  157. Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater*. marzo de 2007;6(3):183-91.
  158. Ferrari AC, Basko DM. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nat Nanotechnol*. abril de 2013;8(4):235-46.
  159. Cooper AJ, Wilson NR, Kinloch IA, Dryfe RAW. Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations. *Carbon*. 1 de enero de 2014;66:340-50.

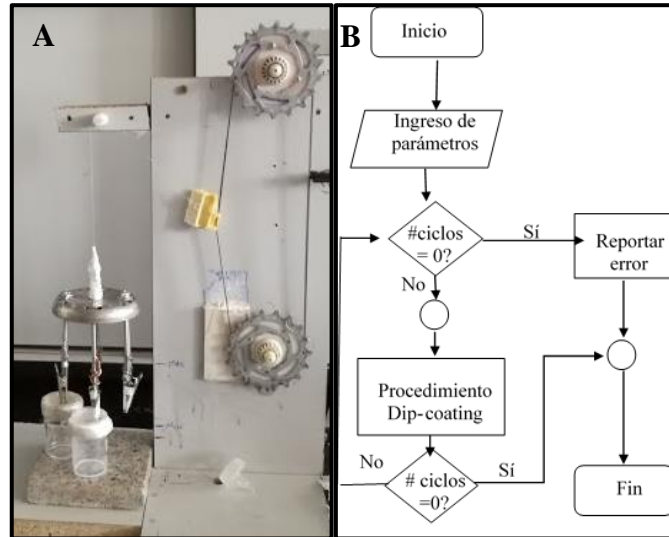
160. Vasudevan S, Lakshmi J. The adsorption of phosphate by graphene from aqueous solution. *RSC Adv.* 28 de mayo de 2012;2(12):5234-42.
161. Kovtyukhova NI, Wang Y, Berkdemir A, Cruz-Silva R, Terrones M, Crespi VH, et al. Non-oxidative intercalation and exfoliation of graphite by Brønsted acids. *Nat Chem.* noviembre de 2014;6(11):957-63.
162. Parvez K, Li R, Puniredd SR, Hernandez Y, Hinkel F, Wang S, et al. Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics. *ACS Nano.* 23 de abril de 2013;7(4):3598-606.
163. Ambrosi A, Pumera M. Electrochemically Exfoliated Graphene and Graphene Oxide for Energy Storage and Electrochemistry Applications. *Chem Weinh Bergstr Ger.* 4 de enero de 2016;22(1):153-9.
164. Zhang X, Li K, Li H, Lu J. Dipotassium hydrogen phosphate as reducing agent for the efficient reduction of graphene oxide nanosheets. *J Colloid Interface Sci.* 1 de noviembre de 2013;409:1-7.
165. Tripathi P, Patel CRP, Shaz MA, Srivastava ON. Synthesis of High-Quality Graphene through Electrochemical Exfoliation of Graphite in Alkaline Electrolyte. *ArXiv13107371 Cond-Mat [Internet].* 28 de octubre de 2013;
166. Mahto TK, Jain R, Chandra S, Roy D, Mahto V, Sahu SK. Single step synthesis of sulfonic group bearing graphene oxide: A promising carbo-nano material for biodiesel production. *J Environ Chem Eng.* 1 de septiembre de 2016;4(3):2933-40.
167. M. Lounasvuori M, Rosillo-Lopez M, G. Salzmann C, J. Caruana D, B. Holt K. Electrochemical characterisation of graphene nanoflakes with functionalised edges. *Faraday Discuss.* 2014;172(0):293-310.
168. Wang P, Liu Z-G, Chen X, Meng F-L, Liu J-H, Huang X-J. UV irradiation synthesis of an Au-graphene nanocomposite with enhanced electrochemical sensing properties. *J Mater Chem A.* 23 de julio de 2013;1(32):9189-95.
169. Woo S, Lee J, Park S-K, Kim H, Chung TD, Piao Y. Electrochemical codeposition of Pt/graphene catalyst for improved methanol oxidation. *Curr Appl Phys.* 1 de marzo de 2015;15(3):219-25.
170. Othman N, Alias NH, Shahrudin M, Noor Fitrah AB, Nik Him NR, Lau WJ. Adsorption Kinetics of Methylene Blue Dyes onto Magnetic Graphene Oxide. *J Environ Chem Eng.* 1 de abril de 2018;6.
171. Hu C, Su T-R, Lin T-J, Chang C-W, Tung K-L. Yellowish and blue luminescent graphene oxide quantum dots prepared via a microwave-assisted hydrothermal route using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and KMnO<sub>4</sub> as oxidizing agents. *New J Chem.* 12 de marzo de 2018;42(6):3999-4007.
172. Huo P, Zhao P, Shi X, Zhou Z, Liu B. Enhanced photocatalytic performance of electrospun hollow titanium dioxide nanofibers decorated with graphene quantum dots. *J Mater Sci.* 1 de enero de 2021;56(3):2138-49.
173. He D, Li Y, Wang J, Yang Y, An Q. Tunable Nanostructure of TiO<sub>2</sub>/Reduced Graphene Oxide Composite for High Photocatalysis. *Appl Microsc.* 30 de marzo de 2016;46(1):37-44.
174. Wang P, Zhan S, Xia Y, Ma S, Zhou Q, Li Y. The fundamental role and mechanism of reduced graphene oxide in rGO/Pt-TiO<sub>2</sub> nanocomposite for high-performance photocatalytic water splitting. *Appl Catal B Environ.* 15 de junio de 2017;207:335-46.

175. Junqueira GMA, Mendonça JPA, Lima AH, Quirino WG, Sato F. Enhancement of nonlinear optical properties of graphene oxide-based structures: push–pull models. *RSC Adv.* 3 de octubre de 2016;6(97):94437-50.
176. Budyka MF. Semiempirical study on the absorption spectra of the coronene-like molecular models of graphene quantum dots. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.* 15 de enero de 2019;207:1-5.
177. Yeh T-F, Teng C-Y, Chen S-J, Teng H. Nitrogen-Doped Graphene Oxide Quantum Dots as Photocatalysts for Overall Water-Splitting under Visible Light Illumination. *Adv Mater.* 2014;26(20):3297-303.
178. Feng J, Pang B, Chen Y, Ma S, Zhang C, Dong L. Investigation on Tunable Optical Properties and Structures of Graphene Quantum Dots Doped with Sulfur-Containing Groups. *ECS J Solid State Sci Technol.* 1 de enero de 2018;7(11):M180-5.
179. Cakır D, Gülseren O. Ab initio study of neutral (TiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> clusters and their interactions with water and transition metal atoms. *J Phys Condens Matter Inst Phys J.* 1 de agosto de 2012;24(30):305301.
180. Syzgantseva OA, Gonzalez-Navarrete P, Calatayud M, Bromley S, Minot C. Theoretical Investigation of the Hydrogenation of (TiO<sub>2</sub>)<sub>N</sub> Clusters (N = 1–10). *J Phys Chem C.* 18 de agosto de 2011;115(32):15890-9.
181. Rana TH, Kumar P, Solanki AK, Skomski R, Kashyap A. Ab-initio study of free standing TiO<sub>2</sub> clusters: Stability and magnetism. *J Appl Phys.* 11 de abril de 2013;113(17):17B526.
182. Irfan A. Exploring the effect of oligocene elongation on photovoltaic, optoelectronic and charge transfer properties in TPA dyes tethered to the semiconductor surface. *Results Phys.* 1 de junio de 2019;13:102304.
183. Oprea CI, Gîrțu MA. Structure and Electronic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoclusters and Dye–Nanocluster Systems Appropriate to Model Hybrid Photovoltaic or Photocatalytic Applications. *Nanomaterials* [Internet]. 4 de marzo de 2019 [citado 13 de noviembre de 2019];9(3).
184. Bukowski B, Deskins NA. The interactions between TiO<sub>2</sub> and graphene with surface inhomogeneity determined using density functional theory. *Phys Chem Chem Phys.* 5 de noviembre de 2015;17(44):29734-46.
185. Low J, Yu J, Jaroniec M, Wageh S, Al-Ghamdi AA. Heterojunction Photocatalysts. *Adv Mater.* 2017;29(20):1601694.
186. Roy S, Tripathy N, Pradhan D, Sahu PK, Kar JP. Electrical characteristics of dip coated TiO<sub>2</sub> thin films with various withdrawal speeds for resistive switching applications. *Appl Surf Sci.* 15 de agosto de 2018;449:181-5.
187. Ali AA, Hashim AM. Computational Analysis of the Optical and Charge Transport Properties of Ultrasonic Spray Pyrolysis-Grown Zinc Oxide/Graphene Hybrid Structures. *Nanoscale Res Lett.* diciembre de 2016;11(1):246.
188. Garg R, Dutta NK, Roy Choudhury N. Work Function Engineering of Graphene. *Nanomaterials.* 3 de abril de 2014;4(2):267-300.



# ANEXOS

**Anexo A:** Dispositivo mecánico de dip-coating de bajo costo (A) y diagrama de bloques de la rutina para la formación de películas (B).



**Anexo B:** Programa basado en lenguaje Arduino de programación para ejecutar el Dip-coater

```
#include <SoftwareSerial.h>
// Incluimos la librería para poder controlar el servo
#include <Servo.h>
// Declaramos la variable para controlar el servo
Servo servoMotor;
void setup() {
  // Inicializamos el monitor serie para mostrar el resultado
  Serial.begin(9600);
  // Inicializamos el servo para que empiece a trabajar con el
  pin 9
  servoMotor.attach(10);
  // Inicializamos al ángulo 0 el servomotor
  servoMotor.write(180);
  int k=0;
  int n=25; //número de ciclos
  float v1=1 ; //velocidad de salida cm/s
  float v2=1 ; //velocidad de inmersión cm/s
  int t1= (int)(8*1000)/((v1)*180) ;
  int t2= (int) (8*1000)/((v2)*180) ;
  while (k < n) {
    // dos bucles uno para mover en sentido positivo y
    otro en sentido negativo
    // Para el sentido positivo
    for (int i = 180; i > 0; i--)
    {
      // Desplazamos al ángulo correspondiente
      servoMotor.write(i);
      if (i==180)
      {
        delay(40000); //tiempo de descanso en la posición
        minima
      }
      else
      {
        delay(t1); //tiempo de descanso en
      }
    }
    // Para el sentido negativo
    for (int i = 0; i <= 180; i++)
    {
      // Desplazamos al ángulo correspondiente
      servoMotor.write(i);
      if (i==2)
      {
        delay(20000); //tiempo de descanso en la posición
        maxima
      }
      else
      {
        delay(t2);
      }
    }
    k++;
    Serial.println(k);
  }
}
void loop() {
}
```